POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc par procédé laser
Title:

Auteur: Christian Fauteux
Author:

Date: 2008

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Fauteux, C. (2008). Synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc par procédé laser [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8121/
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: https://publications.polymtl.ca/8121/
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Daniel Therriault, & Joseph Pegna
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC PAR PROCÉDÉ LASER

CHRISTIAN FAUTEUX

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE MÉCANIQUE)

MARS 2008

© Christian Fauteux, 2008.

Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-41748-5
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-41748-5

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC PAR PROCÉDÉ LASER

présentée par: FAUTEUX Christian

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. FORTIN Clément, Ph.D., président

M. THERRIAULT Daniel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. PEGNA Joseph, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre

M. BROCHU Mathieu, Ph.D., membre

DÉDICACE

À mes parents, qui m'ont toujours poussé à aller au-delà de mes limites et qui m'ont supporté tout au long de ces longues années à la Poly ...

REMERCIEMENTS

En premier lieu, j'aimerais remercier mes directeurs de recherche, Daniel Therriault et Joseph Pegna, ainsi que le département de génie mécanique, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet de recherche sortant un peu de l'ordinaire, pour m'avoir supporté financièrement, et pour l'encadrement tout au long de mon doctorat. Je remercie aussi le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies, la Fondation de l'École Polytechnique et la Fondation de l'Université de Montréal pour leur aide financière. Je voudrais aussi remercier mes collègues, collaborateurs et complices, Rémi Longtin, Ramkiran Goduguchinta, Julien Bruneaux, Nicolas Lourdel, Melanie Kuhn et Louis Laberge Lebel, pour leur aide et pour avoir rendu l'épreuve plus agréable. Finalement, un gros merci à ma fidèle conjointe Valérie Bernier, qui m'a accompagné durant la presque totalité de mes études universitaires, a su tolérer mes horaires de travail inhabituels, et m'a offert le réconfort dont j'avais besoin dans les moments difficiles.

RÉSUMÉ

Les nanotechnologies et la nanoscience constituent certainement le domaine de recherche ayant connu le plus grand essor au cours des dix dernières années. Des méthodes de fabrication sont maintenant capables de réaliser la synthèse déterministe de nanostructures aux propriétés radicalement différentes de leurs formes macroscopiques, ouvrant la porte à des dispositifs jusqu'alors impossibles. Malgré tout, peu de techniques de nanofabrication possèdent les caractéristiques qui permettront de fabriquer ces nouveaux produits de façon efficace, car elles sont soit trop lentes, soit trop coûteuses et complexes.

L'objectif principal de cette thèse était de développer une nouvelle technique de fabrication permettant de synthétiser localement des nanostructures sur une surface pour leur éventuelle intégration à un nanodispositif. En vue de son utilisation pour des applications commerciales, le procédé devra aussi être sélectif, reproductible, polyvalent, simple, rapide et peu coûteux. De plus, le procédé de fabrication devra avoir un impact environnemental minimal pour le développement durable. Pour répondre à ce cahier des charges, un procédé laser combinant des caractéristiques de le dépôt chimique en phase liquide induite par laser (DCPLL) et des procédés sol-gel est proposé. Le procédé est très simple et consiste en trois étapes. Tout d'abord, une solution de composé précurseur est préparée. Puis, une goutte de solution d'un volume prédéterminé est déposée sur un substrat à l'aide d'une micropipette. La

goutte est ensuite irradiée par un laser émettant dans l'infrarouge afin d'accomplir la synthèse rapide de nanostructures.

Afin de démontrer la faisabilité du concept pour la synthèse de nanostructures, ce nouveau procédé a été utilisé pour la synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnO est devenu un des nanomatériaux les plus étudié des cinq dernières années car il présente des propriétés très intéressantes pour des applications optoélectroniques et de détection en milieu gazeux, tout en étant synthétisable selon plusieurs morphologies nanométriques. À l'aide du procédé laser, le dépôt de recouvrements de plusieurs millimètres carrés de nanostructures diverses (nanotiges, nanofils, couches poreuses de nanoparticules) a été réalisée. Notamment, des nanotiges à sections hexagonales d'une largeur moyenne de 300 nm et d'une longueur de deux micromètres aux surfaces presque atomiquement plates ainsi que des nanofils d'environ 50 nm de diamètre aux longueurs pouvant dépasser quatre micromètres ont été synthétisées. Le dépôt de nanostructures de ZnO est innovateur pour les procédés laser, car seule le dépôt chimique en phase vapeur induite par laser (DCPVL) et le dépôt par laser pulsé (DLP) avait été utilisés pour produire du ZnO, et ce, uniquement sous la forme de couches minces et de nanoparticules.

Un des objectifs secondaires de cette thèse était d'améliorer les propriétés des dépôts en vue d'une des applications cibles du ZnO, les dispositifs photoluminescents. Pour ce faire, une étude paramétrique a été réalisée au cours de laquelle l'influence des paramètres laser (durée de l'irradiation, intensité) et des paramètres de la solution

(précurseur, additifs, concentration) sur la morphologie et la cristallinité a été étudiée. La microscopie électronique par balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) ont permis de déterminer qu'une augmentation de l'intensité laser et du temps d'irradiation augmentait la taille des nanostructures et la cristallinité des dépôts. La microscopie électronique en transmission (MET) a montré que les nanotiges croissaient selon l'axe *c* du réseau cristallin, à la pointe de cristaux de ZnO orientés aléatoirement formant une couche de base sur le substrat. En outre, l'augmentation de la concentration en composé précurseur occasionne un accroissement de l'épaisseur de la couche de base et l'introduction d'additifs tels que l'eau dans la solution favorise la croissance de nanotiges plus longues et mieux alignées verticalement. La spectroscopie Raman et de photoluminescence (PL) ont aussi montré que les nanostructures étaient de haute qualité et présentaient peu de défauts cristallins. Les études de spectroscopie PL ont notamment démontré que les dépôts nanostructurés de ZnO produits par le procédé laser sont de bons candidats pour les applications d'émission dans l'ultraviolet avec la présence d'un unique pic d'émission à 390 nm. La caractérisation généralisée des échantillons a aussi permis l'élaboration d'un modèle de croissance pour les nanostructures de ZnO, inspiré des modèles de germination et de croissance utilisés en synthèse chimique en milieu liquide.

L'innovation principale rapportée par cette thèse est donc le développement d'une technique permettant la synthèse de nanostructures de ZnO de haute qualité en quelques secondes alors que les techniques traditionnelles de synthèse chimique ont

besoin de plusieurs heures pour arriver aux mêmes résultats. Suite à des améliorations apportées à la sélectivité et à la reproductibilité, cette technique très prometteuse pourra être perfectionnée dans le but de produire efficacement des nanodispositifs tels que des diodes électroluminescentes ou des nanolasers émettant dans l'UV.

ABSTRACT

Nanotechnology and nanoscience have certainly been one of the most popular fields of research in the last decade. Manufacturing processes are now able to carry out the deterministic synthesis of nanostructures with properties radically different from their macroscopic forms, enabling the realization of previously unthinkable devices. Despite these advances, few nanofabrication techniques feature the required characteristics for the commercial manufacturing of these new products in an effective fashion since they are either too slow, or too expensive and complex.

The main objective of this thesis was to develop a new manufacturing technique allowing the local synthesis of nanostructures on a surface for their eventual integration into nanodevices. The desired process has to be selective, reproducible, versatile, simple, fast and inexpensive for potential industrial utilization. Moreover, the manufacturing process must have a minimal environmental impact for sustainable development. To implement the required specifications, a laser process combining the characteristics of laser-induced chemical liquid deposition (LCLD) and of sol-gel synthesis was proposed. The technique is very simple and consists of three steps. A precursor solution is first prepared. Next, a droplet of a controlled volume is transferred on a substrate by means of a micropipette. The droplet is then irradiated using a laser emitting in the infrared to induce the fast synthesis of nanostructures.

In order to prove the feasibility of the manufacturing concept for the synthesis of nanostructures, the new process was used for the synthesis of zinc oxide (ZnO) nanostructures. ZnO has become one of most studied nanomaterials in the five last years as it presents very interesting properties for optoelectronics and sensing applications, while being synthesizable in a plethora of nanoscale morphologies. Using laser processing, the deposition of coatings of several square millimetres of various nanostructures (nanorods, nanowires, porous films of nanoparticles) was carried out. In particular, nanorods with an average width of 300 nm and a length of two micrometers with hexagonal cross-sections and almost atomically flat surfaces were synthesized. Nanowires with diameters of approximately 50 nm and lengths exceeding four micrometers were also grown. This constituted an innovation among the laser processing techniques, as only laser-induced chemical vapour deposition (LCVD) and pulsed laser deposition (PLD) had been used to produce ZnO, and just in the form of thin films and nanoparticles.

One of the secondary objectives of this thesis was to improve the properties of the deposits for one of the target applications of ZnO, photoluminescent devices. For this reason, a parametric study was carried out during which the influence of the laser-related parameters (irradiation time, intensity) and of the solution-related parameters (precursor, additives, concentration) on morphology and crystallinity was studied. The use of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) showed that an increase in laser intensity and irradiation time increased nanostructure length and

crystallite size. Transmission electron microscopy (TEM) demonstrated that the nanorods grew along the *c* axis of the crystal lattice, at the apex of randomly oriented ZnO crystals forming a seed layer on the substrate. Additionally, an increase in precursor concentration was found to increase the thickness of this seed layer and the introduction of additives in the solution had the effect of promoting the vertically aligned growth of nanorods. Raman and photoluminescence (PL) spectroscopy also showed that the deposits were of high quality with few crystalline defects. In particular, the PL spectroscopy results gave evidence that the ZnO nanostructured deposits produced by the laser process were good for ultraviolet emission applications with the presence of an intense peak at 390 nm. The extensive characterization of the samples also allowed the development of a qualitative growth model for the laser-grown ZnO nanostructures inspired by the growth and nucleation models used for conventional chemical synthesis in a liquid medium.

The principal innovation reported by this thesis is thus the development of a new technique allowing the synthesis of high quality ZnO nanostructures in a few seconds whereas the traditional techniques of chemical synthesis need several hours. Once the reproducibility and selectivity problems are resolved, this very promising technique could easily be upgraded for the production of nanodevices such as UV nanolasers or light emitting diodes.

TABLE DES MATIERES

DÉDICACE IV

REMERCIEMENTS V

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT X

TABLE DES MATIERES XIII

LISTE DES FIGURES XIX

LISTE DES TABLEAUX XXIII

INTRODUCTION 1

i. Mise en contexte 1

ii. Problématique 8

iii. Objectifs principaux 10

iv. Objectifs spécifiques 10

v. Structure de la thèse 11

CHAPITRE 1 : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE 13

1.1 L'oxyde de zinc 13

1.1.1 Structure cristalline 14

1.1.2 Propriétés 16

1.1.3 Formes 19

1.1.4 Méthodes de synthèse 21

1.1.5 Applications 26

1.2 Les procédés laser 27

1.2.1 Notions de base 31

1.2.2 Dépôt de matériaux par chimie induite par laser 37

1.2.3 Dépôt chimique en phase liquide induit par laser 46

1.3 Croissance de ZnO à partir d'une solution 53

1.3.1 Cristallisation selon les modèles classiques 53

1.3.2 Mécanisme de croissance des nanostructures de ZnO 59

1.3.3 Procédés de synthèse en milieu liquide 65

1.3.4 Formation de ZnO en utilisant l'acétate de Zinc 75

1.3.5 Formation de ZnO en utilisant l'acétylacétonate de Zinc 78

1.4 Techniques de caractérisation 79

1.4.1 Diffraction de rayons X 80

1.4.2 Microscopie électronique 82

1.4.1.1 Balayage 82

1.4.1.2 Transmission 83

1.4.3 Spectroscopie 84

1.4.3.1 Raman 84

1.4.3.2 Photoluminescence 86

1.4.3.3 Rayons X 87

CHAPITRE 2: DÉMARCHE, ORGANISATION GÉNÉRALE ET COHÉRENCE DES ARTICLES ... 89

2.1 Démarche scientifique et organisation de la recherche 89

2.2 Présentation des articles et cohérence avec les objectifs 92

2.2.1 Article 1: Fast synthesis of ZnO nanostructures by laser-induced decomposition of zinc 92

2.2.2 Article 2: Influence of solution parameters for the fast growth of ZnO nanostructures by laser-induced chemical liquid deposition 94

2.3 Contribution personnelle aux articles 95

2.4 Statut des articles 96

CHAPITRE 3: ASPECTS METHODOLOGIQUES 97

3.1 Choix du procédé 97

3.2 Choix du laser 98

3.3 Choix du substrat 99

3.4 Choix des composantes de la solution 100

3.5 Montage expérimental 101

CHAPITRE 4: FAST SYNTHESIS OF ZNO NANOSTRUCTURES BY LASER-INDUCED DECOMPOSITION OF ZINC ACETYLACETONATE 107

4.1 Abstract 107

4.2 Introduction 108

4.3 Experimental Methods 110

4.3.1 Solution preparation 110

4.3.2 Laser decomposition 111

4.3.3 Characterization 112

4.4 Results and Discussion 113

4.4.1 Precursor selection and chemistry 113

4.4.2 Laser-induced decomposition process 114

4.4.3 General morphology of deposits 117

4.4.4 Influence of laser parameters on morphology and microstructure 120

4.4.4.1 Laser power 120

4.4.4.2 Irradiation time 122

4.4.4.3 XRD analysis 125

4.4.4.4 Raman spectroscopy analysis 128

4.5 Crystal Growth 131

4.6 Improving selectivity and reproducibility 136

4.7 Conclusion 137

4.8 References 139

CHAPITRE 5: ARTICLE 2: INFLUENCE OF SOLUTION PARAMETERS FOR THE FAST GROWTH OF ZNO NANOSTRUCTURES BY LASER-INDUCED CHEMICAL LIQUID DEPOSITION 144

5.1 Abstract 144

5.2 Introduction 145

5.3 Experimental 146

5.4 Results and discussion 149

5.4.1 General observations 149

5.4.2 Decomposition of ZAD in Methanol 150

5.4.3 Effect of additives 153

5.4.4 Effect of precursor concentration 157

5.4.5 Effect of droplet geometry 162

5.5 Conclusion 168

5.6 References 168

CHAPITRE 6 : RÉSULTATS COMPLEMENTAIRES 170

6.1 Nanostructures particulières 173

6.2 Influence de la combustion du solvant 175

6.3 Influence du nombre de gouttes de solution et de tirs laser 176

6.4 Formation de motifs 178

6.5 Composés intermédiaires 179

6.6 Couche de base 181

6.8 Mécanisme de croissance des nanotiges 183

CHAPITRE 7: DISCUSSION GÉNÉRALE 186

7.1. Évaluation du procédé 186

7.2. Améliorations suggérées 190

7.3. Expériences futures 192

CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 194

RÉFÉRENCES 199

ANNEXE 1 : DETAILS EXPERIMENTAUX 224

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: A) Maille élémentaire du ZnO, B) Plans cristallins d'importance 15

Figure 1.2: Géométrie d'un faisceau laser focalisé 34

Figure 1.3: Convection dans un liquide chauffé par un faisceau laser 49

Figure 1.4: A) Unités de croissance, B) Habitus cristallin 61

Figure 1.5: Modes de vibration du ZnO (groupe d'espace P63mc) 85

Figure 1.6: Structure de bande du ZnO et mécanismes d'émission PL 86

Figure 3.1: Montage expérimental pour le procédé de DCPLL avec gouttes de solution102

Figure 3.2: Programme de contrôle du laser 103

Figure 3.3: Porte-échantillon lors du dépôt de la goutte de solution 104

Figure 3.4: A) avant irradiation, B) après irradiation 105

Figure 4.1: Schematic depiction of the synthesis process. (A) Laser-induced decomposition of precursor solution. (B) Detail of the reaction zone with the different nanostructures obtained 111

Figure 4.2: (A) low-magnification view of deposit grown at 20 W, 2 s; (B) nanoparticle film; (C) nanowires; and (D) nanorods grown at the same parameters. 117

Figure 4.3: Influence of laser power on deposit morphology at a constant irradiation time of 10 s: (A) 5 W, 40 W/cm^2; (B) 10 W, 80 W/cm^2; (C) 15 W, 119 W/cm^2; (D) 20 W, 159 W/cm^2. 120

Figure 4.4: SEM images of nanorods with different laser irradiation parameters: (A) 20 W, 2 s; (B) 20 W, 5 s. 122

Figure 4.5: SEM images of nanowires and nanonails grown with different laser irradiation parameters: (A and B) 20 W, 5 s; (C and D) 20 W, 2 s.....124

Figure 4.6: (A) XRD patterns of the ZnO films produced at different laser powers for a constant irradiation time of 10 s; (B) XRD patterns of the ZnO films produced at different irradiation times for a constant power of 20 W. 126

Figure 4.7: Raman spectra of: (A) ZnO commercial powder; (B) ZnO nanorods (20 W, 5 s); and (C) ZnO nanoparticles (20 W, 2 s).....129

Figure 4.8: TEM images and SAED patterns of nanorods: (A) 20 W, 5 s; and (B) 30 W, 10 s. 131

Figure 4.9: TEM images and SAED patterns of ZnO nanoparticles and assemblies produced with different laser irradiation parameters: (A) 15 W, 10 s; and (B–D) 20 W, 2 s. 135

Figure 5.1: A) Low mag. SEM image of the deposit (sample 1). X indicates the centre of the laser beam, B) Proto-rods found 1 mm from the centre, C) Nanorods found 1.5 mm from the centre, D) Nanorods found outside the main deposition ring. 152

Figure 5.2: Effect of MEA and water: A) Nanorods grown without MEA (sample 1), B) Nanorods grown with MEA (sample 2), C) Nanoneedles grown with H_2O (sample 3), D) Nanorods grown with H_2O (sample 4). 154

Figure 5.3: Effect of ZAD concentration A) Low concentration with MEA (Sample 5), B) High concentration with MEA (Sample 6), C) Low concentration with H_2O and MEA (Sample 7), D) High concentration with H_2O and MEA (Sample 8). 157

Figure 5.4: TEM images and SAED patterns of A) Nanorods grown at high ZAD concentration with MEA (sample 6), B) High magnification view of A (Sample 6), C) Seed layer and nanowires at high ZAD and water concentration with MEA (sample 8), D) Attachment of nanowires on seed layer (sample 8). 159

Figure 5.5: Effect of MeOH combustion: A) Sparse nanorod growth without combustion (2 µL of solution, sample 9), B) Nanoballs and nanoparticles with combustion (6 µL of solution, sample 10) 162

Figure 5.6: A) XRD pattern of sample 9 (without combustion, sparse nanorod growth) and 10 (with combustion, nanoballs and nanoparticles), B) PL spectra of sample 9 and 10.....165

Figure 5.7: Raman spectrum of sample 11: (1) centre of growth region (Nanoballs) (2) exterior of growth region (nanoparticles) (3) outside of growth region.....166

Figure 6.1: Structures aux morphologies particulières. A) Nano-oursin et B) nanochampignons produits avec du $Zn(AcAc)_2$, C) Microsphères et D) Nanosphères produites avec du ZAD 174

Figure 6.2: Différences de morphologie en cas de combustion du méthanol pour des solutions de ZAD. A) avec combustion, B) sans combustion. 176

Figure 6.3 : Influence de dépôts successifs avec des solutions de ZAD et de MEA dans du MeOH. A) 3 µL de solution et 1 tir laser, B) 3 fois 3 µL de solution et 1 tir laser, C) 3 µL de solution et 3 tirs laser, D) 11 fois 3 µL de solution et 11 tirs laser. 177

Figure 6.4 : Motifs oscillatoires produits avec des solutions de ZAD et de MEA dans du MeOH. A) bidirectionnels, B) dendritiques, C) radiaux, D) détail du motif radial. 179

Figure 6.5 : Cristaux tétraédriques formés lorsque des solutions de ZAD sont utilisées. A) Zone de formation en périphérie sur échantillon 74, B) centre de la bande de cristaux, C) début de la bande de formation, D) présence sur échantillon 40. 180

Figure 6.6 : Image MET de la couche de base d'échantillons produits avec du ZAD. A) vue à faible grossissement, B) détail d'une région plus mince, C) couche de base dense, D) couche de base poreuse. 182

Figure 6.7 : Cristaux à forme triangulaire sur échantillons produits avec du $Zn(AcAc)_2$. A) sur filament, B) sur couche de base 183

Figure 6.8 : Attachement orienté de nanotiges produites avec du ZAD. A) coalescence par formation d'un « pont de frittage », B) détail de la zone d'attachement, C) agrégation directe de deux nanotiges, D) motif de diffraction des deux nanotiges. 184

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Méthodes physiques de production de ZnO 23

Tableau 1.2: Méthodes chimiques de production de ZnO 23

Tableau 1.3 : Lasers commerciaux les plus utilisés en procédés laser 29

Tableau 1.4 : Expériences de DCPLL photochimiques ou photoélectrochimiques 50

Tableau 1.5 : Expériences de DCPLL photothermiques 51

Tableau 1.6 : Synthèse chimique de nanostructures de ZnO en solution 68

Tableau 1.7 : principaux plans cristallins du ZnO et leur intensité de diffraction 81

Tableau 5.1: Experimental parameters 148

INTRODUCTION

I. MISE EN CONTEXTE

"The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of manoeuvring things atom by atom. ...it is interesting that it would be, in principle, possible (I think) for a physicist to synthesize any chemical substance that the chemist writes down. Give the orders, and the physicist synthesizes it. How? Put the atoms where the chemist says, and so you make the substance."

--Richard Feynman, 1959

En 1959, dans son texte historique intitulé « There's plenty of room at the bottom » [1], Richard Feynman, prix Nobel de physique, fut le premier à aborder la question de la manipulation et du contrôle de la matière à petite échelle. Il imaginait que si l'on considère qu'un bit d'informations prend environ 100 atomes pour être stocké, toute la littérature mondiale de son époque pourrait être enregistrée dans un cube de 100 micromètres d'arête. Sans compter que, si l'on pouvait fabriquer des machines aux dimensions moléculaires, celles-ci seraient beaucoup plus résistantes que les machines macroscopiques. Il trouvait aussi que les ordinateurs étaient immenses et qu'ils deviendraient vraiment très utiles si l'on pouvait réduire la taille des circuits à quelques centaines de nanomètres, que si l'on pouvait avaler le chirurgien, les opérations seraient plus faciles.

Feynman s'était aussi demandé ce qu'il serait possible de faire si l'on pouvait ordonner les atomes eux-mêmes d'une façon précise. Un physicien pourrait synthétiser n'importe qu'elle substance qu'un chimiste dessine sur papier en plaçant les atomes là où le chimiste lui dit des placer. Bref, selon la conception de Feynman, aucune loi physique connue n'éliminait la possibilité pour l'Homme de manipuler la matière atome par atome. Il prévoyait cependant que ce ne serait pas facile, car nombre de problèmes intéressants apparaîtraient en diminuant la taille, comme les forces de Van der Waals qui feraient coller les composantes entre eux et l'huile lubrifiante qui deviendrait inefficace.

Depuis l'invention du microscope à effet tunnel à balayage (MTB) en 1981, une porte s'est ouverte sur le monde atomique et moléculaire et de plus en plus de chercheurs se penchent sur ses possibilités. On appelle le domaine dans lequel ils travaillent nanoscience, c'est-à-dire la convergence de la physique, de la chimie et de la science des matériaux pour manipuler et caractériser la matière à l'échelle nanométrique. C'est l'avancement de la nanoscience qui permet de développer les nanotechnologies.

La définition même de ce qu'on peut appeler nanotechnologie ou nanométrique est loin d'être évidente. Si on prend le mot dans sa signification la plus simple, la nanotechnologie serait n'importe quelle technique faisant intervenir une quantité de l'ordre de nanomètre. Cette définition est trop vague, car on pourrait considérer que tout dispositif impliquant des électrons ou des rayons X, dont la

longueur d'onde est inférieure à un nanomètre, est du domaine nanotechnologique. Selon le texte de base du « US Nanotechnology initiative » du gouvernement américain, on pourrait considérer tous les objets ou techniques impliquant au moins une dimension inférieure à 100 nm comme étant reliés à la nanotechnologie. Cette limite supérieure est arbitraire et inutile, car elle n'a aucun impact technique ou scientifique. En effet, il ne se passe rien de particulier quand on passe de 100 à 99 nm pour la grande majorité des phénomènes observables. En pratique, on pourrait considérer qu'un objet est du domaine nanométrique si on ne peut pas l'observer au microscope optique et s'il est plus grand qu'un atome.

L'étude de la science et de la technologie des matériaux nanostructurés est devenue un domaine de recherche interdisciplinaire incontournable dans les 10 dernières années. Des amas atomiques « nanoclusters », en passant par les nanotubes, les couches atomiques, les structures filamentaires jusqu'aux points quantiques, la synthèse et le développement de nouveaux types de nanomatériaux ont pris un essor considérable. Ces matériaux sont différents des matériaux traditionnels, car leurs dimensions réduites leur confèrent des propriétés nouvelles. En effet, la physique et la chimie de tels matériaux diffèrent notamment de leurs analogues macroscopiques. Ce sont ces propriétés supérieures et parfois inédites qui motivent l'explosion de la recherche institutionnelle et privée dans le domaine des nanomatériaux.

Il ne faut cependant pas croire que tout est nouveau dans ce domaine. En effet, la science des colloïdes s'illustre depuis plus d'un siècle à la production de

nanoparticules par précipitation en solution et, en métallurgie, on sait depuis longtemps que la réduction de la taille des grains d'un matériau lui donne des propriétés mécaniques supérieures (loi de Hall-Petch). Ce sont les améliorations au niveau de la résolution et de la sensibilité des moyens de caractérisation depuis les années 80 (« atomic force microscope » ou AFM, « high resolution transmission microscope » ou HRTEM) et des différentes méthodes de synthèse (procédés laser, plasma, vide poussé) qui ont rendu cohérent ce domaine de recherche autrefois fragmenté et cloisonné.

En ce début du 21e siècle, l'utilisation réelle des nanomatériaux dans les biens de consommation reste limitée, mais est en croissance constante. D'après le projet d'inventaire des produits nanotechnologiques, il existait 580 produits « nanos » en octobre 2007, une augmentation de 175 % depuis mars 2006 [2]. Parmi ces produits, la majorité est dans la catégorie « santé et forme physique ». Les nanomatériaux les plus utilisés restent donc les nanoparticules (argent, oxydes de titane, de zinc et de cérium) dans des applications telles que les cosmétiques, les crèmes solaires, les vêtements, les peintures, l'emballage alimentaire, les produits nettoyants et les catalyseurs.

Richard Jones, auteur du livre *Soft Machines : Nanotechnology and life* [3], considère qu'il y a trois phases de développement de la nanotechnologie. La première phase, la nanotechnologie incrémentale, implique l'amélioration des matériaux actuels par un certain contrôle au niveau nanométrique. Les nouveaux produits sont supérieurs aux anciens, mais ne constituent pas des avancées marquées par rapport

aux anciens produits, qui étaient déjà eux-mêmes basés sur la nanotechnologie même s'ils n'étaient pas vendus comme tel. On pourrait mettre dans cette catégorie les nouveaux cosmétiques à « nanoémulsions », les nanocomposites polymériques à base de nanoargile et les recouvrements de surfaces par couches minces.

La deuxième phase, la nanotechnologie évolutionnaire, implique la mise à l'échelle nanométrique des technologies actuelles. On parle ici de nanodispositifs fonctionnels et non de la simple utilisation de matériaux nanostructurés. Les détecteurs à base de nanostructures, les nanolasers ainsi que les points et puits quantiques à base de nanostructures semi-conductrices, font partie de la deuxième phase.

Finalement, la troisième phase, la nanotechnologie radicale, implique l'utilisation de nanomachines sophistiquées travaillant à l'échelle nanométrique. La nature a déjà créé ce type de machine en grand nombre dans le monde biologique au niveau cellulaire (ribosomes). L'idée des nanomachines fabriquant atome par atome fut énoncée clairement pour la première fois par K. Eric Drexler, qui fut en quelque sorte le « prophète » des nanotechnologies, dans son fameux livre *Engines of creation* [4]:

"Nanotechnology is the principle of atom manipulation atom by atom, through control of the structure of matter at the molecular level. It entails the ability to build molecular systems with atom-by-atom precision, yielding a variety of

nanomachines. These capabilities are sometimes referred to as molecular manufacturing."

L'approche de Drexler à la nanotechnologie radicale, la fabrication moléculaire, n'est probablement pas la seule. Plusieurs chercheurs pensent que la bionanotechnologie, c'est-à-dire l'assemblage de biomachines dans un contexte artificiel, est la voie à suivre.

On pourrait considérer que la nanotechnologie a aujourd'hui dépassé la première phase, mais que la deuxième n'est pas tout à fait atteinte. On est encore loin de l'utilisation réelle de nanomachines autoréplicatives et d'assembleurs comme envisagé par Drexler. Pourquoi? Les raisons sont multiples, mais les deux principales sont que des défis scientifiques inattendus et difficilement surmontables sont apparus en réduisant la taille de composantes et surtout que les procédés de fabrication et d'assemblage ne suivent pas les désirs des futurologues.

L'approche initiale à la nanofabrication fut d'utiliser les techniques dites « top-down », c'est-à-dire d'utiliser des techniques permettant de graver dans la matière afin d'en faire des structures plus petites. On trouve dans la catégorie « top-down » les techniques conventionnelles de microfabrication utilisées dans la fabrication de composantes microélectroniques (photolithographie, gravure chimique ou physique). L'idée était de diminuer l'échelle des systèmes microélectromécaniques (MEMS) pour obtenir des systèmes nanoélectromécaniques (NEMS). Ces techniques ont un certain succès, mais sont dispendieuses et difficiles à mettre en œuvre.

Par la suite, des techniques dites « bottom-up » furent utilisées. Ces techniques permettent la synthèse de nanostructures molécule par molécule selon un arrangement précis, habituellement par autoassemblage. On se sert des chemins prévus par la nature pour assembler des structures en minimisant l'énergie libre, mais on guide quand même la croissance un peu en choisissant minutieusement les éléments du système de départ. Initialement, la fabrication « bottom-up » se faisait par le déplacement manuel d'atomes ou de molécules individuelles par STM ou AFM. Évidemment, ce type de technique n'est pas très envisageable si on veut fabriquer de nombreux dispositifs.

Parmi les techniques « bottom-up » les plus utilisées aujourd'hui, on trouve la croissance épitaxique en phase vapeur et la synthèse chimique en solution. La croissance en phase vapeur est très efficace, mais implique l'utilisation de hautes températures et son rendement est faible. La synthèse chimique en solution permet de synthétiser un grand nombre de molécules et de nanostructures différentes. Malheureusement, il est difficile de contrôler vraiment ce qui se passe lorsque l'on fait réagir des éléments en solution, car les molécules que l'on va synthétiser vont s'autoassembler. On ne peut mettre en jeux des molécules hautement réactives, ce que l'on voudrait faire pour économiser de l'énergie, sans risquer qu'elles se lient avec les mauvaises molécules et que l'on n'obtienne pas le produit final voulu. De plus, les techniques de chimie en solution sont habituellement très lentes, ce qui diminue beaucoup leur rendement. Finalement, plusieurs aspects inconnus restent à éclaircir

dans le domaine des procédés de synthèse chimique et de la conception des molécules que l'on peut synthétiser.

II. PROBLÉMATIQUE

Nous sommes maintenant arrivés à un point où il est relativement facile de produire des nanostructures de plusieurs matériaux et morphologies différentes. On est encore loin des réalisations anticipées pour la seconde phase de la nanotechnologie telles que l'électronique moléculaire fonctionnelle, les matériaux nanocomposites plus résistants que l'acier et plus légers que l'aluminium, les écrans de télévision en nanotubes de carbone et les nanorobots. La difficulté reste de produire des nanostructures ayant exactement les propriétés voulues, et ce, à l'endroit voulu pour qu'elles puissent être intégrées à un dispositif fonctionnel. La plupart des procédés de fabrication utilisés actuellement sont des adaptations de procédés de microfabrication. Pour réaliser les attentes de la deuxième phase de la nanotechnologie, une nouvelle approche est nécessaire. Le procédé de nanofabrication idéal possèderait les caractéristiques suivantes :

- Sélectif : le procédé doit permettre un contrôle sur la morphologie et la composition des nanostructures produites;
- Reproductible : le procédé doit donner des résultats reproductibles afin d'être intégré dans une chaîne de production;
- Polyvalent : le procédé peut être utilisé pour produire plusieurs types de nanostructures de plusieurs matériaux;

- Local : le procédé doit permettre de synthétiser des nanostructures à l'endroit où elles seront utilisées;
- Simple et rapide : le procédé doit comporter le moins d'étapes possible et les accomplir en un temps limité;
- Peu coûteux : le procédé ne doit pas nécessiter l'achat d'équipements coûteux (systèmes à vide) ;
- Doux : le procédé doit utiliser des produits le moins toxiques et dangereux possible et fonctionner à des températures relativement basses.

Ce travail de doctorat se propose de mener au développement d'un nouveau procédé qui va comporter le plus de caractéristiques possible du procédé de nanofabrication idéal. Pour ce faire, l'approche préconisée sera à la base la synthèse chimique en solution, car c'est une technique peu coûteuse, polyvalente et facile à mettre en œuvre avec des équipements simples. Toutefois, pour pallier les problèmes de sélectivité et de manque de contrôle de la synthèse chimique en solution, un laser sera utilisé pour induire les réactions chimiques. En effet, la thermochimie induite par laser est reconnue pour sa sélectivité au niveau chimique. En outre, les procédés laser permettent la synthèse localisée, et ce, à des taux de croissance plus élevés que les procédés traditionnels.

L'oxyde de zinc (ZnO) est choisi comme sujet d'étude, car c'est un des matériaux le plus en vue dans le domaine des nanotechnologies. Effectivement, le ZnO suscite beaucoup d'intérêt, car il peut être produit sous plusieurs formes différentes

(nanoparticules, microtubes, couches minces) et possède des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles le destinant à des applications aussi diverses que les capteurs en milieu gazeux et les lasers ultraviolets en passant par les panneaux solaires. Il a aussi une forte propension à croître de façon monocristalline par épitaxie ou autoassemblage, ce qui facilite beaucoup la synthèse dirigée.

III. OBJECTIFS PRINCIPAUX

Pour répondre à la problématique, les objectifs principaux de cette thèse de doctorat sont les suivants : premièrement, il faudra développer un procédé pouvant éventuellement posséder les caractéristiques du procédé de nanofabrication idéal. Deuxièmement, il faudra démontrer la faisabilité du procédé pour la synthèse de nanostructures de ZnO. Troisièmement, il faudra caractériser les nanostructures produites afin de comprendre comment le procédé fonctionne et de le paramétrer.

IV. OBJECTIFS SPÉCIFIQUES

Afin d'atteindre les objectifs principaux, la méthodologie suivante est proposée. Premièrement, il faut déterminer l'influence des paramètres laser (puissance laser et temps d'exposition) sur les nanostructures de ZnO. Deuxièmement, l'influence de la composition des solutions (concentration et nature des précurseurs, solvants et additifs) sur les nanostructures de ZnO doit être déterminée. Troisièmement, le mécanisme de croissance des nanostructures de ZnO doit être élucidé. L'atteinte de ces trois objectifs spécifiques permettra de démontrer la sélectivité du procédé. Quatrièmement, il faudra obtenir des résultats prouvant qu'il est possible de se servir

des nanostructures de ZnO ainsi déposées pour une application. Ainsi, l'utilité du travail de développement et du procédé lui-même sera démontrée.

V. STRUCTURE DE LA THÈSE

L'état de l'art sur les trois sujets principaux de la thèse, c'est-à-dire l'oxyde de zinc, les procédés laser et la synthèse chimique en solution est présenté dans le chapitre 1 qui s'intitule revue critique de la littérature. Ces trois sections sont suivies d'une section expliquant brièvement les techniques de caractérisation des matériaux utilisées lors de la thèse.

La démarche scientifique utilisée au cours de l'expérimentation ainsi que les articles et leur lien avec les objectifs de la thèse sont présentés dans le cadre du chapitre 2. Les choix d'équipement ayant été faits et les différentes composantes du montage expérimental utilisé sont expliqués dans le chapitre 3, aspects méthodologiques. Les deux articles de la thèse, soit les résultats du travail expérimental et leur analyse, constituent les chapitres 4 et 5.

De nombreux résultats n'ont pas été publiés dans les deux articles; ils sont brièvement abordés dans le cadre du chapitre 6, résultats complémentaires. Dans le chapitre 7, discussion générale, les résultats obtenus sont comparés avec la littérature scientifique afin de montrer les forces et les faiblesses du procédé développé, des suggestions pour améliorer le montage expérimental sont apportées, et des expériences qui seraient intéressantes à faire pour faire progresser le projet plus loin

sont énoncées. Finalement, le chapitre 8, viendra conclure la thèse avec un retour sur les objectifs et les contributions de la thèse à l'avancement de la science.

CHAPITRE 1 : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 L'OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé depuis longtemps dans des applications de tous les jours : comme pigment dans les peintures blanches et dans les produits cosmétiques (blanc de chine), dans les crèmes solaires, dans les onguents antibactériens et contre les irritations, dans les produits contre le rhume et comme supplément alimentaire. En 2004, plus de 1,000,000 de tonnes de ZnO furent utilisées dans le monde dans des domaines aussi divers que l'agriculture et la fabrication de pneus [5]. Le ZnO est aussi un matériau semi-conducteur et est utilisé dans des applications électroniques telles que les transducteurs piézoélectriques, les varistors et les électrodes transparentes. L'intérêt pour le ZnO dans le milieu de la recherche a connu des hauts et des bas depuis les années 30 [6] mais ce n'est que récemment, grâce à des percées technologiques dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation des matériaux que son étude est devenue très populaire. En effet, les monocristaux de ZnO sont très prometteurs pour des applications optoélectroniques dans le bleu et l'UV ainsi que dans le domaine de l'électronique transparente et des senseurs en milieu gazeux. C'est la facilité avec laquelle des nanostructures de ZnO peuvent être produites à basse température sur des substrats peu dispendieux qui font son intérêt principal [7].

1.1.1 Structure cristalline

Le ZnO sous ses différentes formes (couches minces, « bulk », nanostructures) est un matériau très polyvalent possédant de nombreuses propriétés uniques. On trouve habituellement le ZnO sous forme cristalline. La phase cristalline du ZnO la plus commune et la plus stable à la température ambiante se nomme wurtzite. La wurtzite est un réseau hexagonal appartenant au groupe d'espace P63mc et est caractérisée par deux sous-réseaux interconnectés de zinc et d'oxygène. Chaque ion Zn^{2+} est entouré par un tétraèdre d'ions O^{2-} et vice-versa. En d'autres termes, le cristal de ZnO wurtzite est composé d'un enchaînement AbaB de plans d'O^{2-} et de Zn^{2+} empilés selon l'axe *c* de la maille (voir figure 1.1A). Les paramètres de maille du ZnO wurtzite sont a = 3.2495 Å, b = 3.2495 Å et c = 5.2069 Å et sa densité est de 5,605 g cm^{-3} [8,9]. Le ZnO peut aussi se cristalliser sous deux autres phases, les phases cubiques zincblende et sel de mine (NaCl), mais celles-ci sont moins stables que la wurtzite et nécessitent des conditions spéciales de cristallisation [10]. Les propos de cette thèse concerneront essentiellement la phase wurtzite monocristalline du ZnO.

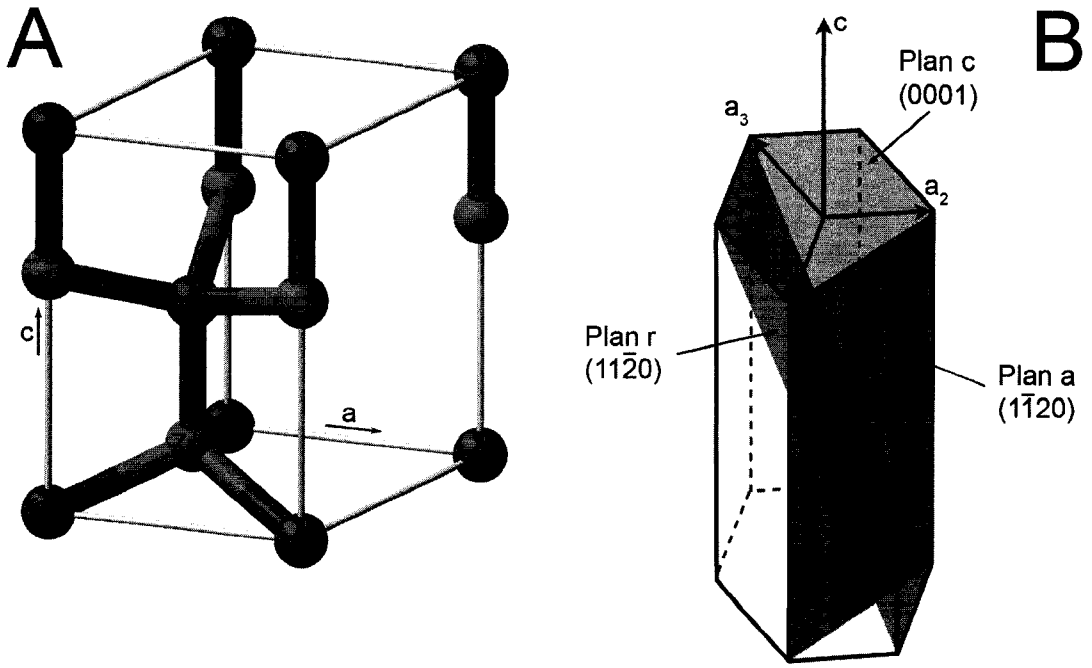

Figure 1.1 : A) Maille élémentaire du ZnO, B) Plans cristallins d'importance

Les quatre faces cristallines les plus communes du ZnO sont les deux faces polaires à symétrie hexagonales contenant un seul type d'atome (les faces (0001)-Zn et $(000\bar{1})$-O orientées selon l'axe *c*) et deux autres faces non polaires à symétrie rectangulaires contenant un nombre égal d'atomes de Zn et de O (les faces $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$)[11] (voir figure 1.1B). De plus, la structure tétraédrique du ZnO et le caractère ionique du lien Zn—O situent le ZnO à la frontière entre les composés ioniques et les composés covalents. En fait, des études de la structure électronique des faces cristallines du ZnO montrent que la face composée de Zn a un caractère covalent plus prononcé et la face composée de O, plus ionique [12]. Cette dualité ionique/covalente

et son caractère polaire confèrent au ZnO la plupart de ses propriétés intéressantes comme la piézoélectricité et la polarisation spontanée.

1.1.2 Propriétés

Au niveau mécanique, le ZnO est un matériau relativement mou se déformant plastiquement à faible charge [8]: des études de nano-indentation ont montré que la dureté et le module de Young de monocristaux de ZnO orientés selon l'axe *c* étaient de 5 et 111 GPa respectivement [13], le mécanisme de déformation principal étant le glissement selon les plans de base (perpendiculaire à l'axe *c*) et les plans pyramidaux [14]. Le ZnO ayant cru par épitaxie (croissance ordonnée sur un substrat monocristallin) est aussi plus dur que le ZnO « bulk » (cristal de taille macroscopique), avec une dureté de 5,75 GPa et un module de Young de 310 GPa [15]. Pour les deux types de matériaux, la photoluminescence excitonique disparaît et les défauts cristallins se propagent beaucoup dans le volume du matériau lorsque le matériau subit l'indentation [8]. Finalement, le ZnO présente de fortes constantes piézoélectriques [16] et pyroélectriques [17] grâce à sa structure symétrique, mais excentrée.

Le ZnO est plutôt stable thermiquement avec des valeurs de α_a et de α_c (coefficients d'expansion thermique selon les axes *a* et *c* à 300 K) de 4,31 X 10^{-6} K^{-1} et 2,49 X 10^{-6} K^{-1} respectivement [18]. La conductivité thermique (κ) du ZnO dépend beaucoup des défauts cristallins et de la morphologie de surface. La valeur rapportée la plus élevée, κ = 1,47 W/cm-K, a été mesurée sur un échantillon traité par plasma

d'azote à 750 °C pendant 30 minutes, mais on trouve généralement des valeurs de κ entre 0,6 et 1,0 W/cm-K [19]. De plus, même sous la forme de nanostructures (nanoparticules, nanotiges...), le ZnO est biocompatible, biosoluble et biodégradable, ce qui augure bien pour son utilisation dans des applications biomédicales [20].

Le ZnO est un matériau semiconducteur à bande interdite directe élevée (3.37 eV) et qui possède une énergie de liaison excitonique élevée (60 meV) à la température ambiante [21]. Ces deux propriétés permettent au ZnO d'être un bon candidat pour les dispositifs luminescents dans l'UV et autres applications optoélectroniques. En effet, avec une telle énergie de liaison, les excitons (paire électron-trou corrélée) sont stables à la température de la pièce (kT ≈ 25 meV) et deviennent le principal moyen d'émettre de la lumière du matériau [22]. Le ZnO est souvent comparé à d'autres composés semi-conducteurs à bande interdite élevée tels que le GaN (qui possède aussi une structure cristalline de type wurtzite) et le ZnSe. Toutefois, le ZnO devrait leur être supérieur pour les applications optoélectroniques, car ces matériaux ont des énergies de liaison excitoniques plus faibles (25 meV et 22 meV pour le GaN et le ZnSe, respectivement) [23]. De plus, un gap optique apparent dans l'UV (3.3 eV ∝ 376 nm) permet au ZnO d'être transparent dans le visible et absorbant dans l'UV [24], ce qui rend le matériau intéressant pour des applications nécessitant des électrodes transparentes (cellules solaires). Le ZnO est aussi beaucoup plus résistant aux électrons à haute énergie que les matériaux semi-conducteurs plus communs (Si, GaAs, GaN, CdS), ce qui le prédispose à des applications spatiales [25].

Pour une comparaison plus approfondie du ZnO avec les autres composés semi-conducteurs à bande interdite élevée, veuillez consulter [26].

Le ZnO est ordinairement résistif à cause de pièges électroniques en surface [27] mais sa conductibilité électrique peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'il est dopé ou lorsque des lacunes d'oxygène sont créées en surface [28]. Les propriétés optiques et la structure de bande du ZnO peuvent être modifiées par le dopage ou des impuretés (Li, Na, Al, Ga, In), par la formation d'alliage avec d'autres oxydes (MgO, CdO) et par des effets de confinement quantique apparaissant pour des tailles de cristaux inférieures à 10 nm [29,30]. Le ZnO est habituellement un semiconducteur de type *n* (dopé par des impuretés ioniques pour augmenter les porteurs de charge négative) à cause de la présence de défauts pouvant donner des charges négatives, les atomes de zinc interstitiels (Zn_i) et les lacunes d'oxygène (V_O). La présence de ces défauts, qui ont tendance à contrebalancer les charges positives induites par le dopage, rend difficile la production de ZnO de type *p*. On assiste aussi à une modification de la distribution de charge surfacique lors de l'adsorption de certaines espèces gazeuses [31], ce qui rend le ZnO attrayant pour des applications de détection.

Pour une description plus complète des différentes propriétés du ZnO, veuillez consulter l'excellent article de revue d'Özgür *et al.* [32].

1.1.3 Formes

L'oxyde de zinc est produit sous plusieurs formes ayant des propriétés et des applications distinctes. Les deux formes les plus communes sont les poudres et les couches minces. Les poudres, servant souvent de base pour la production de morphologies plus avancées de ZnO par évaporation, sont utilisées dans les peintures, les procédés de production de polymères et la plupart des applications industrielles [33]. Les couches minces sont utilisées entre autres pour les panneaux solaires et pour les détecteurs d'espèces chimiques [34].

Depuis le début des années 90, beaucoup de recherche a eu lieu sur les nanostructures de ZnO. On considère maintenant que le ZnO est probablement le matériau possédant le plus grand nombre de configurations de nanostructures de tous les matériaux connus. La raison principale derrière cette richesse de nanostructures possibles est reliée à la structure cristalline du ZnO. En effet, l'existence des deux surfaces polaires {0001} et de trois types de directions de croissance préférentielles (les familles de direction <0001>, $<01\bar{1}0>$ et $<2\bar{1}\bar{1}0>$, totalisant 13 directions) permet cette grande diversité [35]. Voici quelques exemples de nanostructures ayant été synthétisées :

- Nanopoudres ou nanoparticules : de forme sphérique, hexagonale ou tétrapode (T-ZnO). Les tétrapodes, ayant un plus grand rapport surface/volume, ont des propriétés supérieures (activité chimique, émission PL) aux autres formes [36,37];

- Nanotiges ou nanofils: ils sont produits sous forme alignée selon un axe cristallographique (généralement selon <0001>), localisée ou sous forme de ballot ou « bundle ». Ils sont surtout utilisés dans des applications optoélectroniques (laser, photosenseur) [38,39]. Il existe aussi plusieurs variations de la morphologie des nanotiges. Par exemple, les nanoclous sont des nanotiges de ZnO ayant une « tête » hexagonale beaucoup plus large que le corps de la tige [40].
- Tubes : se trouvent sous forme micro ou nano, à section rectangulaire ou hexagonale, pressentis pour les applications optoélectroniques UV; [41,42]
- Nanoceintures ou nanorubans : similaires aux nanofils, mais à sections rectangulaires, ils peuvent former des anneaux, des spirales et différentes nanoarchitectures par croissance polarisée [43,44].
- Nanocages et nanoboules : structures polyédriques ou sphériques vides, formées par l'oxydation de gouttes de zinc liquide [45].
- Nanostructures dites hiérarchiques : le ZnO a tendance à croître sur lui-même et cette croissance peut se faire selon différentes directions cristallines. C'est ainsi que sont créées des structures en forme de peigne, formées par la croissance périodique de nanofils perpendiculairement à l'axe d'une nanotige plus grosse [46]. Ce type de croissance peut aussi se produire sur les différentes faces de nanoceintures, formant un nanopont, ressemblant aux ponts antiques en pierre [40]. Plusieurs autres types de structures hiérarchiques telles les nanohélices et les nanoarcs ont été produits [47].

1.1.4 Méthodes de synthèse

Les méthodes utilisées pour la production d'oxyde de zinc sont très nombreuses. La grande majorité (98 à 99 %) du ZnO produit en industrie est synthétisée en phase gazeuse, c'est-à-dire par l'oxydation et la condensation de vapeurs de zinc provenant de résidus des procédés de fabrication du zinc. La poudre de ZnO est aussi le troisième matériau le plus fabriqué par pyrolyse d'un aérosol à l'aide d'une flamme (« flame aerosol pyrolysis ») après le noir de carbone et l'oxyde de titane pigmentaire [48]. La méthode traditionnelle pour la production de couches minces épitaxiques de haute qualité est le dépôt chimique en phase vapeur (DCPV) avec un précurseur comme l'acétylacétonate de zinc ($Zn(AcAc)_2$, $Zn(C_5H_7O_2)_2$) [49] ou le DCPV métalloorganique (DCPVMO) avec le diéthyle de zinc comme précurseur (DEZn, $(C_2H_5)_2Zn$) [50]. Le désavantage de ces procédés est la complexité et le coût des systèmes de dépôt ainsi que la toxicité ou la réactivité des composés chimiques utilisés (par exemple, le DEZn est pyrophorique). Ainsi, la recherche de méthodes de production permettant un plus grand contrôle de la taille et de l'orientation des cristaux pour des applications plus spécifiques suscite beaucoup d'intérêt depuis quelques années.

En ce qui concerne la fabrication de nanostructures de ZnO, deux des caractéristiques les plus désirables pour un procédé de fabrication sont bien sûr le contrôle des dimensions et de la pureté des nanostructures. Par exemple, ces qualités deviennent cruciales pour la production de nanoparticules à confinement quantique

ou points quantiques (« quantum dots », nanostructures dites 0D) car elles influenceront directement les propriétés optiques et magnétiques du produit, la taille de la bande interdite des nanocristaux étant directement reliée à la taille de leurs domaines cristallins [51]. L'incorporation d'impuretés va aussi affecter les propriétés physiques et chimiques des nanostructures, particulièrement pour les matériaux semiconducteurs où le contrôle précis du niveau d'impureté aura une influence directe leurs propriétés électroniques [52].

Pour la synthèse de nanoparticules, on veut généralement un procédé qui permet de réduire au maximum la largeur de la distribution de taille des particules et qui produit des particules ayant toutes la même forme. On recherche donc principalement l'uniformité. En ce qui concerne la synthèse de nanostructures dites en 1D (nanotiges, nanotubes, nanofils), les caractéristiques voulues d'un procédé de fabrication sont l'alignement des nanostructures ainsi qu'un contrôle simultané de l'uniformité, de la morphologie et des dimensions [53]. Au niveau de la performance pour des applications, la densité des réseaux de nanotiges alignés est importante, car c'est ce qui détermine comment les nanotiges vont interagir entre elles au niveau optique, électronique et mécanique [54]. Les tableaux 1.1 et 1.2 présentent quelques exemples de méthodes de production utilisées :

Tableau 1.1: Méthodes physiques de production de ZnO

MÉTHODE	PRODUIT	MORPHOLOGIE ET DIMENSIONS	RÉF.
Évaporation thermique	Nanoceintures	Largeur de 50 à 300 nm, épaisseur de 10 à 30 nm	[44]
Évaporation thermique de poudres	Nanotubes	Diamètre de 30 à 100 nm, longueur de quelques dizaines de μm	[42]
Transport en phase vapeur catalytique	Nanofils	Diamètre 80-120 nm, longueur 10-20 μm	[55]
Réaction en phase gazeuse de poudres catalysées	Tétrapodes	Diamètre de 30 nm, longueurs de plusieurs centaines de nm	[56]
Sublimation de ZnO par micro-ondes	Microtubes	Section hexagonale de 100 à 250 μm, longueur de plusieurs mm	[41]
Épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) catalysée	Nanotiges localisées	Diamètre de 15 nm	[31]

Tableau 1.2: Méthodes chimiques de production de ZnO

MÉTHODE	PRODUIT	MORPHOLOGIE ET DIMENSIONS	RÉF.
DCPV, fournaise à 2 zones de T	Nanotiges	Diamètre de 60 à 80 nm	[57]
DCPVMO	Nanofils ou nanofilaments	Diamètre 200-500 nm et longueur plusieurs μm	[58]
DCPV basse pression	Couches minces avec relief	2 à 2.5 μm d'épaisseur	[34]
Précipitation en milieu liquide	Poudre nanocristalline	Nanocristaux de 50 nm	[59]
Synthèse chimique en solution	Nanoparticules, nanotiges et nanofils	Diamètre de 10 à 17 nm, longueur de 10 à 1087 nm	[60]
Synthèse chimique en solution	Réseau de microtubes hexagonaux alignés	Diamètre de 1 à 2 μm, longueur de 10 μm	[61]
Sol-gel	Nanoparticules	Diamètre 2 à 7 nm	[62]
Sol-gel avec couche de base	Nanotiges alignées	Diamètre de 15 à 65 nm, longueur de 250 à 400 nm	[63]

MÉTHODE	PRODUIT	MORPHOLOGIE ET DIMENSIONS	RÉF.
Électrodépôt sur un substrat poreux	Réseau de nanofils alignés	Diamètre de 15 à 90 nm	[64]
Dépôt électrophorétique	Nanoparticules	Couches minces de particules de diamètre 2 à 5.5 nm	[65]
Pyrolyse de liquide par flamme	Nanoparticules	Diamètre de 10 à 20 nm	[48]
Dépôt par laser pulsé	Nanotiges	Diamètre moyen de 120 nm, longueur de plusieurs µm	[66]

La technique la plus utilisée pour la production de tous les types de nanostructures de ZnO est le transport en phase vapeur ou « vapour transport » et consiste généralement en la sublimation ou l'évaporation thermique d'un mélange de poudres (précurseur et/ou catalyseur) dans une fournaise tubulaire horizontale. Les espèces sont ensuite transportées par un gaz porteur pour être condensées sur un substrat. La croissance par transport en phase vapeur procède par un mécanisme de croissance dit vapeur-liquide-solide (VLS) et permet généralement un très bon contrôle sur la morphologie des nanostructures. L'inconvénient principal de cette méthode est la température élevée du procédé nécessaire à l'évaporation des poudres. Les mélanges et les températures utilisés dans le cadre de ce procédé varient beaucoup d'un groupe de recherche à l'autre et une très grande variété de nanostructures différentes fut synthétisée dans les 10 dernières années [67]. Par exemple, la formation de nanoceintures de ZnO à partir de poudres de ZnO [68] nécessite une haute température (> 1000°C) et la croissance contrôlée de nanofils de ZnO sur

catalyseur d'or par la réduction carbothermique de poudres de ZnO mélangée à des poudres de graphite se produit à des températures entre 800 et 1000°C [69].

Pour la fabrication de réseaux de nanotiges alignées verticalement, la méthode donnant les plus beaux résultats est de loin celle utilisée par Liu *et al.*, la lithographie par nanosphère [70]. Après avoir déposé une couche mince d'or sur un substrat de saphir, des nanosphères de polystyrène sont assemblées selon un certain motif à la surface de l'or. Par la suite, le substrat subit un traitement chimique, thermique et au plasma d'oxygène. Apparaît ensuite un motif de particules d'or à forme hexagonale. Les nanotiges croissent ensuite par transport en phase vapeur sur les particules d'or, qui servent de catalyseur et limitent la croissance aux zones prédéfinies. Le réacteur se trouve dans une fournaise chauffant à 910 °C de façon à évaporer le précurseur, un mélange de poudre de ZnO et de charbon activé. Ils obtiennent à la fin des nanotiges de ZnO monocristallines de 15 µm parfaitement alignées et croissant à intervalle régulier. Toutefois, leur méthode est relativement complexe, nécessite de nombreuses étapes et un chauffage à haute température du substrat.

Un autre type de techniques très utilisé pour la croissance de nanostructures de ZnO (surtout des nanoparticules de formes diverses, mais aussi des nanotiges) consiste en la synthèse chimique en phase liquide ou gazeuse. Encore une fois, on trouve une quantité impressionnante de variantes, tant au niveau de la méthode de chauffage (fournaise, autoclave, micro-ondes, lampes, lasers) que des précurseurs et des additifs utilisés. L'intérêt principal des techniques de synthèse chimique est que

leurs conditions de réactions sont généralement plus douces (« mild ») que celles des techniques physiques. Ainsi, certains procédés fonctionnent à basse température et à des pressions plus près des conditions ambiantes [71]. Le désavantage principal de ces techniques étant le temps de croissance très long (peut prendre plusieurs jours dans des cas extrêmes) et l'inclusion de nombreuses impuretés dans les nanostructures. Une discussion plus approfondie sur ce type de méthodologie sera présentée à la section 1.3.

1.1.5 Applications

Le ZnO est un matériau actuellement très utilisé dans l'ensemble de la société pour toutes sortes d'applications de la vie courante. Les poudres de ZnO jouent aussi un rôle important dans plusieurs procédés de fabrication industriels tels que la fabrication de peintures, de cosmétiques, de produits pharmaceutiques, de plastiques et d'élastomères, de piles, d'équipements électriques, de savon et de textiles [8].

Le développement de nouvelles techniques de fabrication permettant la synthèse contrôlée de nanostructures et de couches minces épitaxiales de ZnO permet maintenant d'envisager des applications de haute technologie. En effet, la production récente de couches minces de ZnO de type *p* (dopé par des ions positifs) par DCPVMO permettra sûrement de produire des diodes électroluminescentes (DEL) émettant dans l'UV [72]. Les couches minces de ZnO sont aussi utilisées comme senseur en milieu gazeux [73] et liquide [74], dans les dispositifs optoélectroniques à bas voltage et à basse longueur d'onde visible (bleu et bleu/vert) [65], les varistors [75], les dispositifs

piézoélectriques [76] et comme électrode transparente dans des dispositifs comme les cellules solaires et les écrans d'affichage.

Les nanostructures de ZnO ont aussi beaucoup d'applications potentielles à cause de leur grand rapport surface sur volume et de leurs propriétés uniques. Les nanoparticules sont utilisées comme photocatalyseur [77], pigment [78], électrodes transparentes [27], catalyseurs chimiques (Cu/ZnO, Pt/ZnO, Pd/ZnO, ...)[79], et comme renfort dans des nanocomposites pour améliorer les propriétés mécaniques et optiques [80] de matériaux.

Les nanotiges sont utilisées comme senseur gazeux [81], comme biosenseur [82], dans les cellules solaires sensibilisées par colorant [83], les transistors [84],les dispositifs acoustoélectriques et à onde acoustique de surface [58], mais surtout dans les dispositifs d'émission photoluminescente ou cathodoluminescente [39] comme les nanolasers [85]. De plus, les nanostructures de ZnO en 1D sont considérées comme des candidats très prometteurs pour les cathodes à émission de champ dans des dispositifs comme les écrans plats. Récemment, des études sur les propriétés d'émission de champs de réseaux de nanofils de ZnO ont montré que celles-ci étaient comparables à celles des nanotubes de carbone [86], la forme effilée des nanoaiguilles de ZnO étant la morphologie la plus efficace [87].

1.2 LES PROCÉDÉS LASER

Le concept du laser (acronyme de « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation »), fut inventé par Schawlow et Townes aux laboratoires Bell à la fin des

années 50 [88]. Le premier laser opérationnel, un laser rubis émettant à 694,3 nm, fut toutefois construit par Maiman aux laboratoires Hughes [89]. En termes simples, un laser est constitué d'une cavité optique et d'un milieu amplificateur (gaz, liquide, solide). Le milieu amplificateur, après avoir été excité à des niveaux d'énergie élevés par pompage optique ou électrique, génère un gain optique en stimulant des transitions électroniques ou moléculaires vers des niveaux d'énergies inférieurs, ce qui produit des photons d'une longueur d'onde précise. Afin d'obtenir une haute intensité lumineuse, la cavité optique est conçue pour faire passer la lumière à plusieurs reprises dans le milieu amplificateur et en laisser sortir une partie de façon à maintenir un équilibre énergétique (gain = pertes).

À l'époque de son invention, le laser fut décrit comme une solution cherchant un problème. Jamais n'avait-on eu accès à une source lumineuse possédant de telles caractéristiques. En effet, contrairement aux sources lumineuses traditionnelles, le laser est une source de lumière d'une grande cohérence. Sa cohérence temporelle permet une concentration de l'énergie dans l'espace des fréquences (émission presque monochromatique) et du temps (émission d'impulsions très courtes et donc de grande puissance). La cohérence spatiale du laser permet de focaliser très fortement l'énergie et de réaliser des faisceaux lumineux extrêmement parallèles (collimatés) [90].

Aujourd'hui, les lasers sont utilisés dans plusieurs applications de la vie courante comme les lecteurs de codes à barres, les imprimantes ou les lecteurs de

DVD. Ils sont aussi importants dans les domaines de la médecine (chirurgie, dentisterie), des télécommunications par fibre optique, de l'industrie de transformation (coupe et soudure laser, traitement laser), de la défense (pointage laser, systèmes antimissiles), de la fabrication de composantes électronique (microfabrication par photolithographie) et de la recherche scientifique (procédés laser, spectroscopie).

Le tableau 1.3 (adapté de [91] et [92]) donne l'énergie des photons émis par différents types de laser ainsi que d'autres informations importantes pour les procédés lasers. Dans le tableau, τ_p est la durée d'impulsion laser, λ la longueur d'onde, E l'énergie des photons émis et CW veut dire laser continu (continuous wave).

Tableau 1.3 : Lasers commerciaux les plus utilisés en procédés laser

LASER	TYPE DE LASER	RÉGION DU SPECTRE EM	λ (nm)	E. (eV)	τ_p
F_2	Gaz	UV	157	7,9	ns
ArF	Gaz	UV	193	6,42	ns
KrF	Gaz	UV	248	5,00	ns
XeCl	Gaz	UV	308	4,03	ns
HeCd	Gaz	UV, Vis.	325; 442	3,82; 2,81	CW
Ar^+	Gaz	Vis.	488; 514	2,54; 2,41	CW
Vapeur Cu	Gaz	Vis.	511, 578	2,43; 2,15	µs, ns
Kr^+	Gaz	Vis.	647	1,92	CW
Ti-Saphir	État solide	Vis.-IR	670-1080	1,85-1,15	ps, fs
Ruby	État solide	Vis.	694	1,79	ms
$Al_{1-x}Ga_xAs$	Semicond.	IR	780-880	1,59-1,41	CW, µs
Alexandrite	État solide	IR	701-820	1,77-1,51	CW, ns
$In_{1-x}Ga_xAs$	Semicond.	IR	915-1060	1,36-1,17	CW, µs
Nd-Verre	État solide	IR	1062	1,17	ms, ps
Nd-YAG	État solide	IR	1064	1,17	CW, ns

LASER	TYPE DE LASER	RÉGION DU SPECTRE EM	λ (nm)	E. (eV)	τ_p
CO	Gaz	IR	5000-7000	0,248-0,18	CW
CO_2	Gaz	IR	9000-11000	0,14-0,11	CW, µs

La technologie des lasers a beaucoup évolué au fil des années et on a accès aujourd'hui à une large bande de longueurs d'onde d'émission, des durées d'impulsion de l'ordre du dixième de femtoseconde [93], et des puissances de l'ordre du petawatt [94]. L'intérêt principal du laser au niveau de la recherche scientifique est de pouvoir exciter la matière avec une bande d'émission très étroite, ce qui permet d'étudier ou d'engendrer des phénomènes physico-chimiques de manière très sélective. Notamment, le développement de la technologie de synchronisation des modes laser « modelocking » a permis la création d'une nouvelle branche de la science, la science ultrarapide [95]. Effectivement, la génération d'impulsions laser ultra-courtes (de l'ordre de la femtoseconde) permet d'étudier des phénomènes se produisant à l'échelle de la picoseconde (réactions chimiques) en temps réel [96].

On appelle « procédés lasers » toutes les techniques de synthèse, de production ou de traitement de matériaux par laser. Dieter Bäuerle, auteur du livre de référence principal dans le domaine des procédés laser, sépare les procédés laser en deux grandes catégories : les procédés laser traditionnels et les procédés laser chimiques [91]. Les procédés traditionnels, que j'appellerai procédés physiques, peuvent avoir lieu dans le vide et sans modifier la composition chimique du matériau

traité tandis que les procédés chimiques sont caractérisés par un changement de la composition chimique dû à l'activation d'une réaction chimique par le laser.

Dans les procédés laser physiques, on peut répertorier le traitement thermique par laser (recristallisation, changements de phase, durcissement, glaçage, soudure), la vaporisation (parfois accompagnée de la formation d'un plasma à haute intensité lumineuse), l'usinage laser (perçage, coupe, mise en forme, gravure) et le placage. Pour ce type de procédé, les lasers les plus utilisés sont les lasers CO_2 et Nd:YAG (Neodymium : Yttrium-stabilized garnet), car ils peuvent atteindre des puissances élevées tout en restant fiables et efficaces. Du côté des procédés laser chimiques, on trouve tout ce qui touche au dépôt de matériau, l'ablation et le dépôt par laser pulsé (DLP), la métallisation, la décomposition, la polymérisation, la gravure et la modification de surface (dopage, alliage, oxydation, réduction, nitridation). Comme le domaine des procédés laser est très vaste, la discussion sera restreinte aux procédés laser chimiques, plus particulièrement au dépôt de matériaux par réaction chimique pyrolytique induite par laser.

1.2.1 Notions de base

Les paramètres importants d'un procédé laser sont la longueur d'onde, le mode d'utilisation (continu ou pulsé), la puissance, la taille du faisceau et le type de mode transverse utilisé. Pour un laser pulsé, viennent s'ajouter des paramètres tels que la durée et la fréquence d'impulsion. Ces paramètres vont avoir une influence sur les

paramètres effectifs d'un laser qui sont, l'intensité (ou densité d'énergie) en W/cm^2 et la fluence en J/cm^2.

Tout d'abord, la longueur d'onde λ des photons émis par le laser est reliée à leur énergie E par la relation de Planck

$$E = \frac{hv}{\lambda} \text{ou} \frac{hc}{\lambda_0} \text{ dans le vide} \tag{1}$$

où h est la constante de Planck, $v = \frac{c}{n}$ la vitesse de la lumière dans un milieu d'indice de réfraction n, c la vitesse de la lumière dans le vide. La longueur d'onde de la lumière est aussi reliée à sa fréquence v et à sa fréquence angulaire ω par les relations suivantes :

$$v = \frac{v}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi}. \tag{2}$$

Un mode transverse est le profil d'intensité d'une radiation projeté dans un plan perpendiculaire à sa direction de propagation. Dans le cas des lasers à cavité cylindrique, le type de mode transverse utilisé est dit transverse électromagnétique (TEM_{nk}), c'est-à-dire qu'ils n'ont pas de composante électrique ou magnétique dans la direction de propagation. Le profil d'intensité de ce type de mode peut être décrit par la convolution d'une courbe gaussienne avec un polynôme de Laguerre associé, les entiers n et k étant reliés à l'ordre des modes radiaux et angulaires. L'intensité ou densité d'énergie (W/m^2) d'un mode TEM_{nk} en un point (r,θ) est décrite par l'équation suivante :

$$I_{nk}(r,\theta) = I_0 \rho^k \left[L_n^k(\rho) \right]^2 \cos^2(k\theta) e^{-\rho} \tag{3}$$

où I_0 est l'intensité maximale au centre du faisceau, $\rho = \frac{2r^2}{w_0^{\,2}}$ avec w_0, le rayon du faisceau où $I = \frac{I_0}{e^2}$ (rayon au col, « waist »), et $L_n^k(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dx^n}\left(e^{-x} x^{n+k}\right)$, le polynôme de Laguerre associé sous la représentation de Rodrigues. Le mode fondamental (TEM_{00}) est le mode le plus utilisé dans les lasers et est obtenu par l'insertion d'un diaphragme dans la cavité laser. C'est le mode nécessitant le moins d'énergie à supporter et causant le moins de divergence du faisceau [92]. Le TEM_{00} est un mode strictement gaussien qui donne une distribution symétrique d'intensité décrite par

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2} \right). \tag{4}$$

Pour un laser opéré en mode TEM_{00}, la puissance P en watts d'un faisceau laser continu (CW) est reliée à l'intensité par la relation

$$P = \int_0^\infty I(r) 2\pi dr = \pi w_0^{\,2} \frac{I_0}{2} \ . \tag{5}$$

Dans le cas d'un laser pulsé, il faut considérer la durée de l'impulsion ou temps d'irradiation τ_p pour déterminer l'intensité d'une impulsion laser

$$I(r,t) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2} \right) \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_p^2} \right) . \tag{6}$$

L'énergie E_p d'une telle impulsion est

$$E_p = I_0 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) 2\pi r dr \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_p^2}\right) dt = \frac{\pi^{3/2}}{2} I_0 w_0^2 \tau_p \ . \tag{7}$$

Finalement, la fluence *F*, le paramètre d'importance pour un laser pulsé, est donnée par

$$F = \frac{2E_p}{\pi w_0^2} \ . \tag{8}$$

Le « waist » constitue aussi le rayon minimal d'un faisceau laser focalisé par une lentille (voir figure 1.2). On appelle souvent cette taille « spot laser limité par la diffraction ». On peut exprimer w_0 en fonction du diamètre du faisceau laser sur la lentille D_l et de la distance focale d'une lentille f :

$$w_0 = \frac{2\lambda f}{\pi D_l} \ . \tag{9}$$

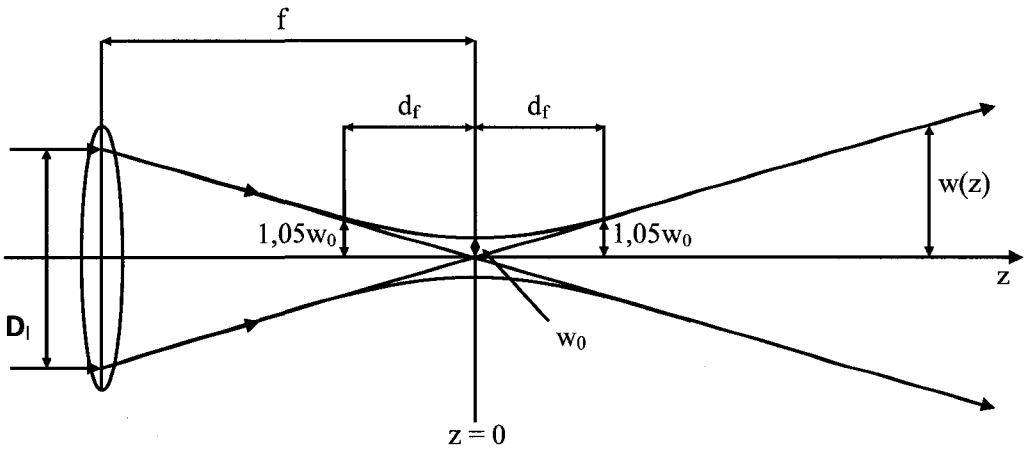

Figure 1.2 : Géométrie d'un faisceau laser focalisé

La taille minimale du spot d'un laser UV (lasers excimères) est donc plus petite que celle d'un laser IR. Un faisceau laser focalisé par une lentille diverge lorsque l'on

s'éloigne d'une distance z du point focal (où $w(0) = w_0$) selon l'axe de propagation du faisceau (z)

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} . \tag{10}$$

En pratique, la profondeur de focalisation d_f, la distance de chaque côté du plan focal où le rayon du faisceau laser change peu (et donc où l'intensité est pratiquement constante), est un bon paramètre pour évaluer les performances d'un système optique. Il existe plusieurs définitions de d_f mais c'est celle Laser Institute of America (LIA) qui est la plus utilisée. Selon le LIA, à $z = d_f$, $I = 0{,}9087\ I_0$ et $w = 1{,}05\ w_0$:

$$d_f = \pm \frac{w_0^2}{\lambda} . \tag{11}$$

Lorsqu'un faisceau laser irradie une surface, trois phénomènes sont en compétition pour la répartition de l'énergie du faisceau : la réflexion (C_R), la transmission (C_T) et l'absorption ($C_A = 1 - C_R - C_T$). Ces trois coefficients vont dépendre principalement de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, de la nature du matériau, de son état de surface et de sa température. Par exemple, le coefficient de réflexion d'une surface métallique sera supérieur à 90 % pour des longueurs d'onde supérieures à 1 µm (IR) mais diminue avec la longueur d'onde pour devenir inférieur à 50 % dans l'UV [90]. La réflexion et la transmission constituent des pertes d'énergie pour un procédé laser. Il est donc important de bien connaître ces coefficients pour tous les matériaux impliqués dans un procédé laser (composantes du système optique,

milieu ambiant, substrats) afin de les optimiser et d'obtenir l'effet voulu, c'est-à-dire un apport dirigé d'énergie.

L'absorption d'un photon par une espèce chimique A mène à la formation d'une molécule excitée électroniquement A*. Cet état d'excitation est habituellement instable et l'énergie électronique peut être dissipée physiquement ou chimiquement [97]:

$$A + h\nu \rightarrow A^* \tag{12-1}$$

$$A^* \rightarrow \text{produits de réaction primaires} \rightarrow \text{produits de réaction finaux} \tag{12-2}$$

$$A^* \rightarrow A + h\nu' \tag{12-3}$$

$$A^* \rightarrow A + \text{chaleur} \tag{12-4}$$

Pour comprendre complètement un processus photochimique, il faut donc connaître le spectre d'absorption de la molécule qu'on veut étudier et déterminer quelle sera la vitesse de tous les processus photophysiques impliqués, qu'ils soient radiatifs ou non radiatifs. On pourra ainsi déterminer quel type de processus domine (12-2, 3 ou 4) et anticiper les résultats finaux.

En pratique, on adopte une approche simplifiée du phénomène d'absorption des photons par la matière, en considérant la longueur de pénétration optique $l_\alpha = \alpha^{-1}$ où α est le coefficient d'absorption linéaire en m^{-1}. On peut ainsi écrire la loi d'absorption de Beer-Lambert, qui décrit l'absorption d'un faisceau laser se propageant dans la direction z dans un milieu de coefficient d'absorption linéaire α :

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha(\lambda,T)I(z) \;\Rightarrow\; I(z) = I_0(r)e^{-\alpha(\lambda,T)z} \tag{13}$$

où $I_0(r)$ est le profil d'intensité incident (décrit par les équations 4 et 6) et α est donné par

$$\alpha(\lambda,T)=\frac{4\pi n(T)k_0}{\lambda} \tag{14}$$

où k_0 est le coefficient d'atténuation en considérant que l'absorption est le seul phénomène d'atténuation ayant lieu (pas de diffusion optique). On obtient donc l'expression suivante pour l'intensité lumineuse absorbée dans un matériau :

$$I(r,z,T)=I_0\exp\left[-\left(\frac{2r^2}{w_0^2}+\alpha(T)z\right)\right]=\frac{2P}{\pi w_0^2}\exp\left[-\left(\frac{2r^2}{w_0^2}+\alpha(T)z\right)\right] . \tag{15}$$

1.2.2 Dépôt de matériaux par chimie induite par laser

Il existe deux grandes catégories de procédés laser chimiques, les procédés photochimiques (équation 12-2) et les procédés photothermiques (équation 12-4). Si la première étape de la réaction chimique est plus rapide que la thermalisation de l'énergie d'activation, on aura un procédé photochimique ou photolytique. Si la thermalisation de l'énergie laser est plus rapide que la réaction chimique, on se trouve dans le cas d'une activation photothermiques ou pyrolytique. Lors du design d'un procédé laser, il est donc important de choisir la longueur d'onde du laser en fonction du type de mécanisme physique ou chimique que l'on veut activer. Par exemple, les photons IR sont absorbés par les molécules métallorganiques et par l'eau. Toutefois, les photons IR n'ont pas assez d'énergie pour briser directement les liens chimiques dont l'énergie est habituellement entre 2 et 5 eV [92]. C'est pourquoi les lasers IR et

visibles sont utilisés pour des procédés pyrolytiques tandis que les lasers UV sont utilisés pour des procédés photolytiques.

Le dépôt de matériaux (recouvrement de surface, couches minces, microstructures, nanostructures) par procédé laser chimique peut se faire en phase gazeuse (procédé de dépôt chimique en phase vapeur induit par laser, DCPVL) ou en phase liquide (procédé de dépôt chimique en phase liquide induit par laser, DCPLL). On utilisera le terme DCL (dépôt chimique induit par laser) pour désigner les deux variantes de dépôt chimique par laser. Le DCPVL est le procédé dont l'utilisation est la plus répandue et la mieux documentée dans la littérature scientifique.

Pour tout procédé de DCL, l'irradiation d'un endroit par un laser crée une zone de réaction dont le volume est de l'ordre du microlitre, un microréacteur chimique. Des réactions chimiques ont lieu dans cette zone (à la surface ou à proximité d'un substrat) parce que les photons absorbés causent une augmentation locale de la température (processus pyrolytique) et/ou génèrent des radicaux libres et des états électroniques excités (processus photolytique). L'irradiation à haute intensité d'un laser propulse aussi le système dans un état hors d'équilibre, générant des gradients de température et de concentration très prononcés, ce qui permet à des réactions chimiques normalement impossibles dans un système chimique classique (à l'équilibre thermodynamique et à l'équilibre cinétique chimique) d'avoir lieu [98,99].

Dans le DCPLL, le précurseur (molécule contenant le ou les éléments que l'on veut déposer) est en solution dans un solvant liquide tandis que dans le DCPVL, le

précurseur est en solution dans un gaz porteur. Pour les deux types de procédés, il peut y avoir différents types d'activation ou de mécanismes de dépôt à cause des interactions laser-matière qui sont fondamentalement différentes du chauffage traditionnel. On peut décrire conceptuellement les procédés de DCL par 6 étapes ayant lieu simultanément lors du dépôt [100] :

1. Interaction entre le laser et le milieu ambiant (dans un réacteur ou à l'air libre);
2. Transport des molécules de précurseur dans la zone d'interaction avec le laser;
3. Décomposition primaire de la molécule de précurseur;
4. Décomposition secondaire des composés intermédiaires et transport au substrat ou à la structure en croissance (couches minces, fibres, nanotiges);
5. Incorporation des atomes déposés à la structure en croissance;
6. Transport des produits de réaction hors de la zone de dépôt et de la zone d'interaction.

Chacune de ces étapes peut être très complexe et dépendre du temps, même si on utilise un laser continu, car la plupart des propriétés des matériaux dépendent de la température, ce qui crée des boucles de rétroaction durant le chauffage. Il faut donc bien déterminer comment le laser interagit avec le substrat, les espèces chimiques dans le milieu ambiant ou la zone de réaction, les produits intermédiaires, les atomes déposés et la structure en croissance. Par exemple, pour un procédé pyrolytique, il faut s'assurer que le laser n'induise pas des effets non thermiques incontrôlés. Pour un procédé photolytique, il est important de savoir si des produits intermédiaires de

décomposition photolytique ne sont pas décomposés thermiquement, ce qui changerait la cinétique de dépôt. Pour les deux types d'activation, il faut considérer comment la diffusion surfacique, la désorption et la germination affectent les interactions voulues avec le laser. C'est souvent le transport des réactifs vers la zone de réaction qui constitue l'étape limitant le taux de croissance pour les procédés de DCL.

Afin de déterminer quelle est l'augmentation de chaleur due à l'irradiation laser, il faut résoudre l'équation de la chaleur. En l'absence de pertes par radiation, de déplacement du faisceau laser par rapport au substrat, de transformations de phase et de convection, l'équation de la chaleur s'écrit

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t}-\nabla\left[\kappa(T)\nabla T(r,z,t)\right]=Q(r,z,t) \tag{16}$$

où $\rho(T)$ est la densité massique en $g\cdot m^{-3}$, $c_p(T)$ est la capacité thermique massique en $J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$, $\kappa(T)$ est la conductivité thermique du substrat en $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ et $Q(r,t)$ le terme de source de chaleur induite par le laser en $W\cdot m^{-3}$. Lorsque le matériau irradié est uniforme et isotropique, l'équation de la chaleur est simplifiée à

$$\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t}=D\nabla^2T(r,z,t)+\frac{Q(r,z,t)}{\rho c_p} \tag{17}$$

où $D=\frac{\kappa}{\rho c_p}$ est la diffusivité thermique (m^2s^{-1}). Le terme source s'exprime de la façon suivante :

$$Q(r,z,t,T)=q(t)\left\{1-R\left[T(r,z=0)\right]\right\}\alpha(T)I(r,z) \tag{18}$$

où *q(t)* est le profil temporel de l'impulsion laser et *R* le coefficient de réflexion du matériau à la longueur d'onde du laser. Évidemment, les hypothèses de simplification de l'équation de la chaleur ne correspondent pas aux conditions expérimentales réelles ayant cours dans les procédés laser, mais ce développement a pour unique utilité de donner une idée de la forme du profil de température généré par l'irradiation laser sur une surface plane.

Dans un procédé photothermique, on considère trois longueurs caractéristiques qui vont déterminer la dimensionnalité du flux de chaleur lors de l'irradiation. La première est la longueur de diffusion thermique $l_T = 2(D\tau_p)^{1/2}$, la deuxième est la longueur de pénétration optique $l_\alpha = \alpha^{-1}$ et la troisième est le rayon du faisceau laser w_0. Par exemple, si $l_T \gg w_0, l_\alpha$, on devra considérer la diffusion de la chaleur en trois dimensions. Si $l_\alpha, l_T \ll w_0$, on pourra travailler en une dimension. Comme la plupart des paramètres de l'équation 17 varient en fonction de la température, cette équation est très difficile à résoudre analytiquement. En posant l'hypothèse que *R* et α ne varient pas selon *T* et que l'énergie du faisceau laser a été complètement absorbée à *t* = 0, l'expression de la source de chaleur devient:

$$Q(r,z)=(1-R)\alpha\frac{2P}{\pi w_0^{\,2}}\exp\left[-\left(\frac{2r^2}{w_0^2}+\alpha z\right)\right]. \tag{19}$$

Par exemple, si l'on considère un substrat comme le quartz irradié par un laser CO_2 pendant 1 µs, on a $l_\alpha \approx 40$ µm et $l_T \approx 6$ µm. Si le faisceau n'est pas focalisé (w_0 est de l'ordre du mm), on pourra négliger la diffusion latérale, car $l_T \ll w_0$ et la diffusion en profondeur car $l_T < l_\alpha$. On peut ainsi obtenir la hausse de température en surface par un bilan énergétique :

$$Q\tau_l = \rho c_p \Delta T \approx \rho c_p T \text{ car } T_0 \ll T \tag{20}$$

$$T(r, z=0) = T_{\max} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \text{ où } T_{\max} = T(0,0) = \frac{2(1-R)\alpha P \tau_l}{\pi w_0^2 \rho c_p} . \tag{21}$$

La distribution de température de surface à la suite d'une courte impulsion laser est donc gaussienne, comme le profil d'intensité lumineuse du laser. Toutefois, il faut bien comprendre que cette expression est approximative et ne correspond pas exactement à ce qu'on obtiendrait dans le cas d'une irradiation plus longue (il faudrait considérer la conduction thermique) ou d'un matériau réel dont les propriétés (R, α, D) dépendent de la température et donc du temps. Maintenant que nous avons une expression de la température, on peut tenter de voir son influence sur les réactions chimiques de dépôt à la surface d'un substrat irradié. Si l'on considère la réaction chimique générale suivante [91]:

$$\zeta_{AB}AB + \zeta_{CD}CD + \ldots \leftrightarrow \zeta_{AD}AD + \zeta_{BC}BC + \ldots \tag{22}$$

où AB et CD sont des substances réactives pouvant inclure le substrat ou le solvant utilisé, AD et BC sont des produits de réactions pouvant se désorber ou coller à la

surface du substrat, et ζ_i les coefficients stœchiométriques de la réaction. Le taux de réaction net de l'équation 22 est donné par

$$W = W_{\rightarrow} - W_{\leftarrow} \tag{23}$$

avec $W_{\rightarrow}$ et $W_{\leftarrow}$ les taux de réaction avant et arrière. Le système à l'équilibre chimique étant décrit par $W_{\rightarrow} = W_{\leftarrow}$, la concentration des espèces chimiques N_i va changer dans le temps si on s'éloigne de l'équilibre. En fonction du type de régime de réaction, le taux de réaction sera limité par la cinétique chimique (W dépend des mécanismes d'activation, de la densité des réactifs, des propriétés physico-chimiques du substrat et des paramètres laser) ou par les mécanismes de transport massiques (W dépend des débits massiques maximaux des réactifs dans la zone de réaction). Pour un procédé de DCL pyrolytique, en considérant que $W_{\rightarrow} >> W_{\leftarrow}$, W sera donné par

$$W(r,z,t) = k(T)\prod_i N_i^{\gamma_i} = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T(r,z,t)}\right)\prod_i N_i^{\gamma_i} \tag{24}$$

où k_0 est le facteur préexponentiel d'Arrhenius, k_B la constante de Boltzman ΔE l'énergie d'activation apparente et γ_i les ordres de réaction partiels.

Dans la variante la plus commune de DCL, le laser est utilisé en illumination perpendiculaire pour chauffer le substrat localement et induire des réactions chimiques activées thermiquement à la surface où le dépôt a lieu. Dans ce type de procédé, la phase contenant le précurseur et les réactifs adsorbés à la surface sont généralement transparents à la longueur d'onde du laser et le laser est absorbé par le substrat ou par une couche déposée à sa surface. On va donc utiliser des lasers visibles

comme les lasers à ions d'argon ou des lasers IR comme les lasers Nd:YAG et CO_2, car les lasers UV seront absorbés. Il faut aussi choisir une réaction chimique pouvant se produire à une température inférieure à la température de fusion du substrat. Ce procédé est analogue au DCPV hétérogène induit par chauffage par conduction du substrat. Il est généralement utilisé pour produire des couches minces circulaires. Si le point focal est déplacé dans le temps, des lignes (écriture directe) ou des fibres (3D-DCPVL) peuvent être produites. En résumé, les paramètres expérimentaux à considérer pour un procédé de DCL pyrolytique sont les suivants [92]:

- *Distribution d'intensité du laser* : déterminera la distribution de température *T(r,t)* induite sur le substrat;
- *Longueur d'onde du laser* : déterminera le type de réaction (photolytique ou pyrolytique) et la fraction d'énergie incidente utilisée par le procédé;
- *Vitesse relative entre le faisceau et la surface de dépôt* : affecte le temps d'interaction laser-matériau ainsi que la taille et la forme des dépôts;
- *Concentration du composé précurseur* : détermine le taux de réaction chimique qui affecte directement le taux de dépôt;
- *Propriétés physicochimiques du composé précurseur* : déterminent si on a chauffage des réactifs et le type de réaction à une longueur d'onde donnée;
- *Propriétés thermophysiques du substrat* : déterminent le flux d'énergie du laser au niveau du substrat, donc la taille et la température de la zone chauffée et indirectement du dépôt.

Les avantages d'un procédé de DCL pyrolytique comparativement aux autres méthodes de microfabrication (pulvérisation, évaporation, épitaxie, oxydation thermique, DCPV) sont les suivants :

- Le procédé, sous sa forme traditionnelle, ne dépend que faiblement de la longueur d'onde du laser (plusieurs types de lasers peuvent être utilisés) car on ne cherche qu'à chauffer le précurseur et non le dissocier directement;
- Des taux de croissance linéaires très élevés peuvent être atteints (supérieurs au μm/s) et les dépôts sont généralement exempts d'impuretés;
- La plupart des précurseurs utilisés en DCPV (DCPVL) ou synthèse chimique liquide traditionnelle (DCPLL) peuvent être utilisés, ce qui réduit le temps de design du procédé;
- Des dépôts très localisés et petits (moins d'un micron) peuvent être effectués en fonction du type de lentille utilisé;
- Comme le volume de la zone de réaction est très petit (par rapport au chauffage dans une fournaise par exemple), il y a peu de contraintes résiduelles dans les dépôts [101];
- En déplaçant le point focal, on peut directement construire des structures 2D ou 3D.

Le désavantage principal du DCL pyrolytique est que le laser génère des températures élevées au niveau du substrat en illumination perpendiculaire, ce qui peut poser certains problèmes dans le cas de substrats très fragiles. Si on est en

illumination perpendiculaire pour effectuer du dépôt hétérogène à la surface du substrat, la réaction dépend aussi fortement des propriétés optiques et thermiques du substrat (réaction initiale) et du dépôt (variant dans le temps). Ainsi, il est possible que le taux de réaction soit autolimité (self-limiting), oscille beaucoup, ou subisse des accélérations extrêmes.

Le DCPVL en illumination perpendiculaire a été utilisé pour produire une grande quantité de produits différents (fibres, couches minces, microressorts, nanofibres, etc.) composés aussi d'une grande variété de matériaux (C, B, BN, W, WC, Si, SiO_2, Ti, TiN, TiO_2, Au, Cu, Fe, GaAs, Mo et plus) [91, 92, 100, 102, 103]. L'avantage de ce procédé réside en sa capacité à atteindre des taux de croissance linéaires très élevés comparés aux autres procédés. En effet, bien que la surface de dépôt soit petite, des taux de croissance linéaires allant jusqu'à 0,3 mm/s ont été rapportés pour la croissance de fibres de carbone par DCPVL [104]. C'est aussi un procédé de fabrication en formes libres qui permet la génération directe de structures en deux ou trois dimensions sans devoir passer par des étapes d'usinage. Des microstructures tridimensionnelles très complexes comme les structures à bande interdite optique ont été produites [105].

1.2.3 Dépôt chimique en phase liquide induit par laser

Un des inconvénients majeurs du DCPVL est la nécessité d'un système à vide et de transport des gaz. En effet, bien que des expériences de dépôt de carbone ont été réalisées en aire ouverte [106] ou avec un microréacteur ouvert [107], une enceinte fermée ou un réacteur chimique est habituellement nécessaire pour s'assurer de la

pureté des dépôts. Les composés précurseurs sont aussi souvent des substances toxiques et dangereuses comme les carbonyles ($Ni(CO)_4$, $Mo(CO)_6$), les composés halogénés ($TiCl_4$) ou le silane (SiH_4), le composé le plus utilisé pour le dépôt de silicium, bien qu'il soit pyrophorique.

Parmi les techniques de DCL, le DCPLL est considéré comme étant le procédé le plus efficace, le moins cher et le moins dangereux [108]. En effet, en utilisant un procédé ayant un précurseur liquide comme le DCPLL, on évite les inconvénients mentionnés précédemment. Il n'est plus nécessaire d'avoir les équipements coûteux que sont les réacteurs et les systèmes à vide et de transport des gaz. De plus, comme on peut dissoudre toutes les substances nécessaires au dépôt (composés précurseurs organiques et inorganiques, composés acides ou alcalins, agents de chélation, composés tampons) dans un solvant (eau distillée, solvants organiques, alcools), on acquiert beaucoup de flexibilité dans le procédé, autant au niveau du choix du précurseur qu'au niveau des conditions d'utilisation. Une comparaison des taux de dépôt volumiques en phase gazeuse (DCPVL) avec les taux de dépôt en phase liquide (DCPLL) a aussi montré qu'en phase liquide les taux de dépôt sont 100 fois plus élevés [109]. Le DCPLL serait donc avantageux par rapport au DCPVL lorsque l'on est prêt à avoir une plus grande contamination de surface de travail pour bénéficier de taux de dépôt supérieurs et d'un système de dépôt plus simple.

Le fait d'avoir des concentrations beaucoup plus élevées qu'en phase gazeuse occasionne des changements drastiques au niveau des mécanismes de transport

d'espèces. Par exemple, le chauffage local de la surface d'un liquide occasionne des changements de tension de surface [110] et d'indice de réfraction [111] et induisent de la convection thermocapillaire qui déforme la surface du liquide irradié. L'évaporation locale du solvant induit de la convection de concentration [112] et des bulles peuvent se former dans la couche de liquide. De mécanismes dominés par la diffusion en phase vapeur, on passe à des mécanismes dominés par la convection à haute vitesse [113], la turbulence et le bullage (bubbling). L'impact de ces effets pourrait être diminué en utilisant des impulsions laser très courtes, mais il est possible que ceux-ci permettent une augmentation marquée des taux de réaction en augmentant radicalement l'apport en réactifs [91,114].

De plus, les cellules de convection vont augmenter la température à l'extérieur de la zone irradiée en déplaçant le liquide chauffé (voir figure 1.3), ce qui favorisera la germination homogène. Les noyaux de matière ainsi formés vont eux aussi absorber la lumière et chauffer localement le liquide. Ce phénomène d'entraînement et les changements de tensions de surface ont pour conséquence que des couches de liquide se trouvent en mouvement tangentiel les unes par rapport aux autres, créant une instabilité hydrodynamique du type Kelvin-Helmholtz [91]. Ces instabilités peuvent faire en sorte que des structures aux formes dendritiques ou oscillatoires seront déposées suite à l'irradiation de la solution.

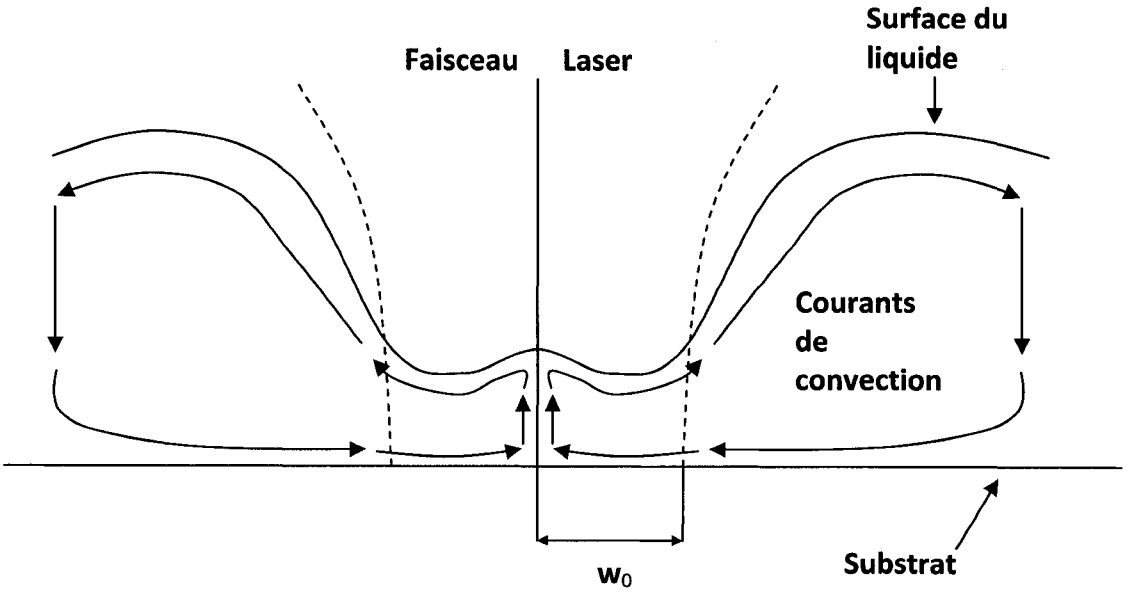

Figure 1.3 : Convection dans un liquide chauffé par un faisceau laser

Une fois le précurseur mélangé au solvant, il se peut aussi qu'il se dissocie ou qu'il interagisse avec le solvant, les autres espèces chimiques dans la solution ou le substrat, formant des ions ou des dipôles. Des effets électrochimiques causés par l'irradiation laser peuvent donc avoir une grande influence sur le résultat final, surtout lorsqu'on utilise des solutions électrolytiques (liquide agissant comme un conducteur électrique à cause des ions en solution). Par exemple, les effets Dember (potentiel positif) et Seebeck (potentiel négatif) ont lieu lorsqu'un substrat de Si est irradié, ce qui crée des conditions de réduction favorable au dépôt à partir d'une solution électrolytique [115]. Les tableaux 1.4 et 1.5 donnent quelques exemples d'expériences utilisant le procédé DCPLL.

Tableau 1.4 : Expériences de DCPLL photochimiques ou photoélectrochimiques

MATÉRIAU	LASER	PRÉCURSEUR	PRODUIT	DIMENSIONS	REF.
Au	Ar+	$NaAuCl_4$	Microspots de nanocristaux	Largeur de 6 µm, rugosité de 100-200 nm	[115]
Si, Cu, Pd	HeCd	AgOTf sensibilisé par $Mn_2(CO)_{10}$, $CuCl_2$, $Pd_2(CNMe)_6(PF_6)_2$	Couches minces, motifs avec masque, lignes	Épaisseur de 10 nm, surface de 3 cm^2, lignes de largeur de 2.5 µm	[116]
Ni, Cu, Cd, Zn	He-Ne	$NiSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$	Motifs	Largeur de 20-100 µm	[117]
Pd	KrF, XeCL	$PdCl_2$ avec HCOH	Couches minces	Épaisseur de 200-300 nm	[118]
Cu, Au	Vapeur Cu	$CuSO_4$, $KAu(CN)_2$	Hémisphères, anneaux, motifs	Épaisseur de 100 nm, largeur de 1 µm	[119]
TiO_2, Au	Ar+ (UV)	Suspension de Ti, Au_2SO_3	Couches minces, rectangles	Épaisseur de 100-150 nm	[120]
Cu, Cu_2O	ArF, KrF	$Cu(AcAc)_2$	Nano-îles, couches minces	Grains de 100 nm	[121]
Ge	ArF	Composés organiques de Ge	Couches minces	Grains < 1 µm	[122]
Te, Te/C	ArF, KrF, XeCl	R_2Te, tellurophène	Couches minces	Grains < 100 nm	[123]
Zn/ZnS	KrF	Colloïde ZnS/Zn^{2+}	Couche mince	Épaisseur de 10-60 nm	[124]
CrO_2	Ar+	$CrCl_2$	Nanoparticule	230, 350, 400 nm	[125]
Se	Ar+	Colloïde de Se	Motifs, éléments d'optique diffractive	Épaisseur 200 nm et +, Largeur 25-250 µm	[126]
$Cr(OH)_3$, MnO_2, Se	Ar+	CrO_4^{2-}, MnO_4^-, H_2SeO_3	Microspots	Largeur de 100-200 µm	[127]

Tableau 1.5 : Expériences de DCPLL photothermiques

MATÉRIAU	LASER	PRÉCURSEUR	PRODUIT	DIMENSIONS	REF.
Si_3N_4	CO_2	Cycles de silazane $(CH_3SiHNH)_x$	Couches minces poreuses, nanoparticules	Épaisseur de 4-20 µm, diamètre de 85-500 nm	[128]
Composite Si_3N_4-SiC	Nd:YAG	Copolymère polysilazane	Pièces poreuses multicouches	Longueur de 1mm, hauteur de 0.5 mm, composées de particules de 500 nm	[101]
Cu	Ar+	$CuSO_4$, $CuCl_2$	Lignes poreuses	Largeur 10-110 µm, Longueur 2 mm	[108]
Pt, Au, Ni	Colorant (580-720 nm)	H_2PtCl_6, $HAuCl_4$, $NiSO_4$	Anneaux, rectangles, couches minces	Épaisseur de 30-500 nm	[129]
Cu, CuO, Pd, Ag	Ar+	$CuSO_4$, $PdCl_2$, $AgNO_3$	Lignes poreuses	Largeur de 10-60 µm	[118]
MoO_3	Ar+	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Lignes	Hauteur de 0,1-4 µm	[109]
Fe	CO_2	$Fe(CO)_5$	Lignes	Hauteur de 1 µm	[130]
Ni	Ar+	$NiSO_4$	Lignes	Hauteur de 3-8 µm, largeur de 30-80 µm	[131]
Al	Ar+	TIBA	Lignes	Hauteur de 1 µm, largeur de 3 µm	[132]
Ag, Au, CuO, MoS_2	Diode laser 830 nm	$AgNO_3$, $NaAuCl_4$, $Cu(NH_3)_2OH$, $(NH_4)_2MoS_4$	Lignes, motifs	Largeur de 0.7-10 µm	[133]

La majorité des expériences de DCPLL ont été photochimiques, basées sur l'augmentation du potentiel de réduction causé par l'irradiation laser pour déposer des couches métalliques (procédé d'électroplacage). Généralement, la configuration expérimentale adoptée est la suivante : un laser irradie un substrat ou une électrode submergé dans un contenant de liquide précurseur transparent (à la longueur d'onde du laser) à travers une fenêtre servant de couvercle au contenant. L'objectif principal de la majorité de ces travaux de recherche fut le dépôt de motifs métalliques par écriture directe sur des circuits intégrés. Un seul article rapporte la fabrication intentionnelle de « nanostructures », soit des nanoparticules dont le diamètre est entre 200 et 400 nm [125].

Seul le procédé de DCPVL photolytique fut utilisé pour déposer des couches minces de ZnO par photodécomposition de DEZn (diéthylzinc) et de DMZ (diméthylzinc) avec un laser KrF et du NO_2 comme source d'oxygène [134,135]. Parmi les autres procédés lasers, le dépôt par laser pulsé (DLP) [26], l'épitaxie par faisceau moléculaire laser (une technique très similaire à la DLP) [136], et le dépôt chimique en phase vapeur avec ablation simultanée d'une cible de Mn [137] ont été utilisées pour déposer des couches minces et des nanostructures de ZnO. Un laser CO_2 a aussi été utilisé afin d'effectuer un traitement thermique sur des couches minces de ZnO déposées par une autre technique, améliorant ainsi la cristallinité et l'émission PL des couches minces [138].

1.3 CROISSANCE DE ZNO À PARTIR D'UNE SOLUTION

1.3.1 Cristallisation selon les modèles classiques

La cristallisation de nanostructures en solution consiste en deux phases, la germination et la croissance [139]. La germination et la croissance cristalline ont lieu simultanément aussi longtemps que le système est en état de sursaturation (concentration supérieure à la saturation du solvant). Lorsque la sursaturation est épuisée, l'équilibre est atteint et la cristallisation se termine. En fonction des conditions expérimentales lors de la cristallisation, il se peut que l'une des deux phases de la cristallisation domine le processus de croissance, ce qui donnera lieu à des morphologies de cristaux différentes. Par exemple, si la germination domine, beaucoup de nanoparticules seront produites, tandis que si la croissance cristalline domine, des nanotiges plus longues et plus larges seront produites.

La germination peut être spontanée ou induite artificiellement (agitation, choc, cavitation). La germination commence par la formation d'amas primaires de tailles nanométrique à partir des ions en solution dans le solvant. Ces amas primaires ou monomères sont solubles et peuvent reprendre leur forme ionique s'ils ne sont pas suffisamment stables. Par la suite, les amas vont atteindre une taille critique suffisante pour être stables (dépend de la température et du niveau de sursaturation mais habituellement autour de 1 nm) et seront alors appelés noyaux. De plus, c'est pendant la germination que les atomes composant les noyaux s'organisent selon une forme ordonnée et périodique qui va définir leur structure cristalline (wurtzite pour le ZnO).

La germination peut être homogène (dans le solvant) ou hétérogène (à la surface d'un substrat ou dans une matrice). Généralement, la germination hétérogène est plus rapide que la germination homogène, car les amas ont un support (site de germination) pour croître.

L'approche classique pour décrire la cristallisation en milieu liquide est appelée mécanisme de croissance par mûrissement d'Ostwald. Ce mécanisme est fondé sur la différence de solubilité entre particules de différentes tailles du même matériau. L'hypothèse de base de cette théorie, émise par Wollaston en 1813, est qu'un solide finement divisé soit plus soluble qu'un cristal à grains grossiers [140]. Gibbs s'en est servi par la suite pour traiter d'un système liquide-vapeur. La relation de Gibbs-Thompson permet de décrire la formation de gouttelettes de liquide par l'agrégation de petits amas de liquide (gouttelettes 1 et 2) dans une vapeur sursaturée :

$$\frac{RT}{M}\ln\frac{p_1}{p_2}=\frac{2\gamma}{\rho}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right) \tag{25}$$

où p_1 et p_2 sont les pressions de vapeur de deux gouttelettes de rayons r_1 et r_2, γ est la tension de surface, M est la masse molaire, ρ est la densité, R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Cette relation a été vérifiée expérimentalement pour plusieurs liquides jusqu'à des rayons de gouttelettes de 3 nm [141]. Par la suite, Ostwald et d'autres chercheurs ont appliqué le même genre de raisonnement que Gibbs et Lord Kelvin à un système solide-liquide [142]. La relation de Ostwald-

Freundlich relie la sursaturation de petites particules sphériques à leur taille en milieu liquide [141]:

$$\nu \frac{RT}{V_m} \ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2\gamma}{r} \tag{26}$$

où ν est le nombre de moles d'ions formés par une mole d'électrolyte (ν = 1 pour un non-électrolyte) $V_m = M/\rho$ est le volume molaire du matériau, S_r est la solubilité d'une particule de rayon r, S_∞ est la solubilité normale d'une surface plane (concentration à saturation ou à l'équilibre) et γ est la tension interfaciale entre le solide et le liquide. Selon cette relation, les particules ayant un très petit rayon peuvent avoir une solubilité à l'équilibre supérieure à la concentration à saturation, ce qui correspond à l'état de sursaturation $S = \frac{S_r}{S_\infty}$. En état de sursaturation, il y a donc précipitation et croissance des particules plus grosses aux dépens des particules plus petites et plus solubles afin de minimiser l'énergie de surface, phénomène appelé mûrissement d'Ostwald. Malheureusement, la relation de Ostwald-Freundlich s'est avérée difficile à vérifier expérimentalement et on a avancé que le mûrissement d'Ostwald n'était pas dû à une différence de solubilité, mais à une tension interfaciale nette négative entre le solide et la solution [141]. Il est donc risqué d'utiliser l'équation 26 pour déterminer la tension interfaciale.

Le processus de germination en solution peut être décrit approximativement par la cinétique classique de germination homogène où l'énergie d'activation pour la

germination est reliée à l'énergie libre de Gibbs pour la création d'un noyau de taille critique ΔG_{crit} [139]:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} = \frac{16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT\ln S)^2} \text{ pour un non-électrolyte} \tag{27}$$

où r_c est la taille minimale d'un noyau stable. On peut ensuite définir le taux de germination J_N, la vitesse à laquelle les amas apparaissent, avec une équation de type Arrhenius:

$$J_N = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \tag{28}$$

Le taux de germination dépend donc principalement du niveau de sursaturation (S), de la tension de surface et de la température. La détermination précise du taux de germination par ces équations est aussi difficile, car la solubilité et l'énergie de surface dépendent directement de la taille des agrégats (r). En pratique, on considère que plus la concentration des monomères est élevée, plus la taille critique est basse, ce qui facilite la germination.

La deuxième phase de la cristallisation est la croissance cristalline. Lors de la phase de croissance, les noyaux ayant atteint la taille critique vont grandir en incorporant des amas supplémentaires pour progressivement former le cristal final. Plusieurs théories existent pour décrire la croissance cristalline. La théorie classique de croissance est basée sur le postulat de Gibbs (en 1878) qu'un cristal en croissance prend la forme ayant l'énergie de surface minimale pour un volume donné [139]. Les

théories dites de diffusion sont basées sur le concept qu'une face cristalline croit à un taux proportionnel à la différence de concentration entre le point de dépôt et le reste de la solution. On appelle souvent le mécanisme de croissance relié à ces théories : mécanisme de grossissement (coarsening) ou mûrissement d'Ostwald car il dépend de la solubilité. La cinétique du grossissement limitée par la diffusion, décrite pour la première fois par Lifshitz, Sloyzov et Wagner (théorie LSW) en 1961, est gouvernée par l'équation [143,144]

$$r_t^3 = r_0^3 + k_L t \tag{29}$$

où r_t est la taille moyenne des noyaux au temps t, r_0 est la taille moyenne des noyaux à $t = 0$, et k_L est le taux de croissance par grossissement linéaire. La constante de vitesse de la croissance par grossissement selon le modèle classique linéaire (eq. 29) est donnée par [145] :

$$k_L = \frac{8\gamma V_m^2 S_\infty}{54\pi\eta a N_A} \tag{30}$$

où η est la viscosité du solvant, a est le rayon de l'ion solvaté et N_A le nombre d'Avogadro. Le taux de croissance dépend de la température, car la viscosité et la concentration à l'équilibre (S_∞) en dépendent fortement. L'approche classique est encore populaire aujourd'hui malgré son imprécision. Pourtant, elle n'est pas adéquate pour décrire la croissance pendant la phase de germination ou dans les premiers moments de croissance [146] et les phénomènes de cristallisation dans le régime nanométrique, car d'autres phénomènes tels que l'agglomération, l'adsorption

de molécules autres que les monomères de croissance (tels que les agents de chélation) à l'interface solide-liquide et la formation de complexes en solution viennent modifier la plupart des paramètres importants [147].

L'autre famille importante de théories sur la croissance cristalline est composée des théories reliées aux couches d'adsorption. Le concept de ces théories, que le mécanisme de croissance soit basé sur l'existence d'une couche adsorbée d'atomes ou de molécules sur une face cristalline, a été suggéré par Volmer en 1939. Selon la théorie d'adsorption, la croissance cristalline est un processus discontinu pendant lequel des couches atomiques ou moléculaires (épaisseur entre 1 et 10 nm) sont progressivement adsorbées couche par couche à la surface du cristal. Les atomes adsorbés ne sont pas intégrés immédiatement par le cristal, mais sont libres de se déplacer par diffusion sur la surface jusqu'à ce qu'ils trouvent un centre actif où les forces de liaison sont les plus fortes. Ce processus se poursuit bloc par bloc jusqu'à ce que la face cristalline soit complètement formée. Pour que l'adsorption d'une autre couche puisse débuter, un nouveau centre de cristallisation, un noyau en deux dimensions, doit être nucléé. L'expression de l'énergie nécessaire à la formation d'un centre de cristallisation ainsi que le taux de germination en deux dimensions prennent des formes très similaires aux équations 18 et 19. Cependant, des dislocations sont habituellement incorporées aux cristaux réels et elles servent de centre de cristallisation. Ainsi, la formation d'une dislocation vis permet un des modes de croissance souvent observé, la croissance en spirale.

Bref, il existe plusieurs approches différentes pour décrire la croissance cristalline, mais on peut trouver deux points communs : le taux de croissance est toujours contrôlé par le transport de masse et par l'équilibre entre l'addition et le retrait de monomères (atomes individuels, ions, molécules) à la surface en croissance. Les théories de croissance diffèrent quant aux mécanismes favorisant le transport de masse et l'addition de monomères.

1.3.2 Mécanisme de croissance des nanostructures de ZnO

Il est très important de comprendre comment la croissance cristalline et l'évolution morphologique ont lieu pour espérer avoir un certain contrôle sur les propriétés finales des matériaux et en contrôler la qualité. Cette section élaborera sur les mécanismes de croissance spécifiques aux nanostructures avec pour exemple, les nanostructures de ZnO.

Deux mécanismes de croissance principaux ont été observés au niveau nanométrique [148]. Tout d'abord, il y a formation initiale d'amas contenant m_0 molécules de ZnO à partir des ions en solution :

$$m_0 Zn^{2+} + n_0 O^{2-} \longrightarrow (ZnO)_{m_0} \tag{31}$$

Le premier mécanisme, le grossissement déjà abordé dans la section précédente, explique la croissance des cristaux les plus gros et les plus stables énergétiquement aux dépens des cristaux plus petits et moins stables par ajout progressif d'ions :

$$(ZnO)_{m_0} \xrightarrow{\text{dissolution}} (ZnO)_{m_0-1} + Zn^{2+} + O^{2-} \tag{32}$$

$$Zn^{2+} + O^{2-} + (ZnO)_{m+n} \xrightarrow{\text{grossissement}} (ZnO)_{m+n+1} \tag{33}$$

Selon ce processus, des amas constitués de m_0 molécules de ZnO sont dissout et viennent grossir progressivement les amas plus gros de $m + n$ molécules. Le grossissement dépend de la température, des additifs en solution, de la structure cristalline et des énergies de surface des différentes faces cristallines. Le modèle des unités de croissance de Wei-Zhuo Zhong sera présenté pour expliquer la croissance des cristaux d'oxydes métalliques en milieu liquide par grossissement. Le deuxième mécanisme, l'agrégation, explique la croissance par la combinaison de particules primaires en particules secondaires plus grosses, tout en préservant le nombre entier de molécules m_0 composant les premiers amas

$$(ZnO)_{m_0} + (ZnO)_{m_0} \xrightarrow{\text{agrégation}} (ZnO)_{2m_0} \tag{34}$$

L'attachement orienté, un cas spécial d'agrégation découvert relativement récemment, concerne la croissance par autoassemblage de particules solides à des surfaces cristallines. Cette addition se fait de manière très précise et contrôlée au niveau cristallographique et permet la croissance de monocristaux homogènes ayant des interfaces cohérentes. La croissance de nanostructures allongées en solution est souvent expliquée par ce mécanisme.

Selon le modèle des unités de croissance, les cations en solution existent sous la forme de complexes dont les ligands sont des ions OH^- et le complexe dont le

nombre de coordination est égal à celui du cristal formé est appelé unité de croissance (« growth unit », voir figure 1.4A) [149]. L'unité de croissance des cristaux de ZnO est donc l'hydroxyle de zinc $Zn(OH)_4^{2-}$ car le polyèdre de coordination du cristal de ZnO est $Zn–O_4^{6-}$. À l'intérieur du cristal, chaque atome de Zn est lié à 4 ions de O^{2-} et les polyèdres de coordination sont connectés par le partage d'un atome d'oxygène. À l'interface solide-liquide, où se trouve le vertex de terminaison des polyèdres de coordination (sommet, arête ou face), on trouve le ligand OH^-.

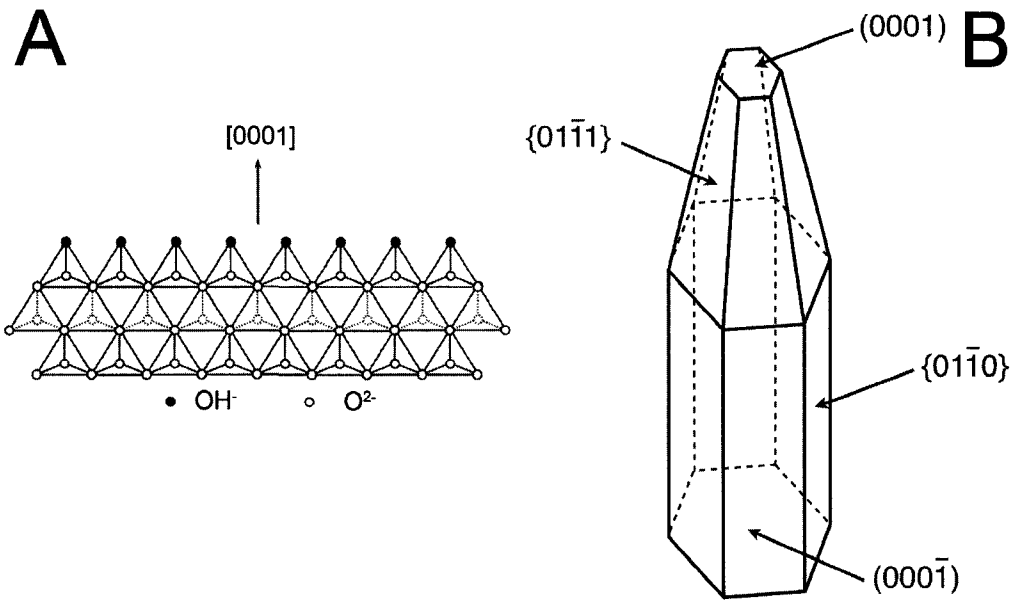

Figure 1.4 : A) Unités de croissance, B) Habitus cristallin (adapté de [149])

Le cristal est formé par l'incorporation des unités de croissance à l'interface solide-liquide et sa forme finale est appelée habitus cristallin (« growth habit », voir figure 1.4B). L'apparence de l'habitus cristallin est déterminée par la direction de croissance la plus rapide du cristal. En effet, pour minimiser l'énergie libre de surface,

le système cache les faces cristallines les plus actives, ce qui cause une plus grande vitesse de croissance selon cette direction [139]. La direction de croissance la plus rapide sera donc celle où les polyèdres de coordination du cristal montrent leur sommet à l'interface car la pointe du polyèdre peut se lier à trois unités de croissance. Dans le cas du ZnO, cette direction est la direction [0001]. Les faces du tétraèdre de coordination ne peuvent se lier qu'à une unité de croissance. La direction de croissance la plus lente du cristal de ZnO est donc la $[000\bar{1}]$ car elle présente une face du tétraèdre de coordination à l'interface.

Les modèles de croissance cristalline ne tenant compte que du grossissement n'arrivent pas toujours à prédire la forme finale des nanostructures car celles-ci peuvent interagir entre elles lors de la croissance (agrégation) et dévier des modèles qui ne concernent que le cristal lui-même. Cependant, des travaux empiriques ont permis d'éclaircir cette « méta-croissance ». Des études en utilisant la microscopie électronique en transmission ont permis d'observer des nanoparticules d'anatase (TiO_2) en croissance et d'imaginer un mécanisme de croissance par autoassemblage, l'attachement orienté ou épitaxique [148]. Selon cette théorie, les cristallites ou nanoparticules adjacentes s'organiseraient spontanément de façon à partager une orientation cristallographique et se fusionneraient par la suite par une de leur face cristalline pour former une interface cristalline planaire [150]. La fusion entre particules permet de réduire l'énergie du système en éliminant des surfaces cristallines

et des liens pendants. L'agrégation peut aussi être aléatoire au lieu d'épitaxique et mène à la formation de masses poreuses de nanoparticules [151].

L'attachement orienté peut mener à des cristaux homogènes ou à des cristaux séparés par des défauts planaires et des macles. Les deux surfaces s'approchent, elles sont attirées par le besoin de former des liens chimiques avec la face opposée pour atteindre un niveau parfait de coordination. Cependant, il est rare que les surfaces soient atomiquement lisses et la cohérence ne peut être atteinte que par la distorsion locale de l'interface (attachement orienté imparfait). Il y a alors un léger désaccord d'orientation cristallographique à l'interface et des dislocations de type vis, ou coin ou d'un mélange des deux types sont formées. Ces défauts peuvent avoir beaucoup d'influence sur la morphologie finale du cristal, car les dislocations peuvent donner lieu à de la croissance en spirale et/ou favoriser la croissance subséquente [152].

L'attachement orienté pourrait être le mécanisme de croissance favorisé dans un milieu liquide près du point isoélectrique (pH auquel une molécule a une charge électrique nulle), dans des agrégats relativement secs (surfaces hydratées, mais sans écoulement d'eau) et dans une situation où des particules sont nucléées près les unes des autres et coalescent pendant la croissance. Ce mécanisme serait aussi particulièrement favorisé pour des structures possédant une orientation préférentielle. Ainsi, Pacholski *et al.* ont observé la transformation de nanoparticules de ZnO en nanotiges de ZnO par attachement orienté préférentiel selon l'axe *c* [153]. En chauffant une solution de nanoparticules de ZnO, ils ont observé l'agrégation des

particules en chaînes linéaires ressemblant à des chaînes de perles et leur agrégation subséquente selon l'axe *c* pour former des chaînes plus longues. Ils expliquent la formation de nanotiges lisses et droites par le mécanisme de mûrissement d'Ostwald qui viendrait remplir les vides entre les particules et lisser les surfaces parallèles à l'axe *c*. L'attachement orienté latéral selon un axe perpendiculaire à l'axe *c*, la direction $[11\bar{2}0]$, a aussi été observé et permet au nanotiges de croître en largeur [154]. Ces mécanismes de croissance ont été observés en solution sursaturée et en phase gazeuse sursaturée [155].

Finalement, la croissance des nanostructures cristallines (nanotiges, nanotubes, nanoplaques, nanoceintures) est probablement due à un mélange de différents mécanismes de croissance opérant simultanément. Ainsi, Zhang *et al.* décrivent la croissance de nanofils de ZnO à section rectangulaire par une succession d'étapes de croissance faisant appel à différents mécanismes [154]

$$Zn(OH)_4^{2-} \xrightarrow{\text{Déshydratation}} \text{Noyaux} \xrightarrow{\text{Agrégation}} \text{Nanoparticules} \xrightarrow{\text{Attachement orienté}} \text{Nanoplaques dendritiques} \xrightarrow{\text{Attachement orienté}} \text{Nanofeuilles} \xrightarrow{\text{Empilement et fusion}} \text{Nanofils}$$

Un modèle décrivant la croissance par grossissement et attachement orienté simultané a aussi été utilisé avec succès pour prédire semiquantitativement la taille de particules de ZnO produites en solution [146]. Ce modèle prédit que la croissance est initialement dominée par l'attachement orienté (croissance très rapide pour les 15 premières minutes) pour ensuite être dominée par le grossissement classique (> 40

minutes). Au lieu d'utiliser l'équation 20 (grossissement classique linéaire) comme équation d'état, on utilise une équation ayant la forme

$$D_t = \frac{D_0\left(\sqrt[3]{2}k_1 t + 1\right)}{k_1 t + 1} + k_2 t^{1/n} \tag{35}$$

avec D_t le diamètre des particules au temps t, D_0 le diamètre des particules à $t = 0$, k_1 le taux de croissance par attachement orienté uniquement, k_2 le taux de croissance par attachement orienté et grossissement simultané et n, un paramètre décrivant le mécanisme limitant la croissance (n = 3 pour un mécanisme limité par la diffusion volumique). Les constantes de vitesse k_1 et k_2 augmentent avec le ratio Zn:OH. Le taux k_1 diminue lorsque la taille des particules augmente.

1.3.3 Procédés de synthèse en milieu liquide

Quatre types de procédés sont habituellement utilisés pour la croissance de nanostructures de ZnO en milieu liquide : la synthèse chimique traditionnelle en solution, les procédés sol-gel, les procédés de micro ou nanoémulsion et les procédés de synthèse hydrothermale. La synthèse chimique traditionnelle en solution implique des réactions chimiques en milieu aqueux ou alcoolique. Les ingrédients sont d'abord mélangés dans un certain ordre pour éviter les réactions prématurées et les solutions finales sont ensuite remisées dans un environnement à température contrôlée qui peut être froid ou chaud, en fonction du système chimique. Le produit est séparé de la solution par filtrage ou centrifugation. Un court traitement thermique peut suivre.

Les procédés sol-gel impliquent la formation par réactions chimiques en solution de particules colloïdales (le sol) qui vont ensuite évoluer de façon à former un réseau inorganique contenant une phase liquide (le gel) par concentration du sol en utilisant des techniques comme l'évaporation, la distillation ou l'atomisation [156]. Par la suite, le gel est séché et la phase liquide est évaporée, laissant derrière un précipité solide et poreux. Le sol précipité est récolté après son séchage et son nettoyage est fait à l'aide de divers solvants. Un traitement thermique du précipité à des températures variant de 300 à 700 °C est ensuite effectué et c'est là que la croissance cristalline a lieu. Les deux premières étapes (reflux et séchage) sont souvent accomplies à plusieurs reprises pour obtenir un plus gros dépôt avant le traitement thermique.

Une des méthodes sol-gel les plus utilisées pour la synthèse de ZnO fut développée par Spanhel et Anderson en 1991 [157]. En mélangeant de l'acétate de zinc hydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ou $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ou ZAD) à de l'éthanol pur (EtOH) et en y ajoutant de l'hydroxyde de lithium hydrate ($LiOH \cdot H_2O$), cette méthode permet de produire des agrégats de ZnO d'une taille entre 3 et 6 nm. L'avantage principal de cette méthode sol-gel par rapport à la méthode traditionnelle est de permettre une beaucoup plus grande fraction volumique d'agrégats de ZnO de rester en solution sans être précipités jusqu'à ce qu'on le désire. La technique permet donc de produire des couches minces uniformes et transparentes tout en admettant plus de contrôle sur la morphologie des dépôts [158]. Une autre méthodologie sol-gel particulièrement

efficace est celle employée par Greene *et al.*[63], qui permet de faire croître des réseaux de nanotiges alignées verticalement à l'aide du dépôt d'une mince couche de base (~ 10 nm) de ZnO servant de germe aux nanotiges.

Les méthodes de microémulsions consistent à disperser deux liquides insolubles afin de former des colloïdes ayant des diamètres de 10 à 200 nm [159]. Les procédés de microémulsion utilisés aujourd'hui ne sont pas des microémulsions au sens strict du terme, mais des solutions micellaires. Ils sont basés sur la formation en solution de « microréacteurs » appelés micelles dans lesquelles les réactions chimiques et la croissance de nanostructures auront lieu. Les micelles, composées de chaînes de molécules agglomérées, sont habituellement formées par la préparation d'une émulsion d'huile dans l'eau mélangée avec un surfactant ionisé et parfois un cosurfactant hydrophobique. La forme des micelles peut-être contrôlée par les paramètres expérimentaux et a habituellement une grande influence sur le type de nanostructure formée [160]. Le procédé consiste à la préparation d'un milieu de microémulsion par mélangeur magnétique, le mélange avec les autres produits chimiques, la séparation des précipités par centrifugation et le traitement thermique des précipités.

La synthèse hydrothermale a beaucoup été utilisée pour la synthèse de poudres céramiques. Ce procédé ressemble beaucoup à la synthèse chimique traditionnelle sauf que les réactions ont lieu à haute pression dans un contenant étanche (bombe). Afin de contrôler la température de réaction, la bombe peut-être

placée dans une fournaise ou avoir un système de chauffage interne (autoclave) [161]. La pression élevée dans l'autoclave permet d'augmenter la température des solutions aqueuses au-delà du point d'ébullition de l'eau. Une variante du procédé implique le relâchement soudain de la pression par l'ouverture d'une valve, ce qui provoque une cristallisation rapide [162]. De plus, il est important de mentionner que la sursaturation dans les procédés de synthèse hydrothermale est habituellement basse, ce qui favorise la croissance de cristaux allongés à faces polyédriques [149].

Le nombre de publications concernant la synthèse de nanostructures de ZnO en milieu liquide est impressionnant avec plusieurs centaines de publications depuis 1990. Lubomir Spanhel a recensé plus de 600 publications et 100 brevets concernant uniquement les nanoparticules de ZnO produites par un procédé liquide depuis 1995 [158]. Le tableau 1.6 donne quelques exemples d'expériences ayant permis la synthèse de nanostructures de ZnO à partir de solutions :

Tableau 1.6 : Synthèse chimique de nanostructures de ZnO en solution

MÉTHODE	PRÉCURSEUR	SOLVANT	ADDITIFS	PRODUIT	REF.
Tradition-elle	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	MeOH, DMF, THF, toluène		Nanoparticules	[23]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	MeOH	HMTA, H_2O	Nanoparticules, nanoplaques, microsphères	[163]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	EtOH	Na_2CO_3	Nanoparticules	[164]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	MeOH	KOH	Nanoparticules, nanotiges	[153]
	$Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$	MeOH, EtOH	H_2O, NaOH	Nanoparticules	[165]

MÉTHODE	PRÉCURSEUR	SOLVANT	ADDITIFS	PRODUIT	REF.
Tradition-elle	$Zn(Cl)_2$	EtOH	H_2O, NaOH	Nanoparticules	[166]
	$Zn(NO_3)_2$	MeOH	H_2O, NaOH	Nanofils, nanotiges et nanoparticules	[167]
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	EtOH	NaOH, H_2O, EDA, CTAB	Nanotiges	[71]
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	H_2O, TOA	HMTA	Nanotiges et nanofils	[168]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(Br)_2$, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	2-propanol	NaOH	Nanoparticules	[151]
Sol-gel	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	EtOH	$LiOH \cdot H_2O$	Nanoparticules	[62]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	MeOH, EtOH, 2-ME	H_2O	Nanoparticules	[169]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	H_2O	PVP	Nanotiges	[170]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	EtOH		Nanoîles, nanofils	[63]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	2-ME	MEA	Couches minces orientées de nanocolonnes	[171]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	EtOH	MEA	Nanoîles, couches minces orientées	[172]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	Acétone	$(CH_2)_6N_4$	Nanofils	[173]
	$ZnCl_2$	EtOH, H_2O	NH_4HCO_3, $GaCl_2$	Nanoaiguilles	[174]
	$ZnCl_2$	H_2O	NH_4HF_2	Nanotiges	[26]
	$Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$	MeOH, EtOH, isopro-panol	$In(NO_3)_3$, H_2O, HAc	Couches minces nanostructu-rées	[175]
	$Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$	Oleyla-		Nanoparticules,	[176]

MÉTHODE	PRÉCURSEUR	SOLVANT	ADDITIFS	PRODUIT	REF.
		mine		Nanotiges	
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	H_2O	NH_4F, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NaOH	Nanotiges	[177]
Micro-émulsion	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	H_2O, *n*-heptane	NaOH, CTAB, *n*-hexanol	Nanotiges	[178]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	Cyclo-hexane	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, TNPT, NaCl	Nanofils	[179]
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_2O, 1-butanol	NaAOT	Nanoanneaux et nanodisques	[160]
Micro-émulsion et Hydrother-male	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	Heptane, heptanol, EtOH	SDS, NaOH	Nanoparticules, nanoplaques, nanofils	[154]
Hydrother-male	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(Cl)_2 \cdot xH_2O$	MeOH, H_2O	Me_4NOH	Nanoparticules, Nanotiges	[180]
	$Zn(Ac)_2$, $Zn(Cl)_2$	H_2O	NaOH	Nanoparticules, nanotiges	[149]
	$Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	EtOH,	NaOH, PEG 400	Nanofils et nanotiges	[181]
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	MeOH, EtOH, PrOH, BuOH, MEA, ADH, acétone	$NH_3 \cdot H_2O$	Nanoparticules, nanotubes, nanotiges	[182]

Dans le tableau 1.6, Ac est une abréviation d'acétate (CH_3COO^-), AcAc d'acétylacétonate, MeOH de méthanol (CH_3OH), DMF de diméthyleformamide (C_6H_8O), THF de tétrahydrofurone ($(CH_2)_4O$), HMTA de hexaméthylènetétramine

($(CH_2)_6N_4$), EtOH de éthanol (C_2H_5OH), EDA de éthylènediamine ($C_2H_4(NH_2)_2$), CTAB de Cétyltriméthylammonium bromide ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$), TOA de trioctylamine ($CH_3(CH_2)_7)_3N$, 2-ME de méthoxyéthanol ($C_3H_8O_2$), PVP de polyvinyl pyrrolidone (C_6H_9NO), MEA de monoéthanolamine (C_2H_7NO), HAc de acide acétique (CH_3COOH), TNPT du mélange Trixon-100/NP9/Tween-80, NaAOT de sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate ($C_{20}H_{37}NaO_7S$), SDS de sodiumdodecylsulftate ($C_{12}H_{25}SO_4Na$), PEG de polyéthylèneglycol ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$), ADH de Acétaldéhyde (CH_3CHO).

La recette utilisée par la plupart des groupes de recherche pour produire du ZnO en solution diffère peu : un sel de zinc est dissout dans un solvant alcoolique ou organique auquel sont ajoutées des solutions basiques contenant des additifs hydroxydes [169]. En solution, après une série de transformations chimiques (formation de composés intermédiaires qui vont complexer les ions Zn^{2+}), on obtient une forme d'hydroxyle de zinc ($Zn(OH)_n^{2-n}$), habituellement le $Zn(OH)_2$ ou le $Zn(OH)_4^{2-}$, qui se transforme en ZnO par déshydratation à la surface du cristal de ZnO en croissance (interface liquide-solide) [177]

$$Zn(OH)_n^{2-n} \leftrightarrow ZnO + (n\text{-}1)H_2O \qquad (36)$$

La forme d'hydroxyle de zinc formée dépend du pH (rapport molaire Zn^{2+}/OH^-) et de la température. Par exemple, il peut y avoir formation de $ZnOH^+$ en solution faiblement acide et neutre (pH entre 6 et 8), tandis que du $Zn(OH)_2$ solide est formé en solution plus basique (pH > 9). Il faut une solution fortement basique (pH > 13) pour former du $Zn(OH)_4^{2-}$ [183]. Selon le modèle des unités de croissance, les ions $Zn(OH)_n^{2-n}$

sont les unités de croissance polaire qui vont mener à la croissance anisotropique d'un cristal de ZnO selon l'axe c (direction [0001]) [60,149]. De plus, l'hydroxyle peut se transformer sous une autre forme de composé intermédiaire qui va devenir l'amas primaire de la phase de croissance. En effet, dépendant des conditions expérimentales (principalement le pH et le niveau de sursaturation), il se peut que les unités de croissance cristalline se lient par une réaction de déshydratation ($OH^- + OH^- \leftrightarrow H_2O + O^{2-}$) pour former des amas $Zn_xO_y(OH)_z^{(z+2y-2x)-}$ selon les réactions [149]

$$Zn(OH)_4^{2-} + Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow Zn_2O(OH)_6^{4-} + H_2O \quad (37)$$

$$Zn_xO_y(OH)_z^{(z+2y-2x)-} + Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow Zn_xO_y(OH)_z^{(z+2y-2x)-} + H_2O \quad (38)$$

Ces amas vont soit se précipiter en noyaux de ZnO lorsqu'ils auront atteint une taille suffisante ou se lier à d'autres espèces en solution pour former d'autres types de composés intermédiaires.

La clé pour obtenir des dépôts ordonnés de nanostructures (nanotiges alignées verticalement) ayant la morphologie voulue est de trouver quels paramètres auront le plus d'influence sur la germination et la croissance et de balancer les deux phénomènes pour obtenir le produit voulu. Les paramètres importants dans un procédé liquide sont:

- *Température de réaction* : la température de réaction a un effet direct sur le taux de germination. En effet, une température plus élevée permet la dissociation de plus de molécules de précurseur, ce qui augmente la concentration en amas primaires et favorise la synthèse de nombreuses particules de petite taille. Des

températures plus élevées peuvent aussi favoriser la croissance de nanostructures plus longues et plus cristallines. Une certaine température doit être atteinte pour qu'il y ait décomposition du précurseur. La température de réaction a aussi un effet indirect sur le transport et la croissance en jouant sur le taux d'évaporation ou de vaporisation du solvant [171];

- *Temps de réaction* : généralement, plus le temps de réaction est long, plus les nanostructures sont allongées et moins elles ont de défauts cristallins. En effet, les procédés rapides à haute concentration de réactifs ont tendance à générer beaucoup de noyaux aux dépens de la cristallinité. En moyenne, le temps de réaction minimal pour la formation de nanotiges d'une longueur de 200 nm est d'une heure;
- *Concentration des réactifs* : plus la concentration des réactifs est élevée, plus le taux de germination sera élevé;
- *Solvant* : la solubilité des sels électrolytiques comme le ZAD dépend de la constante diélectrique et de la polarité du solvant [23]. Généralement, le taux de réaction est plus élevé lorsque la solubilité du précurseur est plus grande. Même que si le bon solvant n'est pas utilisé, il n'y aura pas de croissance de ZnO [160]. Le solvant a aussi une influence sur l'activité des espèces chimiques en solution [71], sur la morphologie [182] et sur la cristallinité des dépôts [175];

- *Rapport Zn^{2+}/ligand ou groupe fonctionnel dans le composé intermédiaire (ex. Ac^-) ou dans l'unité de croissance polaire (ex. OH^-)* : influence la morphologie et la structure cristalline des nanostructures synthétisées [160];
- *Concentration en eau* : l'eau joue un rôle majeur dans tout procédé impliquant un sel en permettant l'hydrolyse du sel et l'agrégation et la formation des unités de croissance. Le taux de germination et de croissance augmente avec la concentration en eau [166]. Par exemple, si on utilise du ZAD comme précurseur, le taux de germination est principalement limité par la miscibilité de l'eau dans le solvant [23];
- *Rapport Zn^{2+}/Additif* : influence la morphologie et la taille des nanostructures;
- *Additifs* : Plusieurs espèces chimiques peuvent être ajoutées aux solutions pour agir comme promoteurs ou inhibiteurs de germination et de croissance (axiale ou latérale). Par exemple, les additifs polymériques (PEG400, PVP), de chélation (EDA), de complexion (MEA, NH_4F) ou surfactants organiques (CTAB) viennent changer la morphologie des nanostructures en aidant au transport des amas de ZnO et en favorisant leur organisation lors de la croissance. L'addition de substances basiques favorise le taux de germination aux dépens de la croissance cristalline;
- *Substrat* : lorsqu'un substrat possédant une relation épitaxique avec le ZnO est utilisé (ex. Saphir (0001), Pt (111)), la germination et la croissance selon l'axe *c* du ZnO est favorisée. Lorsque le substrat est amorphe ou lorsque son réseau cristallin

est très différent de celui du ZnO, des noyaux orientés aléatoirement sont formés à la surface du substrat [184].

1.3.4 Formation de ZnO en utilisant l'acétate de Zinc

L'acétate de zinc dihydrate (ZAD) se distingue parmi les précurseurs de ZnO possibles par la forte liaison chimique entre le Zn et le ligand acétate (Ac), ce qui permet de synthétiser du ZnO sous une large gamme de conditions expérimentales. Trois méthodes permettent de transformer le ZAD en ZnO nanostructuré : la décomposition thermique directe à des températures supérieures à 200 °C, le chauffage dans des solutions alcooliques ou polyoliques sans l'ajout d'une base, et la formation de suspensions colloïdales de nanoparticules à basse température en présence d'un surplus de OH^- [158]. La méthode de synthèse la plus populaire avec l'acétate de zinc comme précurseur est l'hydrolyse, où de l'eau ajoutée (ou l'eau d'hydration du ZAD) brise la molécule de précurseur et forme du ZnO. Dans ce cas, on considère que la réaction chimique simplifiée suivante aura lieu :

$$Zn(Ac)_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2\ HAc \qquad (39)$$

Toutefois, plusieurs chemins de réactions sont possibles pour arriver au même produit final et il semble difficile de déterminer lesquels sont favorisés sous quelles conditions. Lorsque le ZAD est en solution alcoolique basique, trois grandes familles d'amas primaires ont été observées : l'oxyacétate ou acétate de zinc basique $Zn_4O(Ac)_6$ ou son homologue le $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$, l'éthoxyacétate $(EtOZnAc)_n$ formant des structures fibreuses, et le monomère hydroxyacétate $Zn_5(OH)_8(Ac)_2{\cdot}2H_2O$ aussi appelé hydroxy

double sel de zinc (zinc hydroxy double-salt, Zn-HDS) ou hydroxyde d'acétate de zinc stratifié (layered hydroxide zinc acetate, LHZA) qui forme des couches lamellaires [158]. Ces amas primaires constituent en quelque sorte une alternative à l'unité de croissance habituelle (l'hydroxyle de zinc) que les espèces chimiques en présence dans le système peuvent prendre lorsque les conditions sont favorables. Il est important de connaître l'amas primaire impliqué dans le procédé, car sa structure va avoir une forte influence sur la forme que va prendre la nanostructure de ZnO en croissance. Ainsi, le tétraèdre Zn_4O dans l'oxyacétate de zinc a la même structure moléculaire que le polyèdre de coordination du ZnO, ce qui explique sa propension à former du ZnO lorsqu'il est séparé du ligand acétate.

Chacun de ces composés peut être formé lorsque la solution est chauffée et il est possible de favoriser la formation d'un des types de composés en ajustant les conditions expérimentales. Par exemple, en solution dans l'EtOH ou le PrOH, le ZAD a tendance à former de l'oxyacétate [158] selon la réaction suivante

$$4\ Zn(Ac)_2{\cdot}2H_2O \rightarrow Zn_4O(Ac)_6 + 7\ H_2O + 2\ HAc \qquad (40)$$

L'addition d'eau augmente l'activité de toutes les espèces chimiques en solution et augmente la concentration des composés intermédiaires, car les réactions d'hydrolyse permettent de détacher les Ac^- des Zn^{2+}[164]. Ainsi, l'eau peut réorganiser les espèces en conformation tétraédrale de l'oxyacétate de zinc et former de l'hydroxyacétate [158]:

$$Zn_4O(Ac)_6 + Zn(Ac)_2 + 9\ H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8(Ac)_2{\cdot}2H_2O + 6\ HAc \qquad (41)$$

Hosono *et al.* ont montré qu'il était possible de produire des amas de ZnO sans ajouter un hydroxyde pour augmenter le pH des solutions [169], donc avec une solution neutre ou basique. Avec une solution relativement acide de MeOH et de ZAD, des nanoparticules de ZnO furent produites en passant par le LHZA. En changeant le solvant pour du EtOH ou du 2-ME, une forme de LHZA plus riche en acétate fut produite, le a-LHZA. La formation de LHZA est un processus chimique complexe impliquant tout d'abord la solvation par le MeOH ($[Zn(MeOH)_6]^+$), la formation de complexes methoxy-acétate, l'hydrolyse par l'eau ajoutée ou provenant du ZAD pour former l'hydroxyle $[Zn(OH)_n^{2-n}]$, la polymérisation des complexes et la cristallisation en LHZA. La cinétique de l'hydrolyse et de la polymérisation est fortement influencée par la concentration en eau de la solution. La transformation du ZAD en ZnO en milieu acide peut donc se faire donc comme suit :

$$5\ Zn(Ac)_2{\cdot}2H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8(Ac)_2{\cdot}2H_2O + 8\ HAc \tag{42}$$

$$Zn_5(OH)_8(Ac)_2{\cdot}2H_2O \rightarrow 5\ ZnO + 2\ HAc + 5\ H_2O \tag{43}$$

Finalement, lorsque de l'eau est ajoutée, il peut y avoir une étape additionnelle entre les amas primaires et le ZnO. On a vu à la section précédente qu'avant d'être fixés dans un cristal sous forme de ZnO, les atomes de zinc et d'oxygène prennent souvent la forme d'une unité de croissance cristalline, l'hydroxyle $Zn(OH)_n^{2-n}$. Certains auteurs ont émis l'hypothèse que les amas primaires perdaient éventuellement leurs ligands acétate par hydrolyse pour se transformer en unités de croissance [163]. Bref, la formation de ZnO en utilisant le ZAD comme précurseur en milieu liquide est encore

aujourd'hui un sujet chaud. Plusieurs chemins de réaction sont possibles et il est difficile de prédire les conditions favorisant l'un ou l'autre. En définitive, il est important d'effectuer de la caractérisation des étapes intermédiaires du procédé pour pouvoir isoler quel chemin de réaction est privilégié.

1.3.5 Formation de ZnO en utilisant l'acétylacétonate de Zinc

L'acétylacétonate de zinc hydrate ($Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot H_2O$ ou $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$) est un autre composé précurseur populaire pour le ZnO, mais il a surtout été utilisé pour la croissance par dépôt chimique en phase vapeur [57,58]. L'intérêt principal de son utilisation est que, lorsqu'il y a une présence suffisante d'eau, le $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$ peut être transformé en ZnO cristallin par décomposition thermique à des températures aussi basses que 110°C selon la réaction générale [185]

$$Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot H_2O_{(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + 2\ C_5H_8O_{2(g)} \qquad (44)$$

Quelques expériences ont aussi été faites pour voir comment ce précurseur se comporte en milieu liquide, mais sa décomposition n'a pas été autant étudiée que celle du ZAD. Kamata *et al.* disent avoir produit des nanoparticules de ZnO par hydrolyse de $Zn(AcAc)_2$ en solution aqueuse à des températures aussi basses que 25 et 80°C [186]. Iwasaki *et al.* rapportent la formation de nanoparticules de ZnO très fines (< 9 nm) avec du $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$ en solution alcoolique en présence de faibles quantités d'eau avec un ajout de NaOH par une réaction d'échange de ligand ($AcAc^-$ contre OH^-) induite par l'eau [165]. En fait, certains auteurs avancent qu'en présence de NaOH, il n'y aurait pas formation d'hydroxyle $Zn(OH)_2$ comme avec les autres

précurseurs, mais que le composé intermédiaire final avant la cristallisation du ZnO serait plutôt un hydroxyacétylacétonate Zn(AcAc)OH [187].

Plus récemment, le $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$, en solution avec le stabilisant oleylamine ($C_{18}H_{37}N$), a permis la synthèse de nanoparticules de différentes formes et de rubans de nanotiges agrégées [176]. De plus, la sublimation de fibres de $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$ suivi par sa réaction avec de la vapeur d'eau surchauffée et un traitement thermique à 800°C en atmosphère d'oxygène a permis la conversion du précurseur en microfibres de ZnO formées par des nanochaînes de nanocristaux de ZnO [188]. La formation de ce type de structures est probablement liée au processus d'attachement orienté. Bref, le $Zn(AcAc)_2 \cdot H_2O$ est un précurseur prometteur à cause de sa faible température de dissociation, mais moins d'articles ont été consacrées à son étude qu'à celle du ZAD.

1.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

La connaissance des phénomènes physico-chimiques impliqués dans un procédé de fabrication permet de prédire en partie les résultats qui seront obtenus lors d'une expérience. En pratique, la plupart des procédés de fabrication impliquent trop de paramètres ou sont trop complexes pour être modélisés précisément. La caractérisation des matériaux est donc essentielle pour relier les paramètres expérimentaux aux propriétés des produits du procédé. Cette section décrit sommairement le fonctionnement des différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que la motivation de l'utilisation de chaque technique dans le cadre du projet.

1.4.1 Diffraction de rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX), utilisée depuis 1912, permet de connaître les détails de la structure interne des cristaux avec une résolution de l'ordre de l'ångström [189]. Cette technique est habituellement la première à être utilisée quand on fait face à un échantillon inconnu et que l'on veut obtenir de l'information sur sa cristallinité.

La diffraction des rayons X sur les plans cristallins est considérée comme un genre de réflexion des rayons sur les « miroirs » que sont les plans cristallins, car les angles d'incidence et de « réflexion » sont égaux. Pour obtenir un motif de diffraction, on balaye l'échantillon à différents angles entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (2θ). S'il existe une phase cristalline dans un échantillon, il sera donc possible d'obtenir un signal de diffraction. On obtient un signal de diffraction lorsque la longueur d'onde des rayons incidents est du même ordre de grandeur que la distance entre les plans du cristal étant correctement orientés. On dit communément que ces plans sont « à Bragg », car ils satisfont la Loi de Bragg reliant la position des pics de diffraction à la longueur d'onde des rayons incidents λ et aux distances interplanaires d identifiant chacun des plans cristallins :

$$\lambda = 2d\sin\theta \ . \tag{45}$$

Par la suite, à l'aide de comparaisons avec les bases de données expérimentales, on peut identifier le ou les cristaux qui diffractent. La fiche de référence utilisée pour le ZnO dans le cadre de ce projet fut la fiche JCPDS (Joint

Committee on Powder Diffraction Standards) numéro 36-1451, reproduite partiellement au tableau 1.7 où (*hkl*) sont les indices de Miller des plans cristallins.

Tableau 1.7 : principaux plans cristallins du ZnO et leur intensité de diffraction

h	k	l	d (Å)	I (%)
1	0	0	2,81430	57
0	0	2	2,60332	44
1	0	1	2,47592	100
1	0	2	1,91114	23
1	1	0	1,62472	32
1	0	3	1,47712	29
2	0	0	1,40715	4
1	1	2	1,37818	23
2	0	1	1,35825	11
0	0	4	1,30174	2

Le désavantage principal de cette technique est qu'elle ne permet pas d'obtenir de l'information sur un endroit en particulier de l'échantillon. Le faisceau de rayons X ne pouvant être focalisé, il irradie généralement toute la surface de l'échantillon, donnant un signal de diffraction proportionnel au volume de cristallites présentes. Il est possible de réduire la largeur du faisceau en utilisant des diaphragmes ou fentes, mais le signal perd de l'intensité.

Avec la DRX, il est aussi possible d'obtenir toutes sortes d'informations additionnelles sur la cristallinité de l'échantillon. Par exemple, une diminution de la taille des cristaux élargit les pics de diffraction. On peut donc estimer la taille des grains *t* dans l'échantillon en utilisant la formule de Scherrer

$$t = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \tag{46}$$

avec B la largeur (en rad) du pic et θ_B sa position. La présence de contraintes résiduelles menant à des déformations du cristal peut aussi influencer les pics de diffraction. Ainsi, une déformation uniforme du réseau cristallin va causer un déplacement du pic tandis qu'une déformation non uniforme va l'élargir. La comparaison des intensités relatives de pics avec la fiche de référence permet aussi de déterminer s'il y a une orientation préférentielle des cristallites dans l'échantillon.

Dans le cadre de ce projet, la technique DRX fut utilisée pour comparer la cristallinité de différents échantillons et établir des relations qualitatives entre les paramètres expérimentaux et la cristallinité. La DRX fut aussi utilisée pour tenter d'identifier les composés intermédiaires des réactions chimiques impliquées et d'estimer à quel niveau d'irradiation laser les composés précurseurs se transforment en ZnO.

1.4.2 Microscopie électronique

1.4.1.1 Balayage

La microscopie électronique par balayage (MEB) permet de rapidement observer la morphologie des dépôts jusqu'à une résolution de l'ordre du nanomètre. Contrairement aux images saisies par un microscope optique, les images de MEB sont d'une grande profondeur de champ et permettent d'observer des détails de structures tridimensionnelles à haute résolution grâce à la faible longueur d'onde des électrons.

L'image est construite en balayant à haute vitesse l'échantillon, placé dans une chambre sous vide, avec un faisceau électronique et en capturant les électrons secondaires qui sont générés par l'irradiation du faisceau. Généralement, les meilleures images sont obtenues avec des échantillons conducteurs qui permettent aux électrons secondaires de s'échapper sans problème de la zone d'interaction du faisceau électronique. Pour des échantillons plus isolants (polymères, verre, échantillons biologiques), il faut déposer une couche mince d'un matériau conducteur pour l'observation. Il est aussi possible d'utiliser un MEB environnemental (MEBE) qui permet d'observer des échantillons sous une atmosphère d'eau. La vapeur d'eau décharge les surfaces de l'échantillon par collision et permet d'obtenir une image claire.

Dans le cadre de ce projet, le MEBE fut la première étape de caractérisation et servit à l'observation générale des produits. De plus, comme les substrats de quartz étaient isolants, il a fallu utiliser le MEBE en mode « faible vide » pour obtenir une bonne image.

1.4.1.2 Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) diffère de la MEB par l'utilisation d'une tension d'accélération beaucoup plus grande (typiquement entre 100 et 400 kV) et par la position du détecteur électronique d'imagerie; le détecteur est maintenant placé sous l'échantillon et permet de capturer une image en transmission. L'avantage principal est un gain énorme en résolution, car il est maintenant possible

d'observer la trace laissée par des atomes individuels dans un réseau cristallin. Le désavantage principal est la complexité de la technique. En plus de devoir avoir un échantillon très mince (< 100 nm), l'appareil lui-même est difficile à opérer et les subtilités reliées aux mécanismes de contraste (épaisseur, numéro atomique *Z*, diffraction) sont tellement nombreuses qu'il devient difficile d'interpréter les images justement. Son coût d'utilisation est aussi plus élevé que la plupart des autres techniques de caractérisation.

En plus des nombreux modes d'imagerie, les MET ont la capacité de produire des motifs de diffraction encore plus détaillés qu'au DRX. Dans le cadre de ce projet, le MET fut utilisé pour déterminer la direction de croissance des nanostructures, leur niveau de cristallinité et pour saisir des images à haute résolution. Ces images, spécialement lorsque les franges de réseau cristallin (lattice fringes) sont visibles, permettent d'obtenir de l'information sur le mécanisme de croissance des nanostructures.

1.4.3 Spectroscopie

1.4.3.1 Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle où on utilise un laser pour exciter les modes vibrationnels (phonons) des molécules. La matière absorbe les photons et les réémet avec une énergie légèrement inférieure (diffusion inélastique). La différence d'énergie, le « Raman shift », correspond à l'énergie du mode de vibration. Chaque molécule ou cristal a des fréquences de

vibrations spécifiques qui dépendent de la position des atomes dans la molécule ou dans le réseau cristallin. On utilise souvent la spectroscopie Raman en tandem avec la spectroscopie IR. En l'effet l'absorption de photons IR excite habituellement les modes vibrationnels qui ne sont pas actifs Raman. La figure 1.5 présente les modes de vibrations caractéristiques du ZnO ainsi que leur activité IR ou Raman. Les modes Raman polaires du ZnO (A_1 et E_1) sont séparés en deux branches, la branche longitudinale optique (LO) et la branche transverse optique (TO).

Avec un spectre Raman, il est donc possible d'identifier le réseau cristallin et de déceler des perturbations du réseau idéal monocristallin sous la forme de variation de position ou de largeur des pics. Il est aussi possible de déceler la présence d'impuretés ou de défauts qui vont entraîner l'apparition de nouvelles vibrations normalement interdites dans le réseau cristallin.

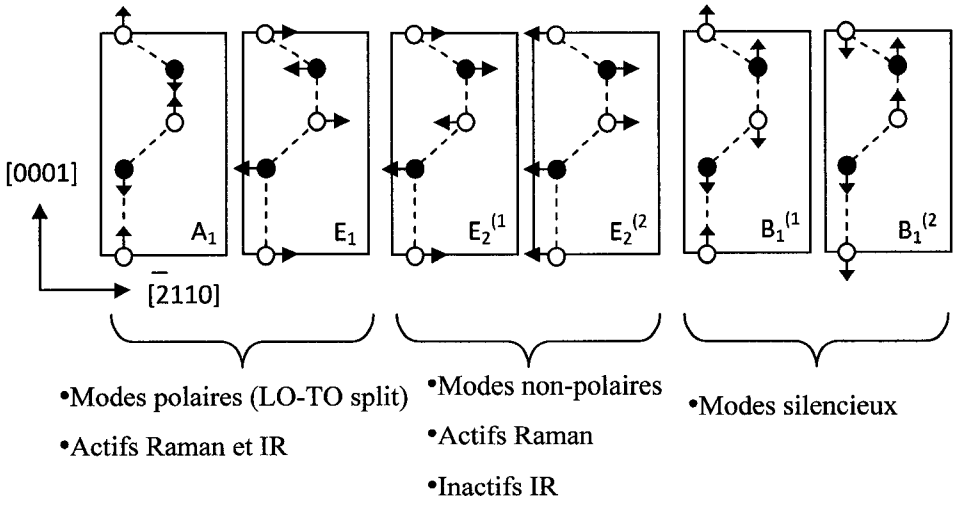

Figure 1.5 : Modes de vibration du ZnO (groupe d'espace P63mc)

1.4.3.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un phénomène au cours duquel la matière absorbe un photon et en réémet d'autres à des longueurs d'onde en fonction du matériau. En spectroscopie de photoluminescence, on va donc exciter l'échantillon avec une source lumineuse (habituellement un laser) et mesurer à quelles fréquences les photons sont réémis à l'aide d'un spectromètre. La réponse lumineuse permet d'obtenir de l'information sur la nature de l'échantillon. Par exemple, l'absorption de photons UV par le ZnO génère des excitons et entraîne une série de processus photoluminescents à des énergies supérieures à la bande interdite. Ces processus sont représentés à la figure 6 où NR veut dire transition non radiative.

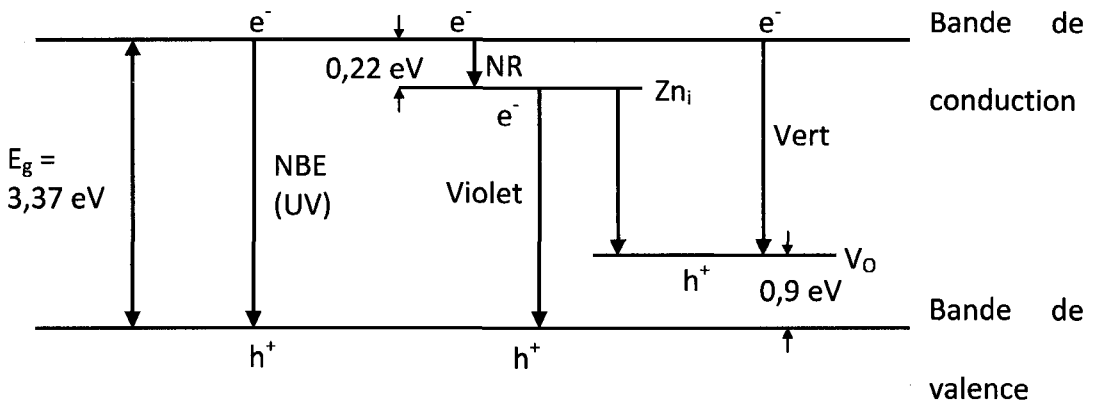

Figure 1.6 : Structure de bande du ZnO et mécanismes d'émission PL (adapté de [190])

La recombinaison des excitons donne lieu à de l'émission dite « near band edge » (NBE) autour de 380 nm, dans l'UV. Un pic de PL dans l'UV très pointu et

intense indique que l'échantillon est d'une grande qualité cristalline. Un décalage vers le rouge de cette émission indique généralement que la bande interdite a été réduite par un chauffage [190]. Une absence de l'émission UV indique que l'on est en présence d'un échantillon de mauvaise qualité, qu'il y a extinction de la PL à cause d'espèces chimiques adsorbées en surface de l'échantillon, ou que les cristaux sont trop petits pour émettre. On observe aussi des bandes de PL plus larges dans le visible, entre 400 et 700 nm. Ces bandes sont attribuées à la présence de défauts intrinsèques (atomes de zinc interstitiels Zn_i ou lacunes d'atomes d'oxygène V_O) incorporés en surface lors du procédé de fabrication et sont sujettes aussi à des changements dus à la modification de la structure de bande. Pour évaluer indirectement la qualité cristalline d'un échantillon, on compare donc l'intensité de la bande UV à l'intensité de la bande visible. L'intensité et la forme des bandes de PL sont aussi fortement dépendantes des paramètres physiques de l'échantillon (ex. dimensions, morphologie, surface efficace) et des paramètres d'acquisition (ex. densité d'énergie, surface irradiée) [191].

1.4.3.3 Rayons X

Lorsqu'un faisceau électronique irradie la matière, il y a génération d'électrons secondaires, mais aussi génération de rayons X. C'est pourquoi dans les MEB et les MET, il y a habituellement un détecteur de rayons X. Les rayons X générés sont un très bon indicateur du type d'atome présent dans la zone irradiée, car ils correspondent aux énergies caractéristiques des couches électroniques des atomes. Deux types de détecteurs sont utilisés, les spectromètres dispersifs en énergie (SDE) et les

spectromètres dispersifs en longueur d'onde (SDL). Ce sont les SDE qui sont le plus utilisés, car, bien que moins précis, ils sont moins coûteux et nécessitent un temps d'acquisition moins long. L'utilisation d'un SDE permet de rapidement avoir de l'information sur le contenu élémentaire d'un endroit très localisé de l'échantillon. Il est aussi possible faire des analyses quantitatives pour obtenir les pourcentages atomiques ou massiques de chaque élément présent. Les analyses quantitatives nécessitent toutefois l'utilisation de standards et de méthodes de correction du signal. L'acquisition d'un spectre SDE dans un MET est très utile dans le cas des nanostructures, car on peut prendre un spectre sur une nanostructure (ex. une nanotige) individuelle. La plus grande tension d'accélération du MET permet aussi d'exciter plus de couches atomiques et les éléments les plus lourds. Les deux types de SDE furent utilisés dans ce projet.

CHAPITRE 2: DÉMARCHE, ORGANISATION GÉNÉRALE ET COHÉRENCE DES ARTICLES

2.1 DÉMARCHE SCIENTIFIQUE ET ORGANISATION DE LA RECHERCHE

Le projet est principalement de nature expérimentale, car il s'agit d'adapter un concept de procédé laser à la synthèse sol-gel moderne pour produire des nanostructures de ZnO, ce qui n'avait jamais été tenté auparavant. En effet, la complexité des phénomènes impliqués (interactions laser-fluide, système chimique hors d'équilibre) ainsi que leur interdépendance (le chauffage affecte le transport et la croissance et vice-versa) et leur nature multidisciplinaire (mécanique, chimie et physique) constituent un problème de modélisation de taille, rendant difficile l'intégration d'un volet simulation à la thèse.

Au début du projet, peu d'informations étaient disponibles sur la nature du procédé. La démarche scientifique utilisée a donc été itérative, impliquant l'alternance du dépôt et de la caractérisation en s'approchant progressivement des résultats souhaités en variant les paramètres expérimentaux. Tout d'abord, les paramètres expérimentaux influençant le plus les résultats ont été identifiés en faisant des liens avec les procédés similaires (section 1.2 et 1.3). Ce sont les paramètres laser (puissance et temps d'exposition) et les paramètres de solution (nature et concentration du composé précurseur, nature du solvant, nature et concentration des additifs).

L'expérimentation qui suivit l'identification de ces paramètres peut être divisée en quatre périodes. La première période consista en l'isolation des paramètres laser permettant de déposer du ZnO sans faire varier les paramètres de la solution. Une quantité élevée de précurseur fut donc mélangée avec le solvant afin de s'assurer que la réaction ait lieu et que du ZnO soit déposé sur le substrat. Dans le but de respecter un des critères de conception du procédé (voir introduction, section ii), que le procédé soit doux, la solution de départ et les autres qui suivirent ne contenaient pas non plus d'hydroxyde additionnel (NaOH, KOH ou autres), substances dangereuses qui peuvent en plus intégrer des impuretés dans le produit final. De plus, les expérimentations furent commencées à faible puissance (5-30 W) et à temps d'exposition court (2 à 10 secondes) pour limiter la hausse de température au minimum.

Lors de cette première période d'expérimentation, la puissance et le temps d'exposition furent donc augmentés progressivement jusqu'à ce que des nanotiges de ZnO soient obtenues, les nanotiges étant le type de nanostructures ayant le plus grand potentiel d'application. Une fois cette étape franchie, il s'agissait de caractériser le matériau en utilisant différentes techniques de caractérisation (voir section 1.4). Ensuite commença la deuxième période d'expérimentation : la production d'échantillons avec une variation plus systématique des paramètres laser de manière à établir des liens directs entre ces paramètres et les résultats obtenus.

La troisième période d'expérimentation fut similaire à la première, mais ce sont les paramètres de la solution qui furent variés. Toutefois, comme la nature du

précurseur fut changée, il a aussi fallu trouver de nouveaux paramètres laser permettant de déposer du ZnO avec les nouvelles solutions. Cette période d'expérimentations fut la plus longue, car le comportement des nouvelles substances chimiques utilisées était inconnu. Finalement, la quatrième période d'expérimentations consista en la reprise de différentes expériences de la troisième période dans un but de caractérisation systématique.

La troisième et la quatrième période d'expérimentations ont aussi permis de faire ressortir une série de paramètres expérimentaux reliés à la géométrie et la goutte de solution déposée. Ces paramètres n'avaient jusque-là pas été considérés, car ils sont reliés aux conditions expérimentales spécifiques au procédé et la littérature scientifique ne les mentionne pas. Ces nouveaux paramètres sont le volume de la goutte de solution, la vitesse d'approche de la goutte par rapport au substrat, et la viscosité et la tension de surface de la solution. Ces trois paramètres ont une influence directe sur la géométrie de la goutte (largeur, courbure de la surface, épaisseur) et sur son évolution après avoir été déposée sur le substrat.

Comme la goutte est à la fois le médium d'absorption du faisceau laser et la source de réactifs, sa géométrie va avoir une influence sur la distribution de température et la morphologie des dépôts. La géométrie de la goutte a aussi une influence sur la capacité du solvant à s'enflammer lors de l'irradiation laser. Lorsque le solvant s'enflamme, la morphologie des dépôts obtenus s'en trouve complètement modifiée (voir section 5.4.5). Face à ces problèmes de contrôle potentiels, l'approche

préconisée fut de tenter de minimiser au maximum les variations de géométrie de goutte en choisissant un petit volume de solution.

2.2 PRÉSENTATION DES ARTICLES ET COHÉRENCE AVEC LES OBJECTIFS

2.2.1 Article 1: Fast synthesis of ZnO nanostructures by laser-induced decomposition of zinc

Le premier article de cette thèse constitue le compte-rendu de la première et de la deuxième phase d'expérimentations. Le procédé de dépôt y est présenté sous sa forme initiale, sans optimisation de la méthode expérimentale utilisée. La principale innovation de cet article est l'utilisation d'une nouvelle méthode pour la synthèse de nanostructures de ZnO et la démonstration de ses possibilités. Les résultats ne sont pas exceptionnels par rapport à ceux rapportés par d'autres techniques plus matures, mais la rapidité et la simplicité du procédé le sont. Ainsi, une bonne partie de l'article est consacrée à expliquer le procédé, son fonctionnement, et les phénomènes responsables de la morphologie des dépôts. Cette approche a su convaincre les réviseurs que la technique avait du potentiel et était suffisamment originale pour qu'il soit pertinent de publier un tel article dans un journal de chimie généraliste à facteur d'impact relativement élevé comme *Inorganic Chemistry*. Les principaux accomplissements de cet article sont les suivants :

- Les paramètres qui permettent de déposer des nanostructures de ZnO avec une solution fixe de $Zn(AcAc)_2$ ont été identifiés;

- L'influence des paramètres laser sur le dépôt à base de $Zn(AcAc)_2$ a été déterminée;
- La variation spatiale de la morphologie des nanostructures a été expliquée;
- Un modèle qualitatif de mécanisme de croissance des nanostructures a été proposé.

De plus, l'ajout d'une section sur la reproductibilité et la sélectivité du procédé à la fin de l'article, à la demande des réviseurs, a fait en sorte que les faiblesses du procédé dans sa forme initiale sont apparues plus clairement. Ainsi, à la suite de la rédaction de cet article, un certain nombre de mesures ont été prises pour éliminer certains facteurs qui nuisaient avec la reproductibilité et la sélectivité. Par exemple, le compte-gouttes standard utilisé fut par la suite remplacé par une micropipette permettant de limiter le volume de solution transféré au substrat.

Finalement, cet article est en ligne directe avec les objectifs de la thèse (voir sections iii et iv). Le premier objectif spécifique, déterminer l'influence des paramètres laser sur les nanostructures de ZnO, et le deuxième, élucider le mécanisme de croissance des nanostructures de ZnO, ont aussi été atteints par cet article. Ainsi, la démonstration de la faisabilité du procédé pour la synthèse de nanostructures de ZnO a été faite et une partie de la caractérisation et de la paramétrisation du procédé a été complétée.

2.2.2 Article 2: Influence of solution parameters for the fast growth of ZnO nanostructures by laser-induced chemical liquid deposition

Le deuxième article est un extrait de la troisième et quatrième période d'expérimentation. Après avoir démontré la faisabilité de la méthode pour le dépôt de nanostructures de ZnO lors du premier article, il fallait tenter d'optimiser le système chimique pour obtenir un dépôt plus homogène et, si possible, un alignement des nanostructures. Encore une fois, le côté innovateur et original de cet article provient de l'utilisation d'une nouvelle technique rapide et simple pour déposer localement des nanostructures de ZnO. Les principaux accomplissements de cet article sont :

- Avoir déterminé les paramètres laser qui fonctionnent avec un deuxième précurseur, le $Zn(Ac)_2$;
- Avoir déterminé l'influence des paramètres chimiques sur les dépôts à base de $Zn(Ac)_2$;
- Avoir déterminé l'influence de la géométrie de la goutte sur les dépôts à base de $Zn(Ac)_2$;
- Avoir déterminé quels paramètres et quels types de nanostructures vont donner un meilleur signal de photoluminescence (PL).

Le contenu de cet article montre qu'en faisant varier les paramètres chimiques du procédé, on peut avoir un contrôle sur la morphologie (forme et alignement) des dépôts. Les résultats de cet article démontrent aussi une progression au niveau de la reproductibilité et de la sélectivité du procédé. Le travail contenu dans cet article est

donc en lien avec le premier et le troisième objectif principal de cette thèse, soit le développement et la paramétrisation d'un procédé possédant le plus de caractéristiques possible du procédé de nanofabrication idéal. De plus, avec la démonstration de l'influence des paramètres de solution sur les nanostructures et du potentiel des nanostructures pour l'émission photoluminescente, les deuxième et quatrième objectifs spécifiques ont été atteints.

2.3 CONTRIBUTION PERSONNELLE AUX ARTICLES

Pour le premier article, j'ai effectué la revue de littérature, les expérimentations ainsi que la grande majorité de la caractérisation (MEB, SDE, Raman, DRX) et de la rédaction, ce qui constitue autour de 90 % du travail. Le deuxième auteur, le Dr Rémi Longtin, a participé aux mesures de DRX ainsi qu'à la rédaction de cette partie de l'article. En ce qui concerne la caractérisation au MET, j'étais présent lors des mesures pour diriger les investigations, mais c'était Jean-Philippe Masse du CM^2 qui opérait le microscope. En effet, bien qu'ayant été formé pour opérer l'appareil, son utilisation est longue et laborieuse et j'ai préféré faire affaire avec un expert pour épargner du temps. Je me suis toutefois chargé de l'interprétation des résultats.

Ma contribution personnelle au deuxième article est de la même nature et ampleur que pour le premier article, c'est-à-dire que je me suis occupé de la préparation des échantillons, de la rédaction, de l'analyse des résultats et de la majorité de la caractérisation. Cette fois, c'est le Dr Riadh Smirani de l'INRS-Énergie et

Matériaux qui fut appelé à contribuer à la caractérisation. En effet, les mesures de photoluminescence et une partie des mesures de DRX furent effectuées à l'INRS. De plus, c'est encore Jean-Philippe Masse qui a effectué les mesures de MET. Je me suis tout de même occupé de l'interprétation des résultats et de la rédaction de ces parties de l'article.

2.4 STATUT DES ARTICLES

Le premier article fut soumis le 11 mai 2007 et resoumis le 6 septembre après révision. Le manuscrit fut accepté le 19 octobre, était disponible en ligne le 22 novembre et publié en version papier le 24 décembre 2007, dans le numéro 26 du volume 46 de *Inorganic Chemistry*, édité par le *American Chemical Society*. Ce journal a été choisi pour la publication du premier article, car il a par le passé publié plusieurs articles clés concernant la synthèse chimique de nanostructures de ZnO. Selon le *citation report 2006* de Thomson, ce journal est le premier de 44 journaux dans la catégorie « Inorganic and nuclear chemistry » et se classait cinquième au niveau du facteur d'impact (3.911).

Le deuxième article fut soumis le 4 avril 2008 à *Applied Physics A* édité par Elsevier. Le facteur d'impact de ce journal, 1.739, est moins élevé que celui de *Inorganic Chemistry*, mais ce journal a très bonne réputation chez les chercheurs en science des matériaux. Beaucoup de mes références proviennent de ce journal et c'est pourquoi il a été choisi pour la publication du deuxième article.

CHAPITRE 3: ASPECTS METHODOLOGIQUES

3.1 CHOIX DU PROCEDE

Le choix du procédé à employer est dépendant du produit que l'on veut obtenir, mais surtout des moyens que l'on possède. Au début du projet, l'approche en phase gazeuse était privilégiée à cause de l'expertise du laboratoire avec ce procédé. L'idée initiale était de produire des nanoparticules de ZnO en phase gazeuse par pyrolyse IR d'un mélange d'oxygène et d'acétylacétonate de zinc. Après presque un an d'expérimentations peu concluantes, il fut choisit d'utiliser un système plus simple pour tenter de déposer du ZnO par germination hétérogène sur un substrat dans un réacteur classique de DCPVL. Effectivement, la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules demandait de l'équipement non disponible à l'École Polytechnique.

L'utilisation d'un système plus classique de DCPVL n'a pas non plus été couronnée de succès, car le système de transport du précurseur vers la zone de réaction n'était pas adéquat. C'est pourquoi, en mars 2006, il fut choisit de se tourner vers une approche encore plus simple : mélanger directement le précurseur solide avec un solvant et irradier une goutte de ce mélange déposée sur un substrat, et ce, à l'air libre. Comme il fut mentionné à la section 1.2.3, le procédé de DCPLL est habituellement réalisé avec un laser UV qui induit des réactions photochimiques dans un réacteur rempli de solution. La nouvelle approche était donc une variante plus

simple de DCPLL photothermique où l'on évite l'utilisation d'un réacteur et la préparation de grands volumes de solution.

Heureusement, c'est justement la simplicité du nouveau procédé qui fait sa force et qui permet de déposer rapidement des nanostructures de ZnO. Cependant, l'utilisation de cette approche innovatrice au procédé DCPLL ne fut pas sans heurts, car il était devenu difficile de s'appuyer sur la littérature des procédés lasers pour comprendre le procédé. Effectivement, personne n'avait tenté ce type d'expérience auparavant. De plus, la plupart des articles de DCPLL se contentent de rapporter les résultats sans trop s'attarder aux phénomènes tels que la croissance cristalline. En fait, le nouveau procédé est plus proche des procédés sol-gels que des procédés lasers classiques. C'est pourquoi il a fallu faire des liens entre la littérature de la synthèse chimique en solution et la littérature des procédés laser pour comprendre ce qui se passait au cours de ces expériences de sol-gel laser.

3.2 CHOIX DU LASER

Le laser utilisé pour ce projet fut acheté avec le projet initial de synthèse de nanoparticules en phase gazeuse en tête. Pour ce type de procédé, ce sont les lasers UV permettant la photolyse de substances chimiques en phase gazeuse qui sont le plus efficaces. Les lasers excimer modernes et neufs sont très coûteux. Quelques appels différents aux fabricants ont permis de déterminer qu'un laser excimer neuf pulsé coûtait au minimum 100000 $. De plus, les coûts de maintenance et de tests sont élevés. Par la suite, en se limitant à un procédé de pyrolyse IR en phase gazeuse, ce

sont les lasers CO_2 qui sont devenus les meilleurs candidats. Un laser CO_2 puissant, pulsé et neuf d'une bonne marque (GSI Lumonics par exemple) coûte un minimum de 50000 $. Dans l'usagé, le prix peut descendre à 5000$.

Comme il est important de limiter les coûts et la complexité du projet, un laser CO_2 Coherent GEM 100L d'occasion fabriqué en 2001 fut choisi (coût 8000 USD, valeur à neuf = 22525 USD). C'est un laser continu de 100 W (puissance max estimée 130 W) qui peut aussi être employé en mode pulsé (fréquence jusqu'à 25 kHz) avec une source de tension excitée RF et un refroidissement liquide. De plus, comme c'est un laser destiné à l'intégration dans une machine d'usinage, il est très compact et moins cher. Si l'on compare avec les valeurs de puissances utilisées en pyrolyse IR, cette puissance semble assez élevée pour obtenir des températures suffisantes, surtout s'il est focalisé. L'utilisation d'un laser CO_2 à une longueur d'onde de 10.6 μm a nécessité l'achat de fenêtres et de lentilles en ZnSe, de miroirs en aluminium et d'une décharge de faisceau « beam dump » en aluminium anodisé noir à refroidissement liquide. De plus, comme le faisceau laser est invisible, un injecteur de faisceau fut acheté afin d'aligner une diode laser rouge avec le faisceau laser invisible, rendant plus faciles les alignements subséquents.

3.3 CHOIX DU SUBSTRAT

Les facteurs importants à considérer pour le choix d'un substrat dans un procédé laser sont l'absorption de la longueur d'onde du laser, l'expansion thermique, la réactivité avec le système chimique utilisé, et la relation épitaxique avec le dépôt.

Idéalement, pour avoir substrat compatible avec d'autres procédés de microfabrication et se prêtant bien à la caractérisation, il faudrait utiliser des substrats de silicium. Malheureusement, comme tous les substrats métalliques, le silicium réfléchit la lumière du laser CO_2 et la hausse de température n'est pas assez élevée pour induire les réactions chimiques voulues. Au début du projet, le substrat utilisé fut donc le saphir monocristallin (Al_2O_3) orienté selon l'axe [0001] car ce type de substrat absorbe bien l'IR et permet la croissance épitaxique de ZnO selon l'axe *c*. Le problème du saphir était que son coût était élevé, qu'il était difficile à découper avec la scie de précision disponible dans notre laboratoire et surtout que son expansion thermique était trop élevée. Ainsi, le substrat ne pouvait pas résister à une irradiation de plus de 5 W pendant 5 secondes sans exploser.

Par la suite, des lamelles de verre pour microscopie optique furent utilisées, mais le problème de l'expansion thermique était toujours présent. Finalement, les substrats utilisés pour la majorité des expériences rapportées dans les articles sont des substrats de quartz fondu « fused quartz », qui est un verre de qualité supérieure. Ces substrats répondent à tous les critères fixés. Pour les mesures de PL, un grade supérieur de quartz fondu (Corning 7980) fut utilisé, car le quartz fondu standard n'est pas totalement transparent aux UV, ce qui causait de la fluorescence du substrat.

3.4 CHOIX DES COMPOSANTES DE LA SOLUTION

Le choix du précurseur est très important, car celui-ci a des conséquences au niveau du taux de dépôt, des impuretés introduites et des températures à atteindre

lors de la réaction. Il faut aussi considérer la solubilité du précurseur dans le solvant pour sa sélection. Les premières expériences (article 1) ont été une preuve de concept démontrant qu'il était possible de produire du ZnO avec ce procédé. La concentration en précurseur ($Zn(AcAc)_2$) était trop élevée et la solution sursaturée, ce qui causait la précipitation du précurseur et entraîna un dépôt très hétérogène du ZnO sur le substrat.

Pour le deuxième article, beaucoup plus d'attention fut portée aux composantes de la solution. Ainsi, un nouveau précurseur fut sélectionné (ZAD), de façon à obtenir des solutions plus homogènes et différents additifs (H_2O, MEA) furent utilisés dans le but de provoquer une croissance anisotropique des nanostructures.

3.5 MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour les expériences rapportées dans les articles est présenté à la figure 3.1:

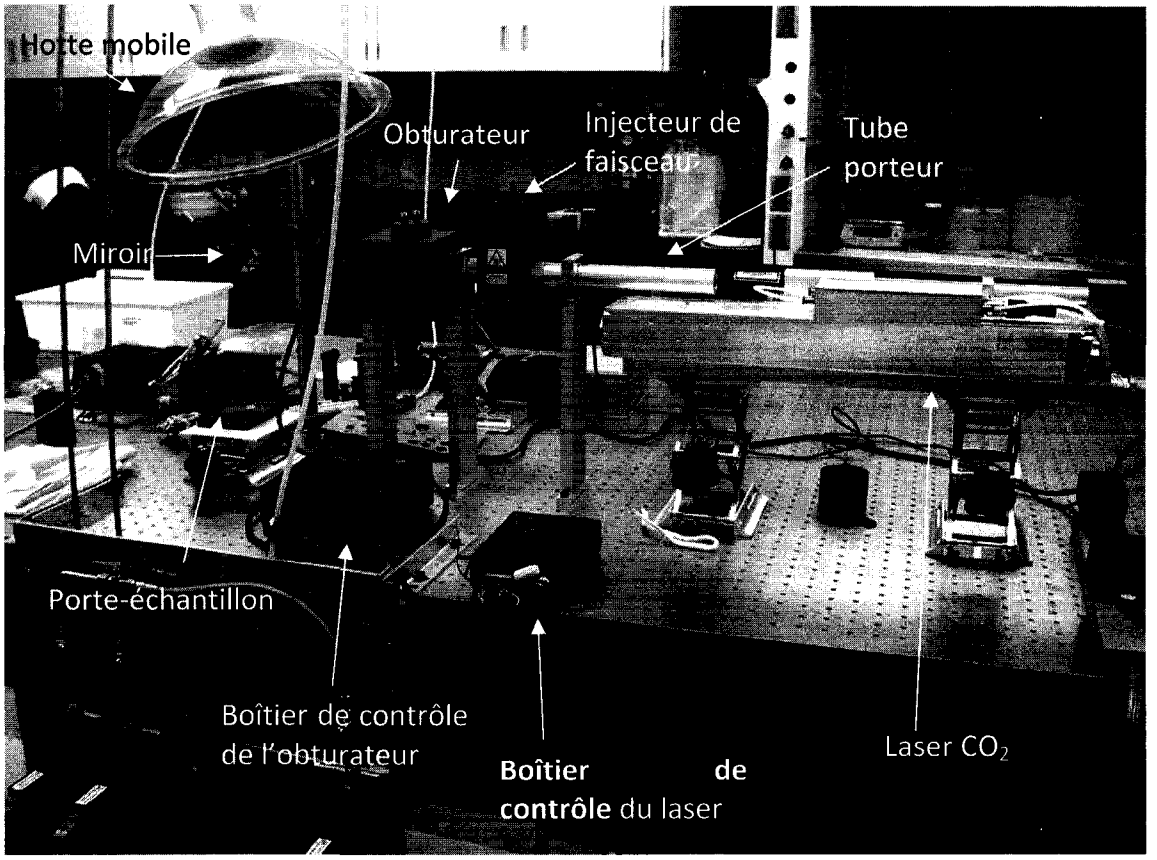

Figure 3.1 : Montage expérimental pour le procédé de DCPLL avec gouttes de solution

À la sortie du laser, le faisceau entre dans le tube porteur qui permet d'éviter que le trajet du faisceau soit à découvert. Le tube porteur et les piliers le supportant permettent aussi l'alignement des deux autres systèmes y étant rattachés, l'injecteur de faisceau et l'obturateur. L'obturateur est un miroir qui dévie le faisceau dans une décharge de faisceau lorsqu'activé. Par la suite, le faisceau laser dévie sur un miroir qui permet de régler l'angle d'incidence du faisceau sur le substrat. Pour éliminer une variable pouvant influencer beaucoup les résultats, il fut choisi de ne pas focaliser le

faisceau laser car nous n'avions pas les moyens nécessaires à la mesure du « waist ». Le diamètre du faisceau laser fut donc celui du faisceau à la sortie du laser (4 mm) pour toutes les expériences.

Le laser peut être commandé de deux manières : en mode manuel avec un bouton sur la boîte de contrôle ou en mode automatique. En mode automatique, la boîte de contrôle reçoit un signal binaire de 7 bits qui correspond à un chiffre de 0 à 127. Un instrument virtuel Labview fut programmé pour commander le laser et son interface est présentée à la figure 3.2:

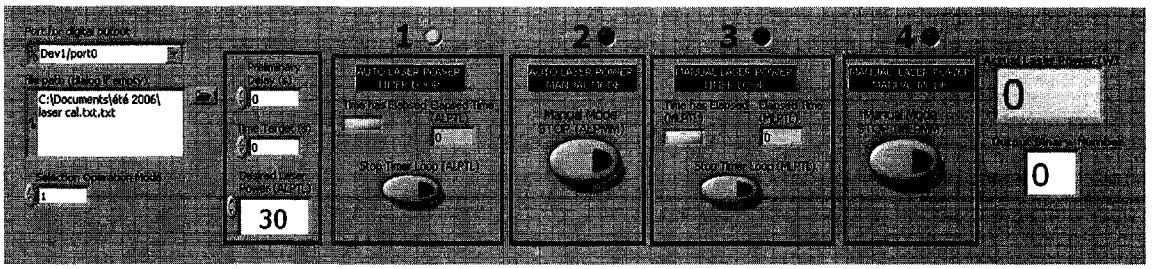

Figure 3.2 : Programme de contrôle du laser

Le programme permet de faire fonctionner le laser pendant une certaine période de temps (mode timer loop) et pendant un temps indéfini (mode manual), à une puissance prédéterminée (mode « auto ») ou à une puissance variable (mode manual) et ce avec la possibilité d'ajouter un délai préliminaire. Pour qu'un nombre binaire envoyé par le programme corresponde à une puissance donnée, il a fallu calibrer manuellement la puissance laser à chaque nombre binaire en utilisant un puissancemètre et construire un fichier de calibration. Lorsque l'utilisateur choisit une puissance (desired laser power), le programme cherche dans le fichier de calibration,

trouve la puissance laser la plus proche de la puissance demandée (actual laser power), l'affiche et envoie le nombre binaire correspondant au boîtier de contrôle du laser. Avec ce type de contrôle il est difficile de faire fonctionner le laser pendant des temps courts (< 2 s), car le laser n'émet pas immédiatement à la puissance voulue, il y a un temps de montée et de descente de quelques fractions de seconde.

Avant d'allumer le laser, une goutte de solution est déposée sur le substrat à l'aide d'une micropipette à volume variable (0.1 à 20 µL). La figure 3.3 montre ce processus.

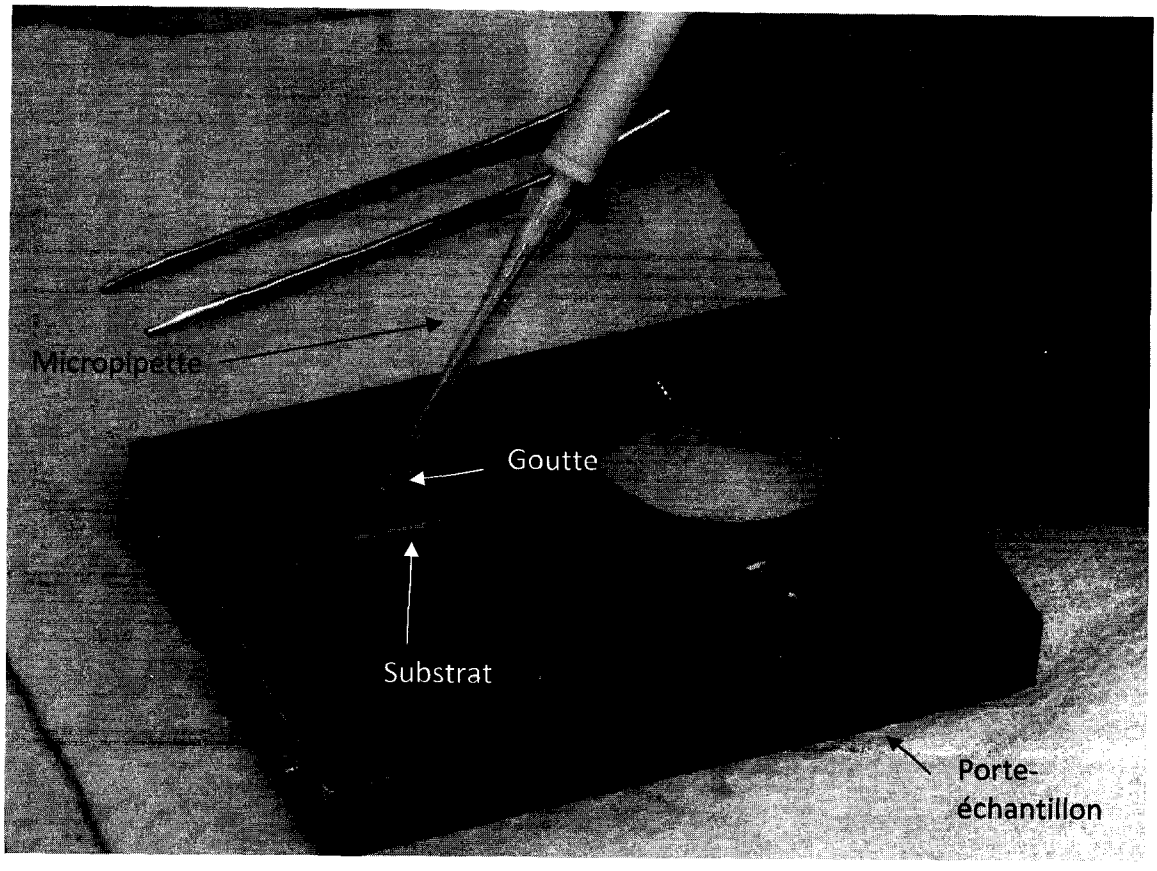

Figure 3.3 : Porte-échantillon lors du dépôt de la goutte de solution

Le porte-échantillon est une plaque d'aluminium anodisé peinturée en noir pour éliminer au maximum les réflexions du faisceau laser si le substrat n'absorbait pas toute l'énergie du faisceau. Une fois la goutte déposée, elle commence à s'évaporer. Il faut donc rapidement aligner le spot de la diode laser de l'injecteur de faisceau avec le centre de la goutte et irradier. La figure 3.4 montre l'effet de l'irradiation :

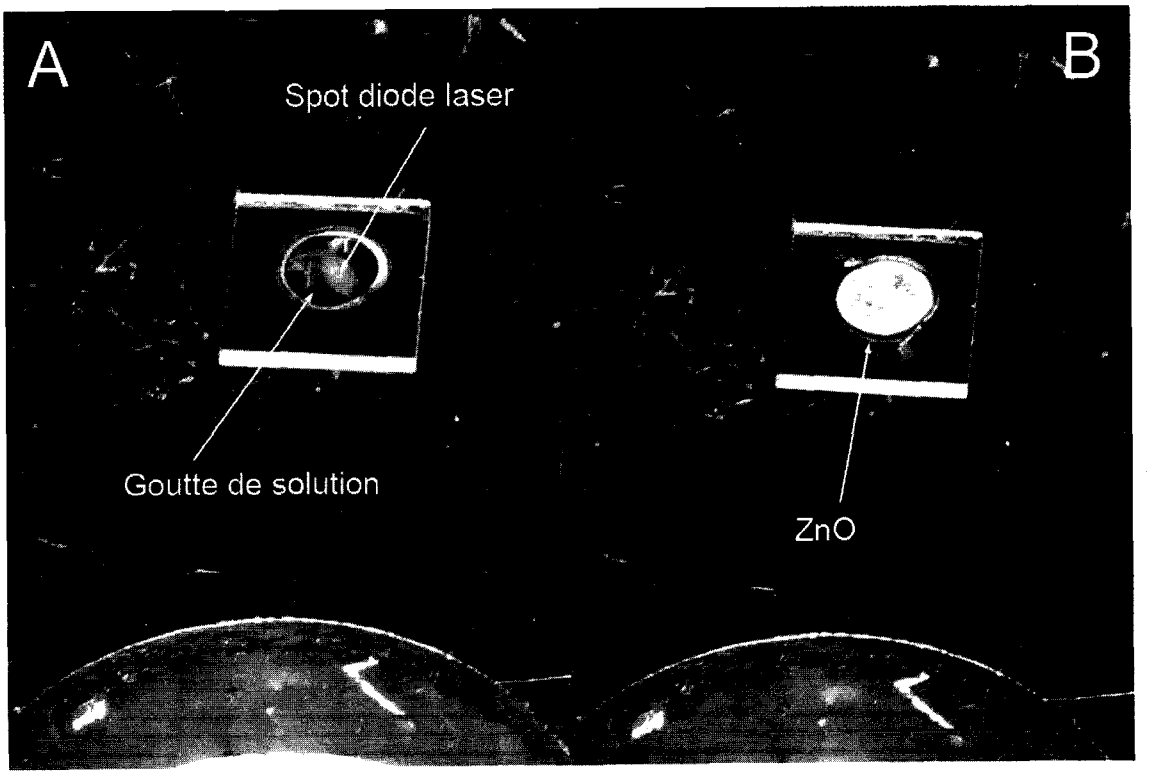

Figure 3.4 : A) avant irradiation, B) après irradiation

L'irradiation de la goutte de solution par le laser s'accompagne habituellement de l'expansion de la goutte sauf quand la goutte s'est suffisamment étalée avant l'irradiation (cas de la figure 3.4). Le chauffage de la solution génère aussi parfois de la fumée blanche, probablement un mélange d'acide acétique et de vapeur d'eau, et

c'est pourquoi une hotte mobile est placée à proximité pour aspirer les émissions. Après l'irradiation, l'expérience et terminée et l'échantillon est remisé dans une boîte en attendant sa caractérisation.

La procédure à suivre pour produire un échantillon est donc simple et rapide, tout en ne nécessitant que peu d'équipement. Avec cette méthodologie, plusieurs dizaines d'échantillons peuvent être produits par heure si les solutions sont déjà préparées.

CHAPITRE 4: FAST SYNTHESIS OF ZNO NANOSTRUCTURES BY LASER-INDUCED DECOMPOSITION OF ZINC ACETYLACETONATE

Inorganic Chemistry vol. 46, pp. 11036–11047, 2007

Christian Fauteux*, Rémi Longtin, Joseph Pegna and Daniel Therriault

Micro- and Nanofabrication Laboratory by Direct-Write, Center for Applied Research on Polymers and Composites (CREPEC), Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

4.1 ABSTRACT

A CO_2 laser (λ= 10.6 μm) was used to heat a solution of water and alcohol saturated by $Zn(AcAc)_2$ on a fused quartz substrate in open air. After only a few seconds of irradiation, various zinc oxide (ZnO) nanostructures including nanorods and nanowires are formed near the center of the irradiated zone, surrounded by a porous thin film of ZnO nanoparticles. The type of structures produced and their localization on the substrate can be varied by selecting adequate irradiation time and laser power ranges. The deposits have been analyzed using SEM, TEM, EDS, XRD, and Raman spectroscopy, revealing that the nanorods (aspect ratio ~ 6) and nanowires (aspect ratio ~ 94) are single-crystalline structures which grow along the *c* axis of wurtzite ZnO. The nanoparticles are also single-crystalline and have an average diameter of 16 nm. A qualitative model for nanostructure growth is proposed, based on previous studies of aqueous solution and hydrothermal processing.

4.2 INTRODUCTION

Presenting very attractive engineering properties like large exciton binding energy (60 meV), photoluminescence, and piezoelectricity while being easily synthesizable in a plethora of different morphologies in single-crystal form, nanostructured zinc oxide has become one of the most studied semiconductor nanomaterials of the beginning of the 21st century [1]. Because of their great potential for the fabrication of new devices, in particular for optoelectronic and gas-sensing applications, 1D ZnO nanostructures have attracted much attention [2]. For example, oriented ZnO microtube arrays have been grown by solution chemistry [3] for bio-/gas sensors and by the microwave heating of Zn powders for field-emission and selective UV light response [4]. UV lasing has been observed from ZnO whiskers [5] and gas-sensing devices [6], and UV photodiodes [7] were made from multipod-shaped nanorods.

The key process requirements for the successful integration of 1D nanostructures in technological devices are structure alignment and simultaneous control over uniformity, morphology, and dimensions [8]. Notably, this has been achieved by vapour-phase techniques such as thermal evaporation of powders and vapour liquid solid (VLS) growth on patterned catalyst surfaces [2]. The temperatures used for the growth of ZnO nanowires and nanorods by the evaporation of ZnO and Zn powders are between 700 and 1300 °C [11] but can be lowered by using a metal catalyst such as nickel [12].

Milder process conditions with lower decomposition temperatures and nontoxic reagents are preferable for large-scale industrial applications. The chemical processing route for the production of nanostructured ZnO, be it hydrothermal processing [13,14], solution chemistry [15], or sol-gel [16], has been extensively traveled and allows low-temperature (between 95 and 250 °C) and catalyst-free growth on flat substrates with greater yields than other methods. The zinc precursors generally used are zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$) [17] or zinc acetate ($Zn(C_2H_3O_2)_2$) [18]. Additionally, short-chain polymers [19], mineralizers such as NaOH [20] and KOH [21], and additives such as ethylenediamine [22] and hexamethylethylenetetramine [23], have successfully been used to promote 1D growth of ZnO by hydrothermal reaction. The main drawback of these mild methods is the long processing times. With metal organic chemical vapour deposition (MOCVD), taking from 2 to 4 h, and solution or hydrothermal processing taking from hours to days to complete, these methods remain mostly useful for applied research.

We propose here a new laser-assisted technique for the fast surface-bound growth of ZnO nanostructures. As a source of ZnO, we have chosen $Zn(AcAc)_2$ for its low decomposition temperature, ease of use, nontoxicity, and wide availability. Laser thermochemistry provides a swift and simple alternative to the long processing times associated with conventional chemical processing without the need for the complicated multistep procedures and expensive vacuum equipment necessary for MOCVD. The high synthesis temperature of VLS- or VS-type processes is also avoided.

4.3 EXPERIMENTAL METHODS

4.3.1 Solution preparation

A quantity of 0.4 g of zinc acetylacetonate hydrate ($Zn(C_5H_7O_2)_2 \bullet H_2O$, >95% purity, Gelest) was manually mixed with 2 mL of de-ionized water and 2 mL of denatured ethanol (EtOH 85.47%, MeOH 13.68%, EtOAc 0.85%, VWR) for ~5 min, forming a slurry of 0.355 M of $Zn(AcAc)_2 \bullet H_2O$. The pH of the solution was measured to be 8.25 using a pHSpear calibrated by a NIST traceable pHTestkit (both Oakton). A few drops of the solution was then transferred to a fused quartz substrate (1 cm × 1 cm × 1.15 mm, Ted Pella) using a standard dropper. The average drop radius was 5 mm, the average drop height at the center was 1.2 mm, and the average drop height at 2 mm from the center was 1.06 mm (measured using a CCD camera coupled to a microscope). The substrate had previously been cleaned in a hot ultrasonic bath using the following procedure: 15 min in ethanol, 15 min in DI water and 15 min in acetone. Finally, to remove the acetone, the substrates were individually submitted to a heated air flow at 200 °C for 3 min. Since $Zn(AcAc)_2$ is hydrophobic (solubility of 7 g/L in water), it partially precipitated on the substrate, remaining covered by a film of solution.

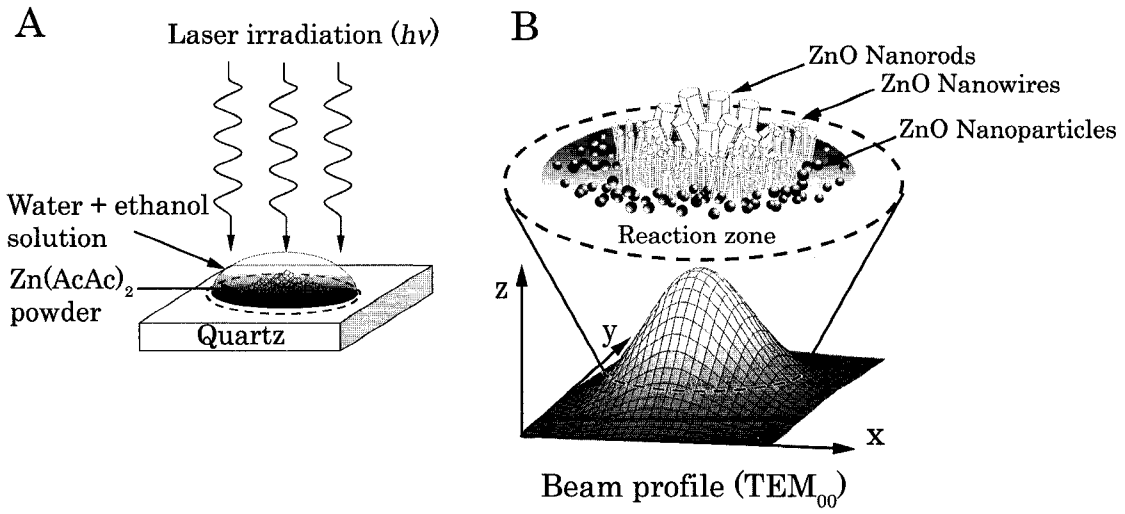

Figure 4.1: Schematic depiction of the synthesis process. (A) Laser-induced decomposition of precursor solution. (B) Detail of the reaction zone with the different nanostructures obtained.

4.3.2 Laser decomposition

A precipitate-covered substrate was placed on a stainless-steel substrate holder, and the center was irradiated by an unfocused CO_2 laser (coherent DEOS 100L, λ = 10.6 μm, waist = 4 mm, aligned by beam injector from ULO) in open air (T = 23 °C, low humidity) with an incidence angle of 45° (see figure 4.1 for an artistic representation of the synthesis process and its products). The laser was operated in the first transverse electromagnetic mode (TEM_{00}). The laser was turned on less than 5 s after the solution was placed on the substrate. The total substrate area irradiated by laser light was approximately 12 mm^2. The irradiation times investigated ranged from 2

to 10 s, and the laser power was varied from 5 to 30 W, providing light intensities between 40 W/cm^2 (5 W, 10 s) and 239 W/cm^2 (30 W, 10 s).

4.3.3 Characterization

The samples were first observed using an environmental scanning electron microscope (Quanta 200 FEG, FEI Company) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) X-ray spectrometer (Genesis 2000, XMS System 60 with a Sapphire Si:Li Detector, EDAX). A field-effect transmission electron microscope (FEG-TEM, Jeol JEM-2100F, 200 kV) with a Gatan Ultrascan 1000 TEM camera was then used to obtain selective area electron diffraction patterns (SAED) and high-resolution TEM (HRTEM) images. The TEM samples were prepared by removing a part of the deposit in the center of the reaction zone using tweezers and by gently rubbing on TEM grids covered by a carbon film (400 mesh). SEM and TEM image analysis was done using the *ImagePro*, version 5.1 AMS, software (Mediacybernetics). X-ray EDS spectra were also taken in the TEM (Inca detector, Oxford instruments) to obtain elemental information on the samples. Quantification was done using the INCA microanalysis suite (Oxford instruments), the Genesis Spectrum utilities (SEM Quant ZAF, Version 3.60, EDAX), and commercial ZnO powder as a reference sample (200 mesh, Alfa Aesar, 99.9% ZnO).

For more general crystallographic information, X-ray diffraction (XRD) patterns of the whole samples were taken using a Philips X'PERT diffractometer equipped with a Cu Kα X-ray source (λ = 1.541 Å). The acceleration voltage was 50 kV with a 40 mA current. The detector was scanned from 18° to 70° (2θ) at a speed of 0.01°/sec in the

grazing angle mode. The source's incident angle was 1°. Raman spectroscopy was performed using an InVia Raman spectroscope (Renishaw) with a 25 mW Ar+ laser (λ = 514.5 nm) focused by a 50× lens. With the use of this setup, the spectral resolution was 1 cm^{-1} and the spatial resolution was 1 μm. The peak fitting for the XRD patterns and Raman spectra was done using *WIRE, version 2.0, software* (Renishaw) with a mix of Gaussian and Lorentzian curves. Diffraction pattern and Raman spectra smoothing with a Savitsky-Golay polynomial was used to reduce noise and enhance peaks.

4.4 RESULTS AND DISCUSSION

4.4.1 Precursor selection and chemistry

$Zn(AcAc)_2$ is a proven single-source precursor for ZnO. It has successfully been used in MOCVD processes to grow aligned hexagonal nanorods and whiskers [24,25], nanotube arrays [26], and thin films [27] at temperatures between 500 and 650 °C on various substrates. It has also been recently used in the controlled growth of ZnO nanocrystals in a solution of oleylamine and ethanol [28] and the growth of ZnO whiskers in an oxidizing atmosphere [29].

The thermal decomposition of $Zn(AcAc)_2 \bullet H_2O$ has been studied since the 1960s when it was found that the main decomposition product when heated at 130 °C was gaseous acetylacetone ($C_5H_8O_2$) [30]. Iwasaki et al. [13] mentioned that the addition of water in the solution promotes the ligand exchange reaction between $AcAc^-$ and OH^- and the condensation reaction to produce ZnO particles. Fiddes et al. [31] report that at a temperature T < 200 °C, the decomposition of $Zn(AcAc)_2 \bullet H_2O$ in wet conditions is

a combination of exothermic intramolecular and intermolecular processes (mainly nucleophillic attack of the carbonyl carbon by the oxygen in the coordinated and excess water) while at T > 200 °C, a water-enhanced pyrolysis mechanism is likely active. Arii et al. [32] confirm that the decomposition temperature is lowered in a high water vapour pressure and suggest that crystalline ZnO can be synthesized at temperatures as low as 110 °C via a two-step mass loss with the following simplified thermal decomposition scheme:

$$Zn(C_5H_7O_2)_2 \bullet H_2O_{(s)} \rightarrow ZnO_{(s)} + 2C_5H_8O_{2(g)} \quad (1)$$

The driving force behind the sudden formation of ZnO in our experiment is probably the fast vaporization of acetylacetone (boiling point of 140 °C) in ambient air and water vapour (solubility of acetylacetone in water is 16 g/100 mL), which makes the equilibrium of eq 1 move to the right and causes an abrupt increase in ZnO.

4.4.2 Laser-induced decomposition process

In this experiment, the laser acted as a localized and very intense energy source for the decomposition of $Zn(AcAc)_2$ in a medium of water/ethanol. When the precursor solution droplet was exposed to the laser beam, the droplet's planar surface was observed to roughly double its size and immediately started to evaporate. Solution evaporation was rapid: around 5 s at 10 W and 2 s at 20 W. Fumes also came from the reaction zone. A white deposit was visible on the surface of the substrate after irradiation. When irradiation lasted more than 5 s at powers superior or equal to 15 W, visible light (yellow and orange) was emitted from the reaction zone, which was

apparently burning. This resulted in the appearance of brown and black spots. For lower powers, the white deposit became yellow after 8 to 10 s. After irradiation, the deposit's color changed back to white.

Liquid water absorbs the infrared (IR) radiation emitted by a CO_2 laser operating at 10.6 μm to a depth of 16–25 μm [33]. Ethanol does not directly absorb this wavelength, although it can be dissociated in the 9 μm region [33]. Considering that the precursor solution droplet is around 1 mm thick in the irradiated region, the solution will absorb all the energy of the laser beam until it is totally evaporated. If the irradiation time is longer than the evaporation time, the laser will heat up the remaining $Zn(AcAc)_2$ and anneal what was deposited before evaporation for the remaining irradiation time. The photons that are not absorbed by the spatially inhomogeneous deposit will be absorbed by the substrate (90 % absorption at 10.6 μm) and subsequently heat the deposit/precursor from below. CO_2 laser annealing of ZnO films in air improves the crystalline quality, induces grain growth and relaxes stress in thin films [35].

Laser heating is a very rapid and complex heating event. The laser's Gaussian intensity distribution has been known to induce a Gaussian temperature spatial distribution in a solid [36]. When a laser beam irradiates a thin layer of liquid, two related phenomena occur because of the local rise in temperature. The refractive index of the liquid will be changed by the heat, inducing a thermal defocusing or blooming effect which enlarges the beam and modifies its shape [37]. This optical

effect is accompanied by a change in surface tension of the liquid layer, which induces thermocapillary or Bénard–Marangoni convection currents. These two effects result in a very fast liquid flow away from the center of the laser beam and the formation of a depression surrounded by a ridge in the liquid layer [38]. This explains the solution droplet's expansion. Additionally, since the solvent is simultaneously evaporated, a concentration gradient is induced and convection will eventually change from thermocapillary to concentration convection [38]. Meanwhile, the precursor crystals in solution and on the substrate surface react, and ZnO starts to nucleate. The IR photons also induce nondissociative multiphonon vibrational excitations that will relax through collisions in the molecular neighbourhood's rotational and translational degrees of freedom [39].

These very peculiar conditions set the solution/precursor system in a nonequilibrium state during the laser irradiation. This nonequilibrium state promotes the fast decomposition of precursor molecules to produce ZnO nanostructures, which would not be formed in oven heating at the same temperature unless the oven heating was prolonged for many hours [29]. Indeed, the constraints for chemical reactions to proceed are often relieved under laser heating, allowing the reactions to occur at a much lower temperature than with standard heating [40]. The convection-induced fast transport of building blocks to the growing ZnO crystals can also increase the growth rate.

4.4.3 General morphology of deposits

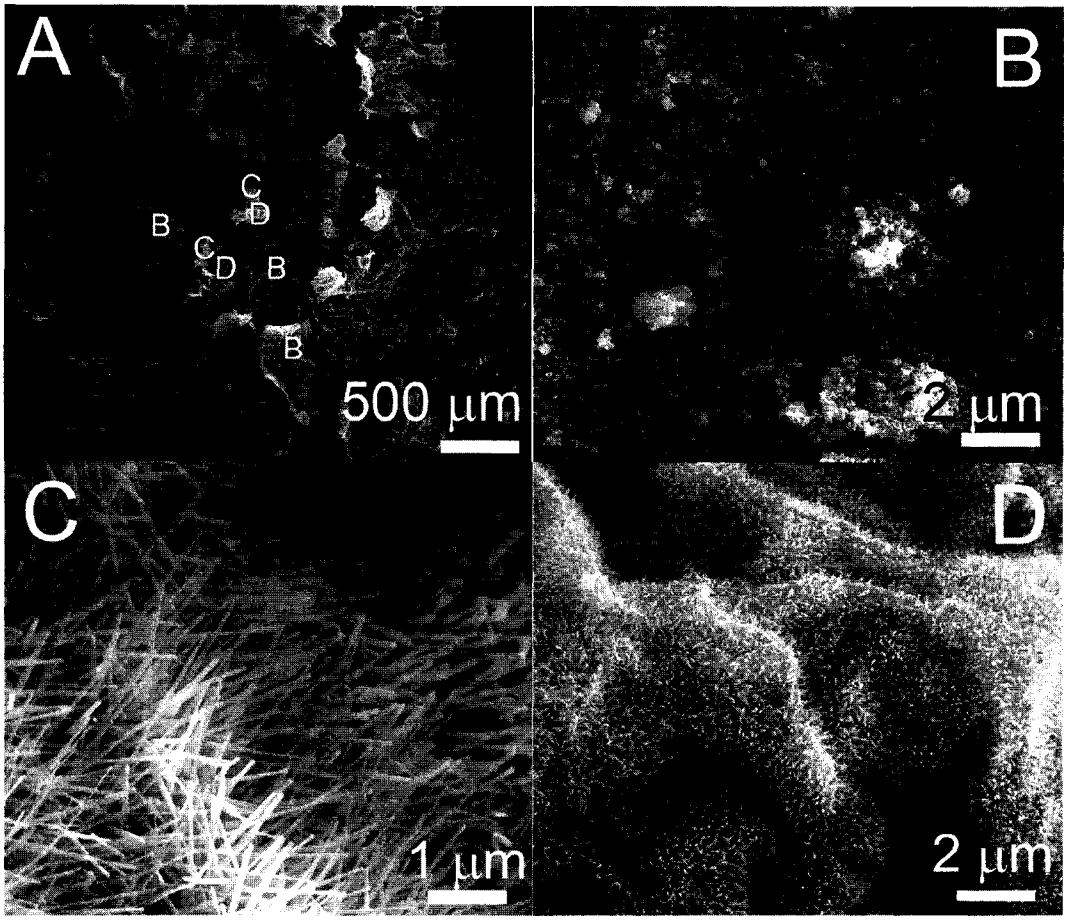

Figure 4.2: (A) low-magnification view of deposit grown at 20 W, 2 s; (B) nanoparticle film; (C) nanowires; and (D) nanorods grown at the same parameters.

Figure 4.2A shows a low magnification view of the center of a deposit (20 W, 2 s). Mounds of indeterminate shape with a very rough surface have grown in the center. The convection-induced deformation and mixing of the solution droplet is most likely responsible for this type of morphology. The ridges and the holes can also be created by bubbles of solvent and acetylacetone trapped underneath the deposit surface that push and pierce the deposited layer. Around the center mounds, a flatter

film can be seen, accompanied by chains of other mounds. This morphology is found until the edge of the deposit, where a ring of large $Zn(AcAc)_2$ crystals can be found.

If the magnification is increased, it is possible to distinguish different micro- and nanostructures (as indicated by corresponding letters on figure 4.2A). As indicated on figure 4.2A, nanoparticles aggregates (figure 4.2B) arranged in the form of thin films, thick mounds, and distorted sheets forming holes (in the center) cover most of the deposited area. On ridges further away from the center, the mounds' surfaces are covered by dense areas of nanowires (aspect ratio > 10, figure 4.2C), nanorods (aspect ratio < 10, figure 4.2D), and a mix of other nanostructures such as thin hexagonal-shaped nanoplates and nanonails (see figure 4.5).

The appearance of different types of nanostructures in the area roughly delimited by a circle of 1 mm near the center of the laser spot is symptomatic of the locally changing experimental conditions created by the Gaussian beam profile and the random distribution of $Zn(AcAc)_2$ crystals in the over-saturated precursor solution. At the beginning of the laser irradiation period, before the solvents are totally evaporated, the $Zn(AcAc)_2$ in the solution is decomposed and ZnO is homogeneously nucleated. The droplet's thickness quickly reduces, and the heterogeneous nucleation of randomly oriented nuclei starts on the glass substrate. This is probably why we have relatively flat films of ZnO nanoparticles grown on most of the substrate.

Conversely, since the solution was more a slurry than a clear solution, there were agglomerates of $Zn(AcAc)_2$ powder lying directly on the substrate. These

precursor agglomerates also started to decompose into ZnO with a diminishing thickness of absorbing liquid above them and probably formed the mounds observed on the substrate. Since it is more energetically favourable than heterogeneous nucleation on a non-lattice matched substrate [41], the majority of nanostructure growth occurred on these uneven mounds by homoepitaxy. Also, given that the small ZnO nuclei formed by homogeneous nucleation in the first second of irradiation are more soluble than the bigger mounds, they probably migrated toward the growing mounds to attach themselves to ZnO crystals growing by homoepitaxy.

4.4.4 Influence of laser parameters on morphology and microstructure

4.4.4.1 Laser power

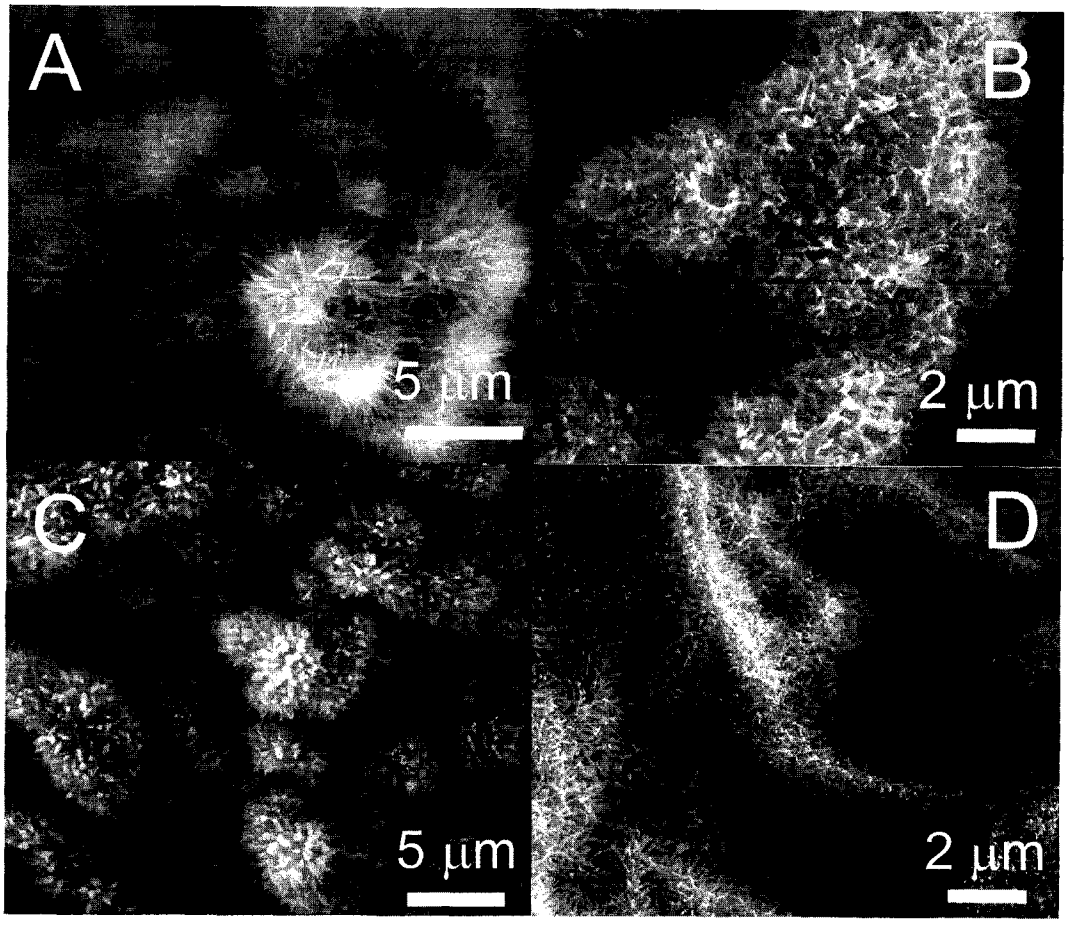

Figure 4.3: Influence of laser power on deposit morphology at a constant irradiation time of 10 s: (A) 5 W, 40 W/cm^2; (B) 10 W, 80 W/cm^2; (C) 15 W, 119 W/cm^2; (D) 20 W, 159 W/cm^2.

IR laser light is the sole source of energy for precursor molecule dissociation, ZnO nucleation, and subsequent assembly into various nanostructures. Laser intensity will thus have much influence on the final product morphology and structure. Representative SEM pictures of the center region of samples grown at increasing laser

powers and a constant irradiation time of 10 s can be seen in figure 4.3. If no laser light is shone on the solution, the solvent eventually evaporates after a couple of hours and leaves behind the characteristic crystals and precipitated filaments of $Zn(AcAc)_2$ (not shown). At a power of 5 W (figure 4.3A), the substrate is covered by mounds of flat crystalline whiskers. The whiskers have an average length of 1.3 μm (number of measurements, N = 14, standard deviation, σ = 0.1 μm) and an average width of 167 nm (N = 9, σ = 25). The whiskers buckle under low acceleration voltage (5 kV) in the SEM and contain approximately 46% C, 36% O, and 14% Zn according to EDS quantitative measurements (± 5% accuracy). It is safe to say that these whiskers are not ZnO but are recrystallized $Zn(AcAc)_2$ or an intermediary compound.

With a power of 10 W (figure 4.3C), more randomly grown ZnO whiskers can be seen (46% O, 54% Zn from EDS). The whiskers are smaller (average length = 759 nm with N = 8 and σ = 111, average width = 106 nm with N = 19 and σ = 18), and this shrinkage can be explained by the shedding of the AcAc ligand from the material, which has been observed in the organic-to-inorganic conversion of $Zn(AcAc)_2$ in superheated steam [42]. At 15 W (figure 4.3C), the whiskers have a more defined shape (53% O, 47% Zn) with an average width of 297 nm (N = 30, σ = 50) and length of 852 nm (N = 6, σ = 82). Finally, at 20 W (figure 4.3D), we see the appearance of well-defined ZnO nanorods on a large area of the deposit (49% O, 51% Zn). The nanorods of figure 4.3D have an average length of 470 nm (N = 25, σ = 75) and width of 80 nm (N = 45, σ = 12). According to these results, surface $Zn(AcAc)_2$ was transformed into ZnO at

laser intensities superior or equal to 80 W/cm^2 (10 W) but well formed films of nanorods can only be found at 159 W/cm^2.

4.4.4.2 Irradiation time

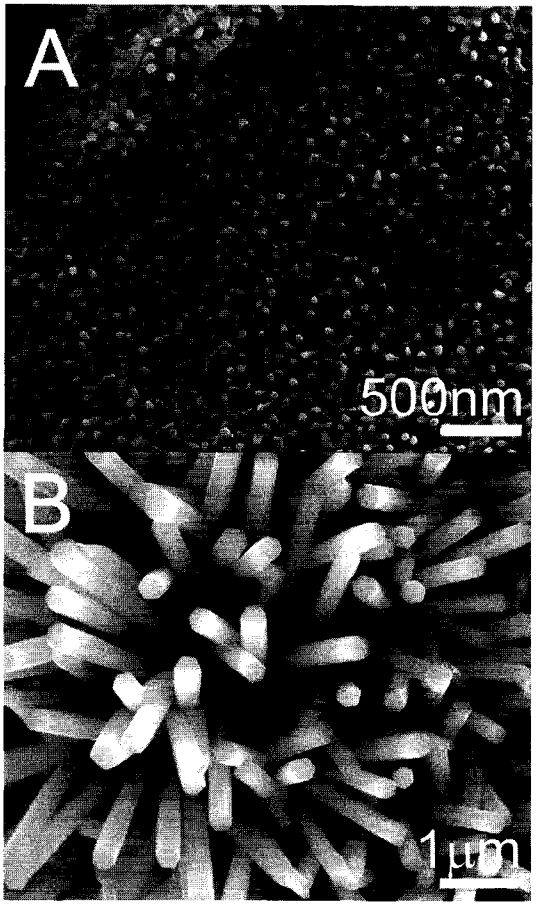

Figure 4.4: SEM images of nanorods with different laser irradiation parameters: (A) 20 W, 2 s; (B) 20 W, 5 s.

Samples were also grown at constant laser power but at varying irradiation time. To minimize the burning of the deposits, the samples were grown at lower irradiation times. Figure 4.4 shows typical SEM pictures of nanorods produced at a laser power of 20 W with two different irradiation times, 2 s (figure 4.4A) and 5 s

(figure 4.4B). The nanorods cover an area of several square micrometers. The rods grown with an irradiation time of 2 s are much shorter (lengths between 100 and 200 nm) than the rods grown with an irradiation time of 5 s (lengths between 1 and 2 μm). The average widths of the rods grown for 5 s (311 nm, N = 31, σ = 23 nm) and for 2 s (46 nm, N = 97, σ = 5 nm) are also quite different. However, they both clearly have a hexagonal cross section, which might indicate growth along the [0001] direction of the hexagonal lattice of zinc oxide. The rods of figure 4.4A have better vertical alignment than those from figure 4.4B as the result of growth on a locally more level surface on the mound. Some rods grown with an irradiation time of 2 s are also fused or branched. This is because they are very short and have just emerged from the ZnO seed film or nucleation surface underneath. The scarcity of ZnO building blocks will promote the growth in only one direction or branch if it proceeds further.

ZnO nanowires were observed further away from the center of the reaction zone (~ 100 μm). The length of the wires grown at 20 W for 5 s can be appreciated in figure 4.5A (average visible length of 4.4 μm, N = 24, σ = 0.6 μm). Figure 4.5B allows the measurement of their width (average width of 47 nm, N = 26, σ = 3.7 nm) and their average aspect ratio (aspect ratio = 94). The growth is much less uniform for shorter irradiation times, as shown in figures 4.5C,D. Nanoplates (flat hexagonal plates) and nanonails (tip larger than body) with hexagonal tips between 100 and 300 nm wide are visible in figure 4.5C while an assortment of nanowire derivations such as tapered

nanowires and nanonails can be observed in figure 4.5D. This is symptomatic of local variations in ZnO building blocks concentration during growth.

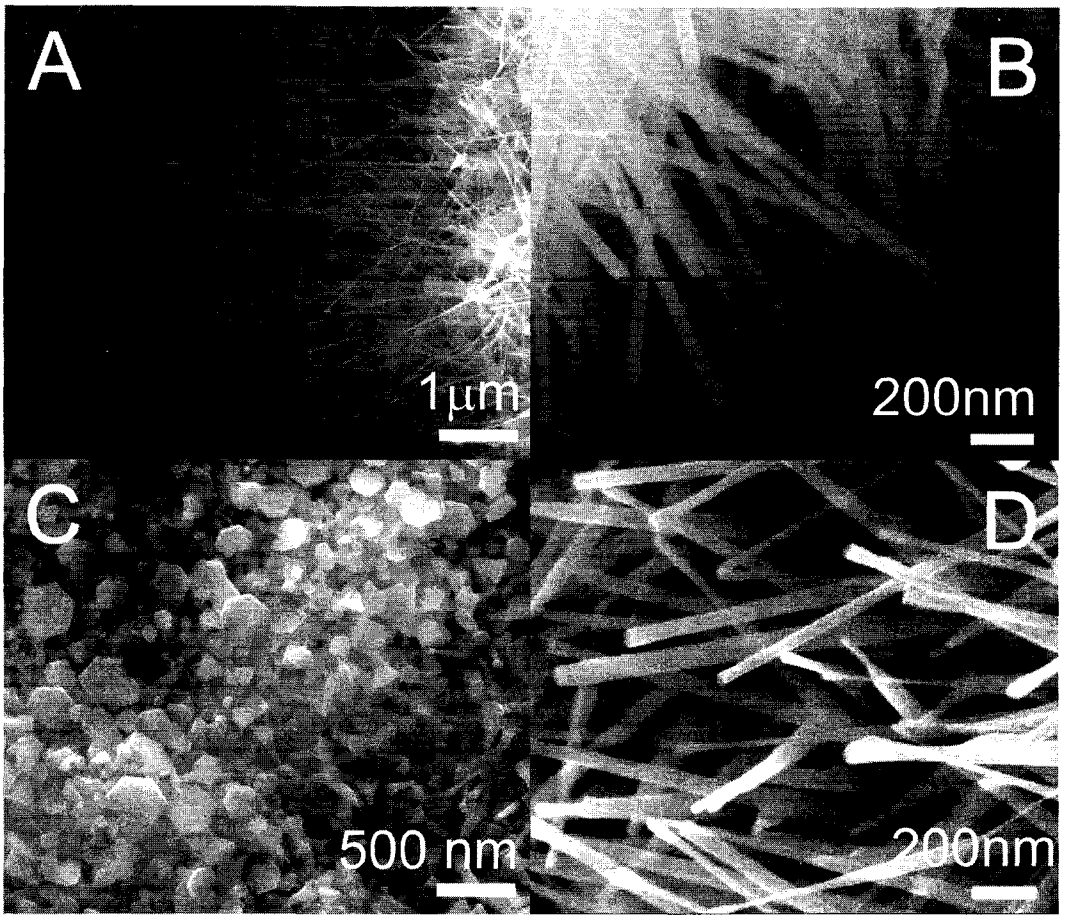

Figure 4.5: SEM images of nanowires and nanonails grown with different laser irradiation parameters: (A and B) 20 W, 5 s; (C and D) 20 W, 2 s.

A shorter irradiation time led to the appearance of nanostructures that had not been observed in the samples grown at 10 s. It would seem that even though a longer irradiation time improves the overall crystallinity of the samples, the ensuing flame destroys or inhibits the growth of longer and more defined nanostructures. As a general trend, the nanowires and nanorods grown for 5 s are longer, more uniform

(e.g., fewer diameter and morphology variations), and have more defined hexagonal cross sections than the nanostructures grown for 2 s. A slightly longer irradiation time gives rise to a more uniform heating field, produces more ZnO building blocks and allows for more laser annealing. All these factors contribute to the growth of longer nanostructures.

4.4.4.3 XRD analysis

X-ray diffraction patterns were obtained from two sets of samples. The first set of patterns, shown in figure 4.6A, compares the structure of the ZnO films produced at different laser powers (10–30 W) for a constant irradiation time of 10 s. The as-is precursor and the air-dried solution patterns are also presented for comparison purposes. The second set shown in figure 4.6B compares the structure of three ZnO films produced at different irradiation times (2–10 s) with a constant laser power of 20 W.

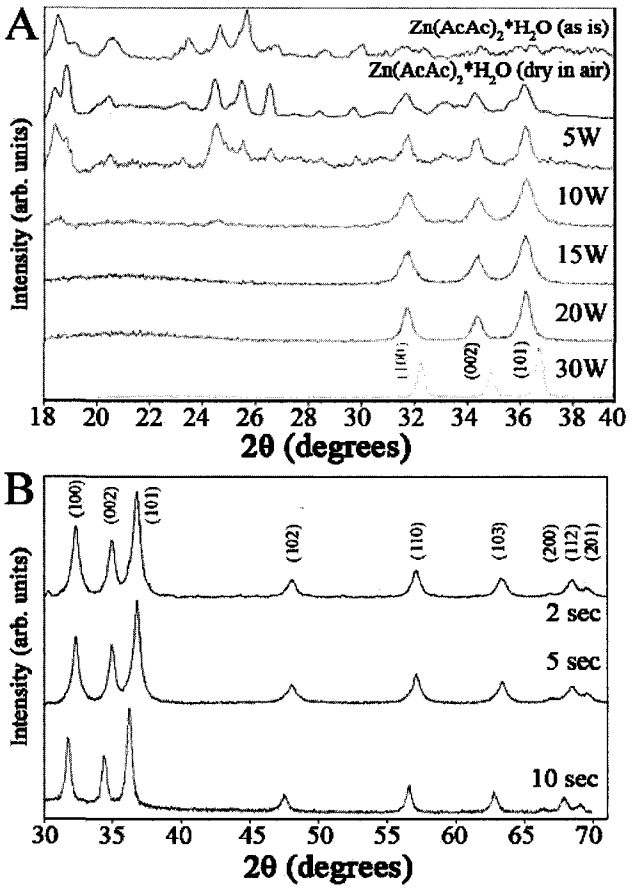

Figure 4.6: (A) XRD patterns of the ZnO films produced at different laser powers for a constant irradiation time of 10 s; (B) XRD patterns of the ZnO films produced at different irradiation times for a constant power of 20 W.

The main peaks observed for most samples are at 2θ = [32°, 34°, 36°, 48.0°, 57°, 63°, 67°, 68°,and 69°]. By assuming that the ZnO films have a hexagonal wurtzite structure and comparing the peak positions to the reference values [43], the following Miller indices were assigned to each peak: [(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), and (201)] respectively. Overall, the recorded peak intensities slightly differed with those of the reference card intensities. Yet, no significant preferred

orientation along any one direction was found. Indeed, the XRD signal originates from the whole sample, which is dominated by randomly oriented nanoparticles, as was confirmed with the SEM observations.

From figure 4.6A, the three strongest peaks for $(Zn(C_5H_7O_2)_2 \bullet H_2O$ are centered at 18.5°, 24.5°, and 25.6°. Assuming the organic precursor is monoclinic, these three peaks would correspond to the (100), $(\bar{1}01)$, and (101) planes for zinc bis(acetylacetonate) hydrate [44]. Similar features are present on the air-dried solution's pattern. Indeed, the three strongest peaks occur at 18.8°, 24.5°, and 25.5°. Three other peaks become apparent at 31.7°, 34.3°, and 36.2°. At this stage, the precursor is structurally different, presumably due to the evaporation of ethanol and water at room temperature and subsequent crystallization from solution. Still, these peaks can be associated to the (002), $(\bar{1}02)$, and (011) planes in $Zn(AcAc)_2$.

As the solution is irradiated with a laser set at 5 W, the peaks at 18.5° and 24.5° are still present but are broader. The three other peaks at 31.7°, 34.3°, and 36.2° intensify. This indicates that we may have an unknown intermediary compound or that small quantities of ZnO can be formed this low temperature. At 10 W, most of the characteristic $Zn(AcAc)_2$ peaks within the 18–30° interval disappear, whereas the peaks at 31.7°, 34.3°, and 36.2° become dominant. This would indicate that a ZnO film is formed. These dominant peaks would represent the (100), (002), and (101) planes, respectively in hexagonal ZnO. As the laser power is further increased, the dominant peaks narrow, indicating that larger crystallites are grown.

The average grain size of the ZnO films can be estimated with Scherrer's equation from the diffraction peak's width at half its maximum intensity [45]. The average crystallite sizes were estimated to be 11.6, 12.2, 19.4 and 34.1 nm for the 10, 15, 20, and 30 W samples, respectively, using the (101) peak at 36°. Similarly, from figure 4.6B, the main peaks narrow as irradiation time is increased. The crystallite sizes here were estimated to be 14.5, 16.0 and 21.0 nm for irradiation times of 2, 5, and 10 s respectively. The crystallite size thus appears to increase with increasing laser power and increasing irradiation time. Also, some patterns have their main peak positions shifted by +0.5°, such as the 30 W sample in figure 4.6A and the 2 and 5 s samples in figure 4.6B. Strain in the crystal lattice has an effect on the diffraction peaks. Uniform strain leads to a peak position shift whereas nonuniform strain causes peak broadening [45]. Hence, there appears to be some uniform strain in some samples. The strain, as the porosity of the deposits, is caused by the simultaneous vaporization of solvent, decomposition of precursor, and crystallization of ZnO during laser irradiation [46].

4.4.4.4 Raman spectroscopy analysis

The samples were thoroughly examined using a microRaman spectroscope to obtain further information on their microstructure. The probing laser was aimed at an area of the sample where, based on previous SEM observation, it was known that specific types of nanostructures had been deposited. Commercial ZnO powder was first analyzed to provide a reference spectrum (figure 4.7A). The majority of the

reported features for bulk ZnO are visible on the spectrum with the A1 TO (transverse optical) mode at 380 cm^{-1}, the E1 TO mode at 414 cm^{-1}, the E2 H (High) mode at 438 cm^{-1}, the A1 LO (longitudinal optical) mode at 579 cm^{-1}, and E1 LO mode at 585 cm^{-1}[47,48]. The other features, such as the peaks at 331 cm^{-1} (A1 acoustic overtone), 1106 cm^{-1}(A1, E2 acoustic combination), and 1156 cm^{-1} (A1 optical combination), are second order in nature, resulting from various combinations and overtones [49].

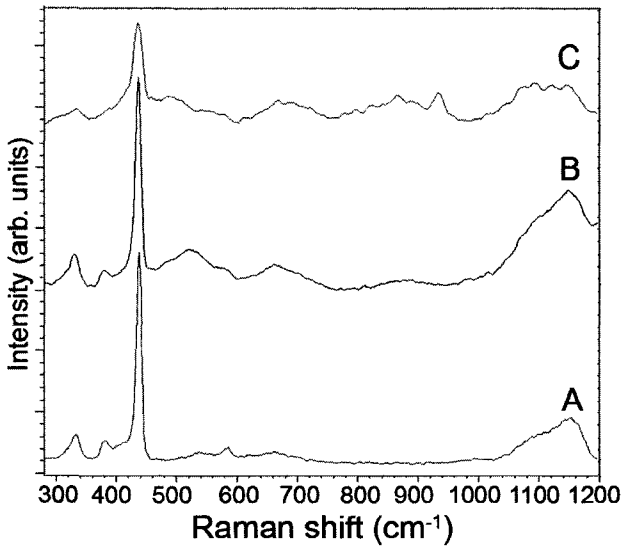

Figure 4.7: Raman spectra of: (A) ZnO commercial powder; (B) ZnO nanorods (20 W, 5 s); and (C) ZnO nanoparticles (20 W, 2 s).

The spectrum taken in a ZnO nanorod-rich area (figure 4.7B) is similar to the reference (A1 TO at 381 cm^{-1}, E1 TO at 420 cm^{-1}, E2 H at 436 cm^{-1}, and A1 LO at 578 cm^{-1}) but features slightly broader peaks. The high intensity and low width of the E2 peak is symptomatic of a large crystallite size. The E1 LO peak is absent or too small to be detected, indicating that very few oxygen vacancies are present along the *c* axis

[49,50]. Small defect-related peaks appear at 505 and 870 cm^{-1} [51,52]. There is also an additional peak at 471 cm-1 that can be attributed to the Si–O–Si symmetric stretch of the quartz substrate [53].

The spectrum taken in a ZnO nanoparticle-rich area (figure 4.7C) is noisier and presents broader and less defined features compared to the bulk and nanorod spectra. The main peaks are present (A1 TO at 388 cm^{-1}, E1 TO at 418 cm^{-1}, E2 H at 437 cm^{-1}), but the two LO peaks are lost behind defect-induced peaks at 505, 553, and 867 cm^{-1}. Lower A1 and E2 peak intensities confirm that the crystallite size of the ZnO nanoparticles is lower than that for the ZnO nanorods [49,54]. The signal from the quartz substrate (wide peak at 473 cm^{-1}) might hide other peaks since the particles are smaller and do not cover the substrate as well as the nanorods (porous thin film). The peak at 553 cm^{-1} results from incomplete Zn oxidation or interstitial Zn atoms [51]. The peak around 935 cm^{-1} probably arises from the C–C stretch in $Zn(AcAc)_2$ or one of its decomposition products [55]. This confirms the partial reaction in the periphery of the irradiation zone because of a lower temperature.

4.5 CRYSTAL GROWTH

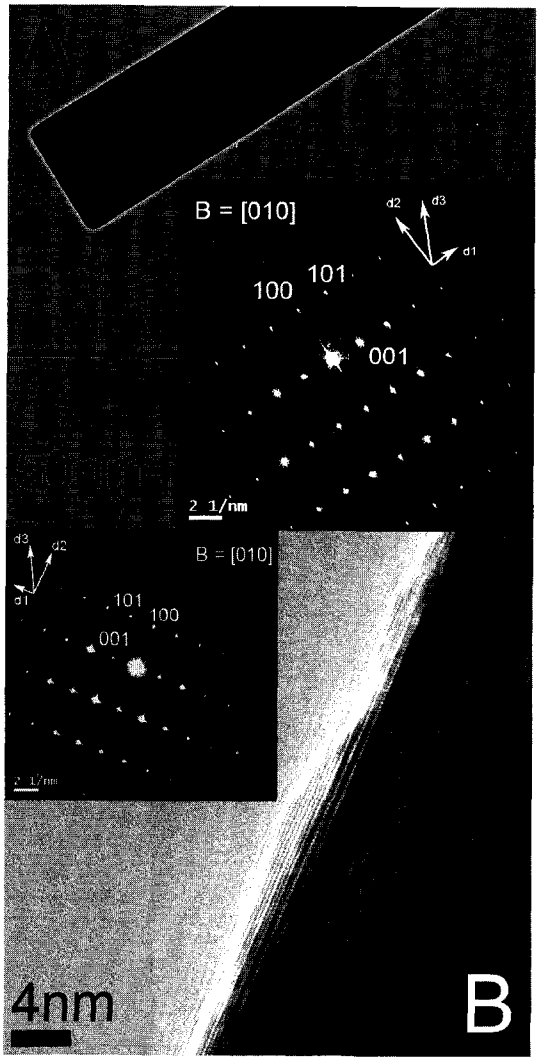

Figure 4.8: TEM images and SAED patterns of nanorods: (A) 20 W, 5 s; and (B) 30 W, 10 s.

Figure 4.8 shows a high-magnification TEM image of the ZnO nanorods. A 130 nm wide rod grown at 20 W for 5 s is presented in figure 4.8A. The inset of figure 4.8A is the SAED pattern of the rod, showing that the rod is a single crystal. Indeed, three *d* values (interplanar distances) were measured on the diffraction pattern, d_1 = 5.12 Å, d_2

= 2.78 Å, and d_3 = 2.46 Å, which allowed three diffraction spots on the pattern to be indexed using known values for hexagonal ZnO [43]. With the [001] and [100] directions in the pattern, the zone axis can only be [010]. The occurrence of the 001 reflection is interesting, considering that it is normally a forbidden reflection. Like the 003 spot, the 001 spot arises from double diffraction, in this case, a combination of 011 and $0\bar{1}0$ diffraction [56]. If the [001] direction is transferred on the image, it can be deduced that the rod has grown in the [001] or *c* axis direction of the hexagonal wurtzite lattice. This was expected, since the fastest growth direction for the polar ZnO crystal is along the *c* axis or [001] direction [21,57]. The same can be said of the rod displayed in figure 4.8B (30 W, 10 s) where the (001) lattice fringes can be distinguished (interfringe distance = 5.23 Å which corresponds to the *c* axis with an error of 0.4 % from the reference value [43]) and are perpendicular to the growth direction. The corresponding diffraction pattern (inset of figure 4.8B) was taken in the same zone axis (010) as that of Figure 4.8A and similar *d* values were measured (d_1 = 5.15 Å, d_2 = 2.79 Å and d_3 = 2.46 Å). The surfaces are remarkably flat, with only a few atomic layers of roughness on the hexagonal-shaped tip and sides.

An EDS spectrum was taken on the tip of a nanorod during the TEM observations (not shown). Besides the signals from the beryllium window near the origin and the copper grid (a shoulder on the L peak of Zn and a peak at around 8 keV), only Zn and O were detected. Quantification using the commercial ZnO powder as a reference sample and by correcting for absorption (μ/ρ mass absorption coefficients

from Goldstein et al. [58]) confirmed the ZnO 1:1 stoichiometry. This indicates that if there are impurities or intermediary compounds involved the early stage of the growth process, they are not present in the fully grown nanorods.

There are two general models for the growth of crystals in a supersaturated medium: Ostwald ripening, where the growth of larger crystals from smaller crystals is promoted because of mass transport mechanisms and solubility differences, and a more recently discovered mechanism called "oriented attachment" where small particles aggregate to form a rodlike solid by self-assembly [59]. According to the latter model, the particle aggregates have the appearance of pearl chains and linearly aggregate to form a rod when the crystal surfaces have different surface energies such as in the wurtzite ZnO crystal. Once aggregated, the nanoparticles undergo spontaneous adjustment and the adjacent crystallographic planes fuse [60]. Since, according to recent modeling studies, coalescence by Ostwald ripening takes place on a larger time scale than that of oriented attachment, we believe that it is the latter growth mechanism which is mostly responsible for the growth of the nanostructures presented in this study [61].

Indeed, ZnO nanoparticles in different stages of crystal growth and assembly cover most of the reaction zone. The HRTEM picture of figure 4.9A shows the particles with an average size of 16 nm (N = 42, σ = 3 nm) and with spherical, polygonal, or oblong shapes. The SAED pattern in the inset of figure 4.9A can be indexed with the d values of wurtzite ZnO and shows that the particles have many different crystal

orientations, producing a pattern of incomplete diffraction rings. These randomly oriented but single-crystal nanoparticles appear to be the ZnO building blocks and will assemble in larger structures to form the nanorods and nanowires previously observed.

Figure 4.9B shows a close-up view of two aggregated particles in the process of oriented attachment. The lattice fringes are visible on both particles and feature the same interfringe distance of 2.9 Å, which corresponds to the 100 interplanar distance. A dislocation is visible where the two particles merge. The diffraction pattern in the inset of Figure 4.9B confirms the previous assessment, with d_1 = 2.74 Å and d_2 = 1.85 Å, which are values near the reference values of d_{100} = 2.81 Å and d_{102} = 1.91 Å [43]. The area selection diaphragm was set mainly on the left particle, but part of the right particle must have been covered by the diaphragm since multiple faint diffraction spots are visible. Further controlled inclining of the sample is required to identify the zone axis. Figure 4.9C shows a small linear pearl chain aggregate of six particles connected to each other by a crystal face which is attached to a larger aggregate of particles. Similar linear pearl-chain ZnO particle aggregates have recently been observed by Yubuta et al., who were also studying the water-enhanced pyrolysis of $Zn(AcAc)_2$ hydrate [62].

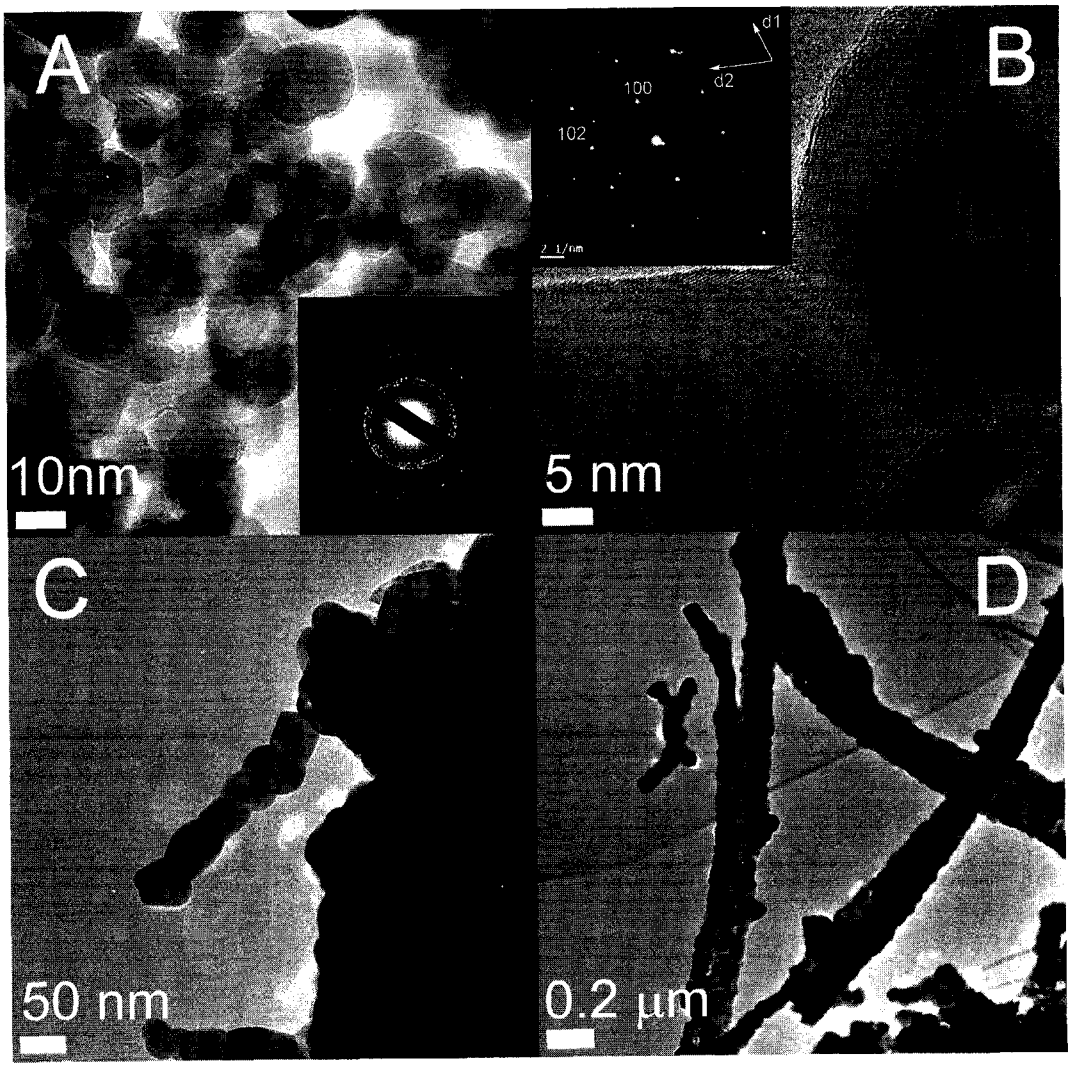

Figure 4.9: TEM images and SAED patterns of ZnO nanoparticles and assemblies produced with different laser irradiation parameters: (A) 15 W, 10 s; and (B–D) 20 W, 2 s.

Rodlike structures approximately three particles wide are shown in figure 4.9D as further evidence of the oriented attachment crystal growth. It is believed that the gaps between the particles are filled and the crystal surfaces parallel to the *c* axis are smoothened by the conventional Ostwald ripening coalescence process, which assists

oriented attachment [59]. This could be the case in our situation, but the process is probably too fast for this to happen in the conventional manner [61]. Laser annealing and/or convection must enhance building block mobility for long, smooth, and hexagonal rods such as those of figure 4.4A to grow in 5 s.

4.6 IMPROVING SELECTIVITY AND REPRODUCIBILITY

This type of laser-assisted ZnO synthesis route is quite new. The aim of this paper is to report the most recent results obtained and to illustrate this techniques' potential. To produce a variety of nanostructures on the substrates shows the possibilities of the process and simplifies its parametric characterization. For instance, because of the Gaussian-like laser-induced temperature gradient and resulting convection currents, different regions of the substrate are subjected to a different heat flux, giving insight into what could happen at a lower temperature or laser power density. Once the process is sufficiently characterized, the experimental parameters needed to produce specific nanostructure morphologies will be known and the selectivity improved.

Yet, using this method, reproducibility is limited. Indeed, many factors contribute to reduce control over the final product: The standard dropper used does not allow the delivery of precisely the same quantity of precursor solution each time; the $Zn(AcAc)_2$ powder aggregates in suspension are randomly distributed in the reaction zone, causing growth to be localized on mounds and on a generally uneven surface; and the laser beam's intensity profile induces a temperature gradient in the

reaction zone, which may contribute to the instability of the heating process and the evaporation of the solvents.

As such, the precursor preparation methods will be improved in upcoming experiments in order to obtain reasonable yield, efficiency and selectivity. For example, a homogeneous solution would allow the use of micropipettes, which would normally clog using the present solution, ensuring that a specific volume of solution is dropped for every experiment. The problems related to the initial random distribution of precursor particles on the substrate could also be corrected. This could be done by fine-tuning the precursor concentration to avoid over-saturating the solution, by adding acetic acid [63] to the solution or by choosing another solvent. A beam homogenizer could also be used to obtain a flat-top-type intensity profile, but such equipment reduces the laser beam power.

4.7 CONCLUSION

The fast synthesis of ZnO nanostructures by the laser-induced decomposition of zinc acetylacetonate in a solution of water and ethanol has been demonstrated. Nanorods, nanowires, and nanoparticles have been deposited on different regions of a fused quartz substrate by the irradiation of a CO_2 laser for a few seconds. The occurrence of the different types of ZnO nanostructures was found to be dependent on the laser power and irradiation time experimental parameters, which will have a direct effect on the morphology and crystal structure of the final deposits. A certain threshold laser power (10 W) was needed to produce a suitably high temperature for

the complete decomposition of the precursor molecules. Once the laser power is sufficiently high, increasing the laser power enhances the crystallite size of the samples. Conversely, increasing laser irradiation time also increases crystallite size but can result in the destruction of the finer nanostructures because of laser annealing and combustion. Similarities were also observed between hydrothermal or aqueous chemical synthesis and laser thermochemistry at the crystal growth level even though the processing times used here are shorter by several orders of magnitude.

The lack of deposit homogeneity resulting from the Gaussian beam profile, although usually unwanted, remains interesting since it represents different deposition regimes that can be further investigated. From the experimental point of view, this allows the study of different growth regimes with a limited number of experiments. Combining the advantages of conventional chemical processing and MOCVD, with a low processing temperature and a cheap precursor, while being a much more straightforward and rapid process, laser-induced decomposition is thus a very promising technique for the deposition of a wide variety of ZnO nanostructures or other materials. Additionally, having the reaction occur in open air instead of in a reaction chamber or an autoclave greatly reduces processing times and experimental setup complexity while keeping the operational costs low. Further research will aim for structure-selective synthesis by the optimization of laser and precursor solution parameters.

4.8 REFERENCES

[1] Wang, Z.L. J. Phys.: Condens. Matter. **2004**, 16, R829.

[2] Yi, G. C.; Wang, C.; Park, *W. I. Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S22.

[3] Vayssieres, L.; Keis, K.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 4395.

[4] Cheng, J.; Guo, R.; Wang, Q. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5140.

[5] Wang, Y. G.; Yuen, C.; Lau, S. P.; Yu, S. F.; Tay, B. K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 329.

[6] Wang, T. H.; Gao, T. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **2005**, 80, 1451.

[7] Newton, M. C.; Firth, S.; Warburton, P. A. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 072104.

[8] Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353.

[9] Jie, J.; Wang, G.; Chen, Y.; Han, X.; Wang, Q.; Xu, B. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 031909.

[10] Zhao, Y. N.; Cao, M. S.; Jin, H. B.; Zhang, L.; Qiu, C. *Scripta Mater.* **2006**, *54*, 2057.

[11] Xing, Y. J.; Xi, Z. H.; Zhang, X. D.; Song, J. H.; Wang, R. M.; Xu, J.; Xue, Z. Q.; Yu, D. P. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, *80*, 1527.

[12] Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Ruh, H.; Lee, H. J.; Shim, H. W., Suh, E. K.; Lee, C. J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 134.

[13] Iwasaki, M.; Inubushi, Y.; Ito, S. *J. Mat. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 1503.

[14] Ma, X.; Zhang, H.; Ji, Y.; Xu, J.; Yang, D. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3393.

[15] Su, X.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Zhu, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 3934.

[16] Ahn, S. E.; Lee, J. S.; Kim, H.; Kim, S.; Kang, B. H.; Kim, K. H.; Kim, G. T. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 5022.

[17] Liu, B.; Zeng, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4430.

[18] Zhang, X. L.; Kang, Y. S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4186.

[19] Li, Z.; Xiong, Y.; Xie, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8105.

[20] Liu, B.; Zeng, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4430.

[21] Dem'yanets, L. N.; Kostomarov, D. V.; Kuz'mina, I. P. *Inorg. Mater.* **2002**, *38*, 124.

[22] Liu, B. ; Zeng, H. C. *Langmuir*, **2004**, *20*, 4196.

[23] Greene, L. E.; Yuhas, B. D.; Law, M.; Zitoun, D.; Yang, P. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7535.

[24] Wu, J. J.; Liu, S.C. *Adv. Mat.* **2002**, *14*, 215.

[25] Yuan, H.; Zhang, Y. *J. Cryst. Growth* **2004**, *263*, 119.

[26] Shen, X.-P.; Yuan, A.-H.; Hu, Y.-M.; Jiang, Y.; Xu, Z.; Hu, Z. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2039.

[27] Kamata, K.; Nishino, J.; Ohshio, S.; Maruyama, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 505.

[28] Liu, J. F.; Bei, Y. Y.; Wu, H. P.; Shen, D.; Gong, J. Z.; Li, X. G.; Wang, Y. W.; Jiang, N. P.; Jiang, J. Z. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2837.

[29] Kubota, J.; Haga, K.; Kashiwaba, Y.; Watanabe, H.; Zhang, B. P.; Segawa, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *216*, 431.

[30] Rudolph, G.; Henry, M. C. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1317.

[31] Fiddes, A. J. C.; Durose, K.; Brinkman, A. W.; Woods, J.; Coates, P. D., Banister, A. J. J. *Cryst. Growth* **1996**, *159*, 210.

[32] Arii, T.; Kishi, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*, 253.

[33] Wolbarsht, M. L. *IEEE J. Quantum Electron.* **1984**, *QE-20*, 1427.

[34] Holbrook, K. A.; Oldershaw, G. A.; Shaw, C. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *25*, 323.

[35] Hong, R.; Wei, C.; He, H.; Fan, Z.; Shao, J. *Thin solid films*, **2005**, *485*, 262.

[36] Lax, M. *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 3919.

[37] Inaba, H.; Ito, H. *IEEE J. Quant. Electron.* **1968**, *QE-4*, 45.

[38] Nizovtsev, V. V. *J. Appl. Mech. Tech. phys.* **1989**, *30*, 132.

[39] Danen, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1187.

[40] Mengjia, S.; Wengqian, Y.; Minqian, L.; Xiaopeng, F. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **1988**, *45*, 83.

[41] Yoon, S.; Kim, D. J. *J. Cryst. Growth* **2007**, *303*, 568.

[42] Shishido, T.; Yubuta, K.; Sato, T.; Nomura, A.; Ye, J.; Haga, K. *J. Alloys. Compd.* **2007**, *439*, 207

[43] JCPDS card 36-1451, ZnO.

[44] JCPDS card 41-1634, zinc bis(acetylacetonate) hydrate.

[45] Cullity, B.D. *Elements of X-ray diffraction*, 2nd ed.; Addison-Wesley : Reading, MA, 1978.

[46] Ohyama, M.; Kozuka, H.; Yoko, T. *Thin solid films* **1997**, *306*, 78.

[47] Damen, T. C.; Porto, S. P. S.; Tell, B. *Phys. Rev.* **1966**, *142*, 570.

[48] Arguello, C. A.; Rousseau, D. L.; Porto, S. P. S. *Phys. Rev.* **1969**, *181*, 1351.

[49] Wang, R. P.; Xu, G.; Jin, P. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 113303.

[50] Wei, X. Q.; Man, B. Y.; Liu, M.; Xue, C. S.; Zhyang, H. Z.; Yang, C. *Physica B (Amsterdam, Neth.)* **2007**, *388*, 145.

[51] Xing, Y. J.; Xi, Z. H.; Xue, Z. Q.; Zhang, X. D.; Song, J. H.; Wang, R. M.; Xu, J.; Song, Y.;Zhang, S. L.; Yu, D. P. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1689.

[52] Dong, Z. W.; Zhang, C. F., Deng, H., You, G. J., Qian, S. X. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 160.

[53] Williams, Q. *AGU Handbook of Physical Constants;* Ahrens, T. J., Ed., American Geophysical Union: Washington, DC, 1995; Vol. 2, p 291.

[54] Rajalakshmi, M.; Arora, A. K.; Bendre, B.S.; Mahamuni, S. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2445.

[55] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: part B, 5th ed.; Wiley-Interscience: New York, 1997.

[56] Hirsch, P. B.; Howie A.; Nicholson, R. B.; Pashley, D. W.; Whelan, M. J. *Electron microscopy of thin crystals*, 1st ed; Butterworth & Co.: London, 1967.

[57] Li, W.J.; Shi, E. W.; Zhong, W. Z.; Yin, Z. W. *J. Cryst. Growth* **1999**, *203*, 186.

[58] Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L. C.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2003.

[59] Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. int. ed.* **2002**, *41*, 1188.

[60] Zhang, Y.; Lu, F.; Wang, Z.; Zhang, L. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 4519.

[61] Ethayaraja, M.; Bandyopadhyaya, R. *Langmuir* **2007**, *23*, 6418.

[62] Yubuta, K.; Sato, T.; Nomura, A.; Haga, K.; Shishido, T. *J. Alloys Compd.* **2007**, *436*, 396.

[63] Domansky, K.; Rose, A.; Grover, W. H.; Exarhos, G. *J. Mat. Sci. Eng. B* **2000**, *B76*, 116.

CHAPITRE 5: ARTICLE 2: INFLUENCE OF SOLUTION PARAMETERS FOR THE FAST GROWTH OF ZNO NANOSTRUCTURES BY LASER-INDUCED CHEMICAL LIQUID DEPOSITION

Christian Fauteux[1], My Ali El Khakani[2], Joseph Pegna[1], Daniel Therriault[1]

[1]Center for applied research on polymers and composites (CREPEC), Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal (QC), Canada;

[2]Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, Varennes (QC), Canada

5.1 ABSTRACT

ZnO nanorods, nanoneedles, nanoparticles and nanoballs were synthesized on fused quartz substrates upon irradiation of a droplet of methanolic zinc acetate dihydrate solution by an infrared continuous wave CO_2 laser for a few seconds. The addition of monoethanolamine and water to the solution improved the alignment of the nanorods and had a significant effect on the volume and morphology of the deposits. An increase of the zinc acetate concentration was found to lead to an increase of the thickness and area covered by the initial ZnO seed layer on which the nanostructures grew. By investigating the crystal structure of the deposits using X-ray and electron diffraction, we were able to show that the nanorods exclusively grow along the *c* axis with a high crystalline quality. Raman and photoluminescence spectroscopy confirmed the high quality of the grown ZnO nanostructures. As a matter

of fact, their photoluminescence spectra are dominated by an intense UV emission around 390 nm.

PACS:81.05.Je; 81.10.Dn; 81.16.Mk; 82.80.Gk; 78.55.Hx

5.2 INTRODUCTION

Few materials exhibit as many valuable physical properties as zinc oxide. Being a UV-absorbing transparent semiconductor with a large exciton binding energy of 60 meV, zinc oxide is definitely a highly promising material for novel optoelectronic applications in the near future [1]. Recent advances in solid-vapour phase sublimation synthesis have shown that zinc oxide can be synthesized in a wide variety of nanostructured shapes which present tuneable properties [2]. Although nanostructured ZnO has now been produced using a variety of methods (such as metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) [3], thermal evaporation [4] and oxidation [5], pulsed laser deposition [6] and template-based growth [7]), wet chemistry methods are becoming increasingly popular. These include hydrothermal processing [8], solution chemistry [9], seed layer-assisted aqueous growth [10] and sol-gel synthesis [11]. These milder techniques offer various advantages as they generally use non-toxic reagents, allow extensive control over nanostructure alignment and morphology, and could be relatively easily scaled-up to meet the industrial needs. Nevertheless, their main drawback is the long processing times. For instance, the controlled growth of arrays of ZnO nanotubes [12] or nanorods [13] can easily take

days due to the use of diluted precursor solution and a thermal annealing step is often needed to obtain sufficiently crystallized materials [10].

In this paper, we report on recent progress of an original growth method that achieves very fast growth of ZnO nanostructures. Indeed, various ZnO nanostructures can be synthesized on fused quartz substrates within few seconds of irradiation of a droplet of methanolic zinc acetate dihydrate solution by an infrared continuous wave CO_2 laser. By using an infrared laser as the energy source (instead of a furnace or autoclave), our method is shown to offer the possibility of synthesizing the same types of ZnO nanostructures produced by the classical furnace-based methods but at a much faster rate, and most importantly, without the addition of an alkaline compound to induce favourable basic solution conditions. The method described here is a variant of laser-induced chemical liquid deposition (LCLD), which has been predominantly used for the deposition of metallic thin films and lines for microelectronics applications [14]. Only few papers report the use of LCLD for the synthesis of nanostructures and are generally limited to the growth of nanoparticles [15] and nano-islands [16] using excimer lasers.

The specific effect of laser parameters (i.e., laser power and irradiation time) on nanostructure morphology and microstructure was previously reported using a different chemical system, a solution of water and ethanol saturated by zinc acetylacetonate ($Zn(AcAc)_2$) [17]. Focus is now oriented on the effect of varying the precursor concentration and adding water and monoethanolamine (MEA) to the

solutions, in order to define a comprehensive process map. The chemical system used is now zinc acetate dihydrate in an alcoholic solvent, which is usually used for the growth of ZnO nanostructures by wet chemistry techniques [18]. Changes in the chemical system, combined to refinements of the experimental method, enabled higher reproducibility and selectivity compared to previous experiments reported in [17].

5.3 EXPERIMENTAL

Zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3CO_2)_2 \bullet 2H_2O$, 98-100 % purity, Alfa Aesar, referred to as ZAD hereon) was manually mixed for 2 minutes with methanol (MeOH, absolute 99.8% purity, Alfa Aesar), de-ionized H_2O and Monoethanolamine (MEA, pure, L.V. Lomas). Next, the solutions were mixed for 30 minutes in an ultrasonic bath. A droplet of the solution was then transferred to a fused quartz substrate (1.15 mm thick, Ted Pella) using a micropipette (typical volume used was 3 μL). The maximum thickness and planar width of the solution drops has been measured using a microscope coupled to a CCD camera. The droplet's center was then irradiated by an unfocused CO_2 laser (coherent DEOS 100L, λ = 10.6 μm, waist = 4 mm) in open air at normal incidence to the substrate. The laser was operated in the Gaussian first Transverse Electromagnetic Mode (TEM_{00}). The irradiation times investigated ranged from 2 to 20 s and the laser power was varied from 30 to 40 W, providing light intensities between 239 W/cm^2 and 318 W/cm^2. During irradiation, fumes were produced in the irradiated zone. The fumes were sometimes accompanied by a flame

(resulting from solvent combustion) and/or a visible light glow. Table 1 summarizes the experimental parameters used and the main nanostructures synthesized. The molar concentration of water takes into account the hydration water of ZAD.

Tableau 5.1: Experimental parameters

#	ZAD (M/L)	H_2O (M/L)	MEA (M/L)	Intensity (W/cm^2)	Irr. Time (s)	Main Results
1	0.5	0.082	0	318	3	Thin and short nanorods
2	0.5	0.082	1.6	318	3	Tapered nanorods and hexagonal nanorods
3 **4**	0.5	2.86	0	239 318	20 5	Long nanoneedles Long hexagonal nanorods
5	0.1	0.016	0.1	318	3	Thin nanorods with tapered tips
6	0.75	0.123	0.75	318	3	Ribbed nanorods with tapered tips and nanowires
7	0.1	10.01	0.1	318	5	Very short hexagonal nanorods
8	0.75	10.11	0.75	318	3	Nanowires and nanonails
9 **10**	0.5	2.86	0	318	5	Short nanorods (no MeOH combustion) Nanoballs and nanoparticles (MeOH combustion)
11	0.5	0.082	0	318	3	Nanoballs and nanoparticles (MeOH combustion)

The samples were observed using a field-emission environmental scanning electron microscope (Quanta 200 FEG-ESEM, FEI Company). A field-effect transmission electron microscope (Jeol JEM-2100F FEG-TEM, 200 kV) with a Gatan Ultrascan 1000 TEM camera was used to obtain selective area electron diffraction patterns (SAED) and bright field TEM images. The TEM samples were prepared by gently rubbing the as-deposited samples on TEM grids covered by a Formwar film (400 mesh). The SEM and TEM image analyses were done using the *ImagePro* 5.1 AMS software

(Mediacybernetics). X-ray diffraction (XRD) patterns of the whole samples were taken using a Philips X'PERT diffractometer equipped with a Cu Ka X-ray source (λ = 1.541 Å). The acceleration voltage was 45 kV with a 40 mA current. The detector was scanned from 30° to 70° (2θ) at a speed of 0.01°/s in the grazing angle mode. The grazing incident angle of the X-rays was set at 2°. Raman spectroscopy was performed using an InVia Raman spectroscope (Renishaw) with a 25 mW Ar+ laser (λ = 514.5 nm) focused by a 50X lens. The photoluminescence (PL) spectra of two samples deposited on high grade low impurity fused quartz (Corning 7980, SPI supplies) were acquired using a pulsed KrF excimer laser (wavelength = 248 nm, pulse duration = 15 ns) at an average intensity of 10 mW/mm^2 and a repetition rate of 50 Hz. The emitted light was directly collected (without the use of any lens) by an optical fiber and transmitted to a photo-spectrometer (HR 4000, Ocean Optics) covering the 200 to 1100 nm spectral range. The peak fitting and curve smoothing for the XRD patterns, PL and Raman spectra were done using WIRE 2.0 software (Renishaw).

5.4 RESULTS AND DISCUSSION

5.4.1 General observations

When a solution drop is transferred on a substrate, it usually expands and thins. The extent of this behaviour depends on both the solution's composition, which affects its viscosity and its wetting behaviour on the substrate surface, and the volume of solution laid on the substrate. For example, a solution of 3 µL containing only ZAD and MeOH (sample 1) will spread to a width of 3.96 mm and a thickness of 0.47 mm

after 10 s while a solution of 3 μL containing ZAD, H_2O and MEA (sample 8), will spread to a width of 5.33 mm and a thickness of 0.35 mm after 10 s.

Fused quartz was chosen as the substrate material because of its near total absorption of the laser beam and its low thermal expansion. Methanol and ZA, the main components of the solutions used here, absorb very weakly the 10.6 μm CO_2 laser line [16,17]. Liquid water absorbs the radiation emitted by a CO_2 laser operating at 10.6 μm to a depth of 16 to 25 μm [18]. Since the ZA is also hydrated, there is always weak absorption in the solution. Once the solution is completely evaporated (estimated to occur in less than 2 s), the laser anneals the deposits, improving the crystalline quality, inducing grain growth and relaxing mechanical stresses in thin films [19].

When the laser irradiates the liquid droplet and substrate, a hot spot is created in the centre of the laser beam, locally changing the surface tension of the liquid [20]. This induces thermo-capillary convection which pushes the solution away from centre at very high speeds [21]. The higher light intensity in the centre also evaporates the solution more rapidly in this region, locally increasing the concentration and starting concentration convection. Consequently, for most experiments, radial nanostructure morphology changes are observed because of these phenomena.

5.4.2 Decomposition of ZAD in Methanol

Under non-basic conditions, three precursor clusters can form ZnO from ZAD: oxy-acetate or basic zinc acetate ($Zn_4O(Ac)_6$ and $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$), ethoxy-acetate

($(EtOZnAc)_n$) and hydroxy-acetate ($Zn_5(OH)_8(Ac)_2(H_2O)_2$) [14,22]. Since the ZAD is subjected to very fast heating in our experiments, it is likely that the following reaction mechanism applies (similar to the heating of ZA in a low partial pressure of water vapour [23]):

$$Zn(CH_3CO_2)_2 \bullet 2H_2O_{(aq)} \rightarrow Zn(CH_3CO_2)_{2\,(s)} + 2H_2O_{(g)} \quad (1)$$

$$Zn(CH_3CO_2)_{2\,(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow ZnO_{(s)} + 2CH_3COOH_{(g)} \quad (2)$$

Figure 5.1A shows a low magnification SEM image of the middle of a sample grown at a laser power of 40 W for 3 s with a solution containing only ZAD and methanol (sample 1). Letters B, C and D refer to locations where the corresponding images of figure 5.1 were taken. In the vicinity of the centre of the deposit (X), a very thin film of small ZnO islands has grown but no notable nanostructures are visible. The sparse growth of elongated rod-like structures can be observed at the beginning of the "growth ring" (figure 5.1B).

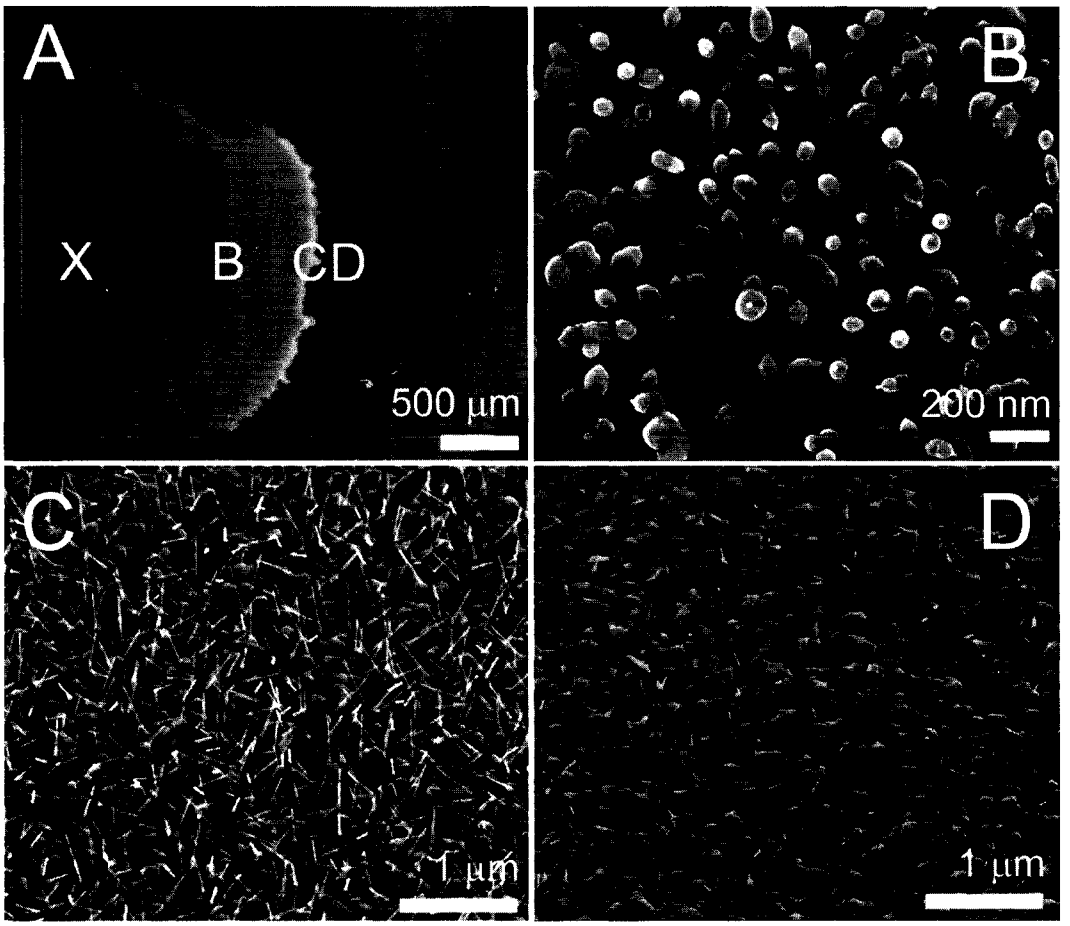

Figure 5.1: A) Low mag. SEM image of the deposit (sample 1). X indicates the centre of the laser beam, B) Proto-rods found 1 mm from the centre, C) Nanorods found 1.5 mm from the centre, D) Nanorods found outside the main deposition ring.

These "proto-rods" are less than 200 nm long, have an average diameter of 72 nm and an irregular shape. Rod growth becomes denser and the rods grow longer and thinner as we move farther from the centre. The densest growth area (50 rods μm^{-2}) is on the bright ring visible in figure 5.1A (figure 5.1C). The nanorods grow on small nodules in a generally upwards direction and a few grow laterally (average length =

341, average diameter = 30 nm, aspect ratio ≥ 10). Farther away from the sample centre, the nodules grow larger but fewer rods are found until they disappear completely, leaving the substrate covered by a porous ZnO film (figure 5.1D). The use of ZAD as a precursor produces deposits with significantly higher homogeneity than our earlier works with $Zn(AcAc)_2$ [17], where the nanostructures erratically grew on thick mounds of ZnO.

5.4.3 Effect of additives

The addition of the complexing and stabilizing agent MEA to a ZAD solution was shown to increase crystalline alignment along the *c* axis of wurtzite ZnO [24] and the yield of ZnO due to a higher pH [25]. On figures 5.2A (sample 1) and 2B (sample 2), two images taken at approximately the same distance from the centre of the sample (on the bright ring, region C in Fig. 1) can be compared. On figure 5.2A, the rods grow in a seemingly random direction. On figure 5.2B, the rods grown with added MEA are seen to be more vertically aligned and show hexagonal cross-sections. With MEA, the nanorods are also slightly larger (average diameter of 50 nm) and the growth is denser (62 rods μm^{-2}).

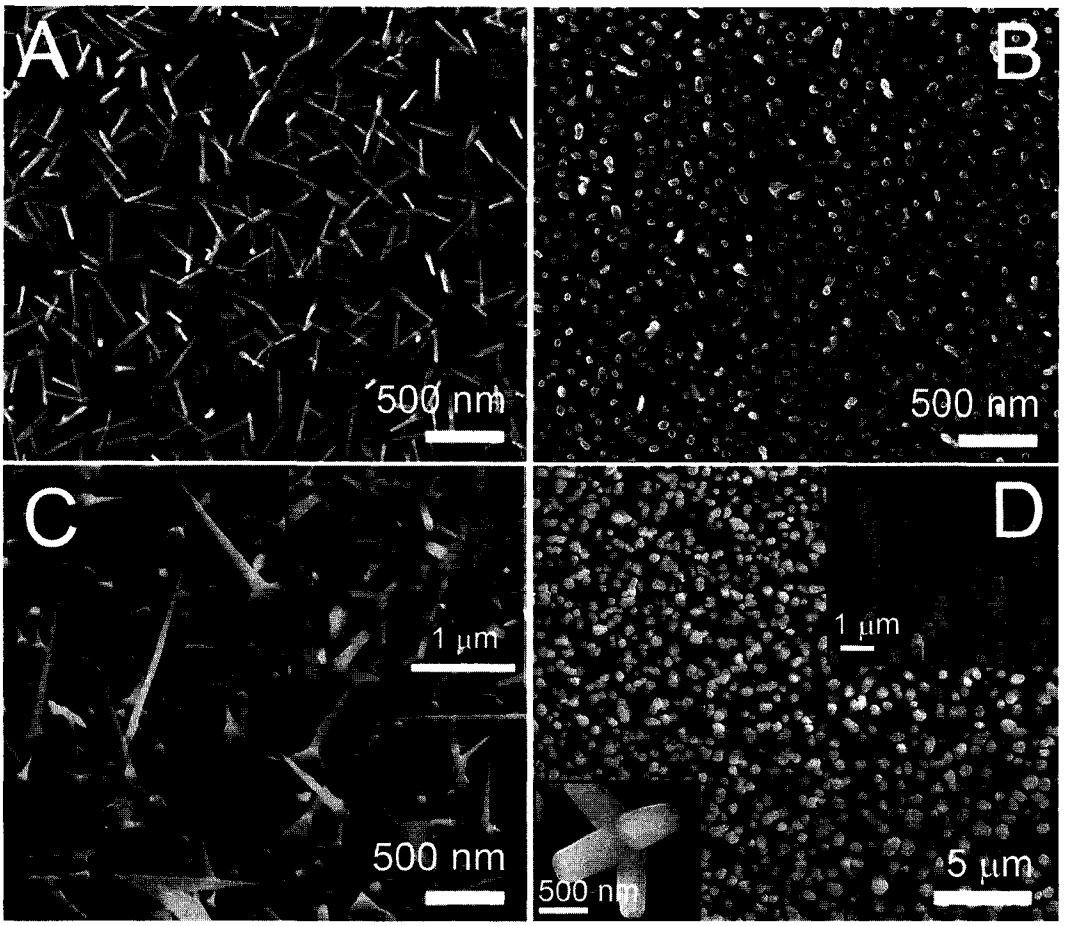

Figure 5.2: Effect of MEA and water: A) Nanorods grown without MEA (sample 1), B) Nanorods grown with MEA (sample 2), C) Nanoneedles grown with H_2O (sample 3), D) Nanorods grown with H_2O (sample 4).

Lee *et al.* reported that increasing the relative humidity strongly influenced the alignment, density and nanorod size of ZnO nanorod arrays grown using ZAD/EtOH solutions [10]. The addition of H_2O to our precursor solution had a radical effect on the morphology of the resulting ZnO nanostructures. On the sample synthesized at 30 W for 20 s (sample 3), near the centre of the laser beam (starting at ~200 μm), long

tapered nanorods (nanoneedles) finishing in a sharp tip have grown on nodules (max length ~ 6 μm). A few μm away, the growth becomes denser but the nanoneedles are shorter (average length = 900 nm, average diameter = 46 nm, figure 5.2C). Roughly 400 μm from the centre, the nanostructure's morphology has evolved (inset of figure 5.2C). The nodules are bigger (some around 500 nm wide) and appear to be formed by aggregated faceted crystals. The nanoneedles are still present but much more hexagonal nanorods can be found. About 500 μm from the centre, nanorods with a hexagonal cross-section dominate. The rods and needles are shorter but the "seed" nodules have grown and cover most of the substrate. The nanostructures grow at the apex of the crystals forming the nodules, which gives them a random orientation with respect to the substrate.

This variation of morphology can be explained by a concentration gradient created by laser-induced convection in the solution droplet. Where the precursor concentration was low, only small isolated seed nodules grew and the rods grew in length instead of diameter, having fewer nucleation sites to initiate growth. As building block access diminished with length, the diameter decreased, forming sharp tips. Where the precursor concentration was high, more ZnO crystals grew directly on the substrate, forming bigger nodules and allowing more rodlike structures to grow at the expense of their length.

A different kind of deposit is obtained when a very small quantity of the same solution is irradiated at 40 W for 5 s. The centre of sample 4 is covered by a dense

growth of long (~ 4 μm) hexagonal nanorods (figure 5.2D). These nanorods are much wider than the other samples (average diameter of 530 nm, see figure 5.2D, right inset) and generally grow in a direction perpendicular to the substrate's surface. This central growth region (about 400 μm wide) is surrounded by a wider field of short and tapered nanorods (~ 500 nm long) with almost circular cross-sections (figure 5.2D, left inset). Three or four nanorods can sprout from the same seed, growing in seemingly random directions. We can conclude here that the addition of water to the reaction system has thus increased the length and improved alignment of the nanorods deposited in the centre of the laser beam while increasing the total volume of ZnO growth.

5.4.4 Effect of precursor concentration

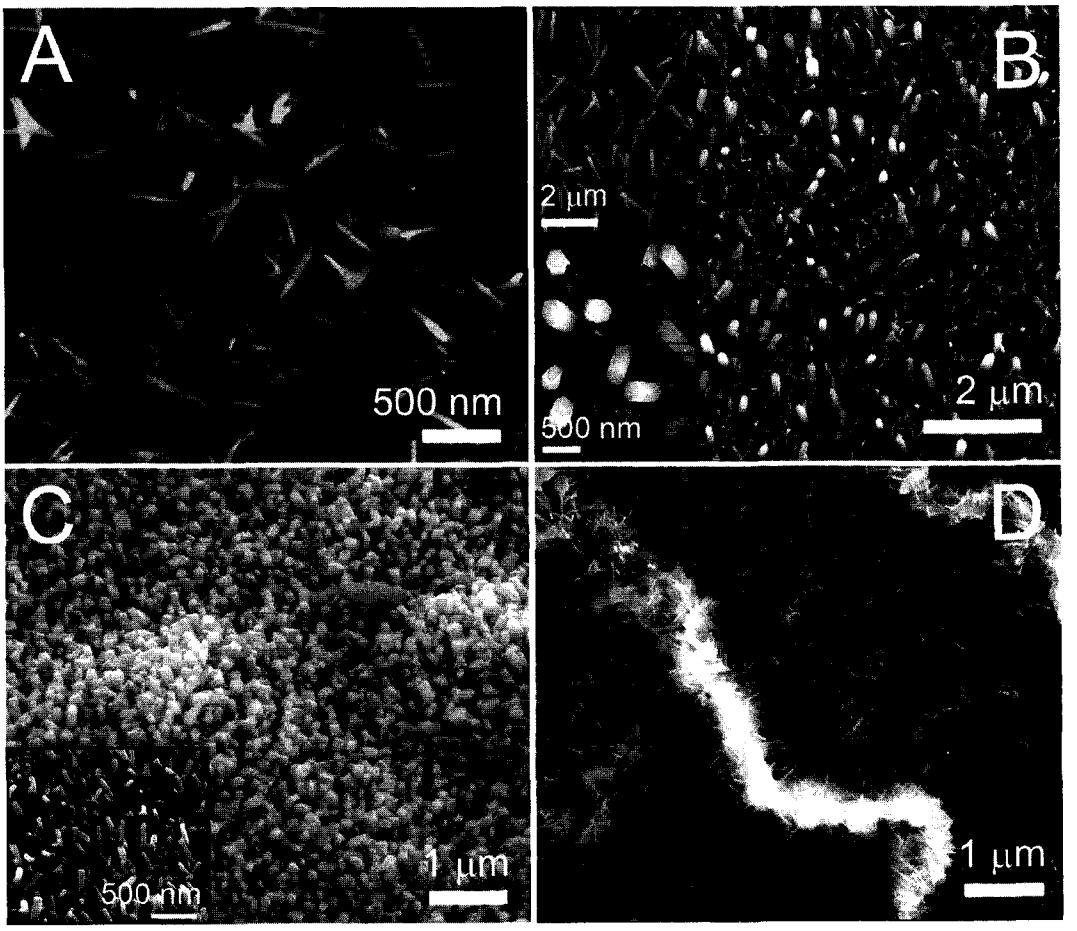

Figure 5.3: Effect of ZAD concentration A) Low concentration with MEA (Sample 5), B) High concentration with MEA (Sample 6), C) Low concentration with H_2O and MEA (Sample 7), D) High concentration with H_2O and MEA (Sample 8).

Figure 5.3A shows nanorods grown at 40 W for 3 s using a solution of 0.1 M/L of ZAD and equal concentration of MEA (sample 5). The rods of figure 5.3A have an average length of 521 nm and are very thin (diameter between 20 and 40 nm). Figure 5.3B shows sample 6, grown in the same conditions but at ZAD and MEA

concentrations of 0.75 M/L. On the main image of figure 5.3B, growth is seen to be much denser than at 0.1 M/L, with the substrate almost completely covered by thin nanorods (average diameter ~ 53 nm) and larger nanorods (average diameter ~ 156 nm). Both kinds of rods have similar lengths (average length ~ 380 nm). The bottom inset of figure 5.3B shows a higher magnification view of a region of the sample where the larger rods (average diameter ~ 224 nm) have grown without the smaller ones. The rods have a hexagonal cross-section, a ribbed texture and their tip is slightly tapered, terminating in a smaller flat hexagon.

The top inset of figure 5.3B shows a region of the sample 6 (centre of laser beam) where longer nanorods (~ 2 μm) with circular cross-section and ribbed texture have grown on small nodules. Figures 5.4A and B show higher magnification TEM images of this type of rods. The nanorod of figure 5.4A has a diameter of 166 nm and a wedge shaped tip. The SAED pattern of the nanorods (inset) shows that the nanorods are single crystalline. Three interplanar distances (d) were measured on the diffraction pattern (d_1 = 5.18 Å, d_2 = 2.82 Å and d_3 = 2.46 Å) and can be indexed using known values for wurtzite ZnO [26]. The occurrence of the normally forbidden 001 reflection is due to double diffraction. From this, it can be deduced that the nanorods have grown in the [001] or c-axis direction. This is confirmed in figure 5.4B, where crystallographic planes with an interplanar distance of 5.3 Å (close to the reference c axis value of 5.2 Å) are stacked in the growth direction. The ribbed texture of the nanorods walls may be caused by the adsorption of MEA on the crystal faces of the

growing rods, forming Zn-MEA complexes inhibiting lateral crystal growth. Such growth behaviour has been previously observed with other surfactants like EDA and CTAB [13].

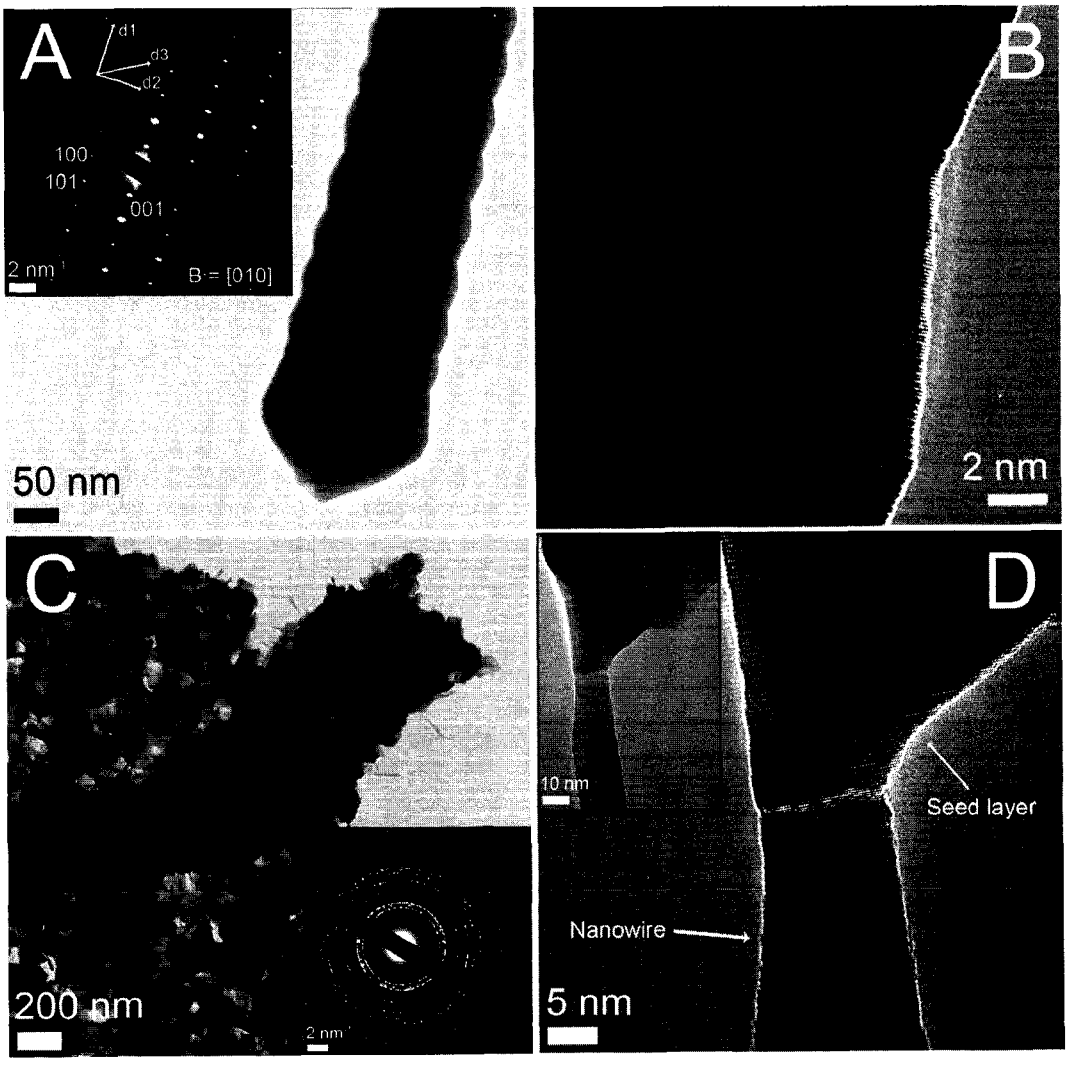

Figure 5.4: TEM images and SAED patterns of A) Nanorods grown at high ZAD concentration with MEA (sample 6), B) High magnification view of A (Sample 6), C) Seed layer and nanowires at high ZAD and water concentration with MEA (sample 8), D) Attachment of nanowires on seed layer (sample 8).

To test the combined effect of H_2O and MEA, H_2O was added to the solutions of samples 5 and 6, keeping the other concentrations constant. The solutions with added water remained white after ultrasonication, probably indicating that hydrolysis started right away and that a precursor cluster or ZnO was produced in solution. The addition of such a large quantity of laser-absorbing H_2O in the solution presumably changed the way the droplets were heated during irradiation. For sample 7, almost no material is deposited in a radius of 1.25 mm around the beam centre. Short nanorods (~ 250 nm long) then start to grow on a nodular seed layer (inset of figure 5.3C). As the distance from the centre increases, the rods' diameter increases until they begin to fuse and form a porous film. Further out, at the edge of the laser beam (~ 2 mm from the centre), the short nanorods reappear but the growth is much denser (30 nanorods μm^{-2}, figure 5.3C). Such growth is observed on a ring approximately 0.75 mm wide. The nanorods have a hexagonal cross-section and an average diameter of 156 nm. Again, such radial morphology changes can be explained by laser-induced thermo-capillary convection. With a higher H_2O content, the surface of the solution droplet is quickly heated, which enhances convection and pushes the liquid outside the laser beam.

Sample 8 (figure 5.3D) exhibits the same ring structure as the less concentrated sample 7 but the centre is covered by a roughly circular 1 mm wide nanowire growth region. The nanowires (average length 300 nm, diameter between 15 and 35 nm) grow on a thick seed layer at random orientations. Figure 5.4C shows a TEM image of the seed layer with a few nanowires still attached to it. This seed layer is found to consist

of randomly packed ZnO nanocrystals having different sizes in the 50-200 nm range. These nanocrystals are seen to be attached to each others by their crystalline facets. The crystals are randomly oriented, as is shown by the ringlike SAED pattern (inset of figure 5.4C). The first 7 diffraction ring can be indexed using the reference *d* values with less than 1% of error. Figure 5.4D shows a high resolution TEM image of the attachment between a nanowire and the seed layer while the inset shows a lower magnification view. The nanowires appear to grow on the apex of the seed layer crystals. The nanowires grow by homoepitaxy on the seed layer in the *c* axis direction. Indeed, the lattice fringes (inter-fringe distance of 5.2 Å, corresponding to the *c* axis) show that there are no crystal discontinuities between the seed layer and the nanowire. The main influence of increasing ZAD concentration seems to be on the seed layer thickness. No important seed layer is visible for 0.1 M/L. Small seed crystals islands or nodules are visible on the substrate for 0.5 M/L. The seed layer becomes a continuous faceted thin film 1-3 micrometer thick for 0.75 M/L without H_2O. With added H_2O, the seed layer becomes a thick weakly attached crust forming in or on the surface of the solution droplet.

5.4.5 Effect of droplet geometry

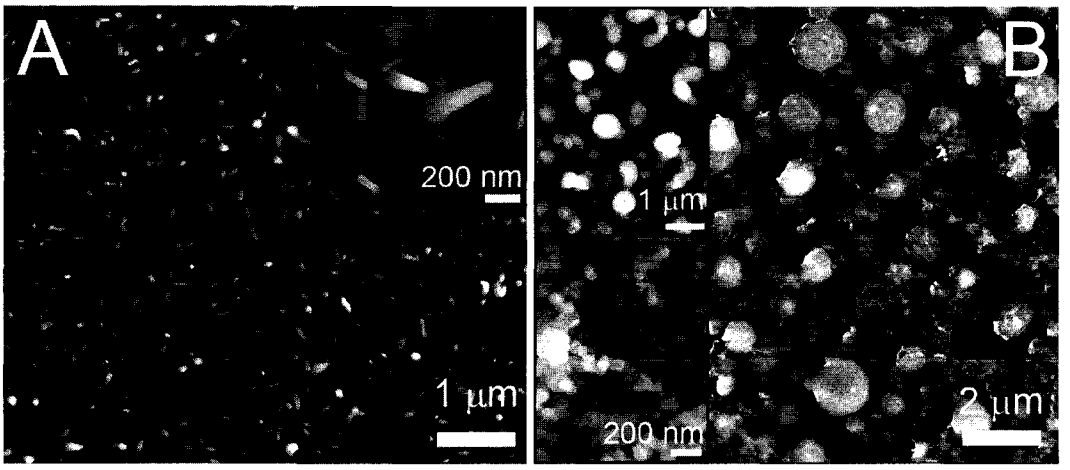

Figure 5.5: Effect of MeOH combustion: A) Sparse nanorod growth without combustion (2 µL of solution, sample 9), B) Nanoballs and nanoparticles with combustion (6 µL of solution, sample 10)

As previously mentioned, the growth of long hexagonal nanorods on sample 4 was achieved with a very small droplet of unknown volume. The size, shape and volume of the precursor solution droplet have an important effect on the morphology of the deposited nanostructures. For this reason, care has been taken to use the same volume of solution (3 µL) for the other samples. To investigate the influence of solution volume, samples 9 and 10 have been produced with the same laser parameters and solution as sample 4 but with different volumes. With a solution volume of 2 µL, the droplet was well spread on the substrate and, upon irradiation, fumes came out of the irradiated zone, accompanied by the emission of white light. Figure 5.5A shows that the resulting nanorods are short (~ 210 nm) and thin (~ 50 nm).

The inset of figure 5.5A shows that some rods have a tapered shape with a hexagonal cross-section. The nanostructures grow on a faceted seed layer covering most of the substrate. An increase in solution volume to 6 μL with a well spread droplet led to the combustion of the methanol solvent. The appearance of a tall blue flame in the irradiated region was observed at various experimental parameters and seems to be related to the volume and the shape of the droplet. A widely spread droplet increases the chance of ignition, perhaps by increasing the evaporation of the solvent before irradiation (and thus the combustible vapor pressure). Unfortunately, when the droplet is transferred from the micro-pipette to the substrate, it does not always wet the substrate exactly the same way, even if the volume is kept constant. This aspect of the process could benefit from the use of a robotic fluid delivery system or a spin coater.

The deposits resulting from the methanol flame are all very similar to figure 5.5B, regardless of the solution content or laser parameters. The centermost region (top inset of figure 5.5B) is covered by sphere-shaped ZnO particles (balls) of varying size (average diameter of 500 nm). As the distance from the centre increases, small nanoparticle excrescences sprout from the balls and their size increases (average width of 950 nm, main image of figure 5.5B, ~1 mm from the centre); some balls being as wide as 1.4 μm. Most of the bigger balls seem to rest on smaller ones. Further out (~3 mm from the centre), the number of linked nanoparticles increases until they completely hide the balls (bottom inset of figure 5.5B). The particles have an average

size of 76 nm. This film morphology covers most of the deposited area, a circle about 8 mm wide. We suggest that this change of morphology and growth mechanism when methanol combustion occurs is due to the increase of water content and to a change of heating mode. Indeed, in addition to generating heat which will induce more nucleation, the combustion of methanol produces additional water vapor in the reaction zone:

$$2\ CH_3OH + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 4\ H_2O \qquad (3)$$

H_2O could then hydrolyze the ZA to create ZnO by the intermediary of basic zinc acetate ($Zn_4O(Ac)_6$), a process which has been observed in spray pyrolysis experiments with ZAD [27].

X-ray diffraction patterns were obtained for samples 9 and 10 (Figure 5.6A). The goal was to observe the effect of methanol combustion on the XRD pattern. Both samples exhibit the first 9 peaks of wurtzite ZnO with less than 2% shift from the reference 2θ, although the (102), (200) and (201) peaks of sample 9 are barely visible above the noise [26]. The average crystallite size was estimated from the (101) peak's width at half maximum intensity using Scherrer's formula [28] and values of 22 and 60 nm were calculated for samples 9 and 10, respectively. This increase in crystallite size for sample 10 can be attributed to a higher diffracting volume than sample 9 because of the flame-favored growth. When comparing the peak's relative intensities with the reference sheet [26], an increase of relative intensity for the (100) and (110) peaks and a decrease for the other (hkl) peaks can be noticed for sample 9. The (100) and (110)

peaks of sample 9 are more intense by 47% and 40% respectively. For sample 10, the (100), (110) and (200) peaks are more intense by 29%, 7% and 23%, respectively. The higher relative intensity indicates a preferred crystalline orientation for both samples. For sample 9, considering that the nanorods grow along the [001] direction (see figure 5.4), this means that the majority of the nanorods have grown parallel or at 45° to the substrate.

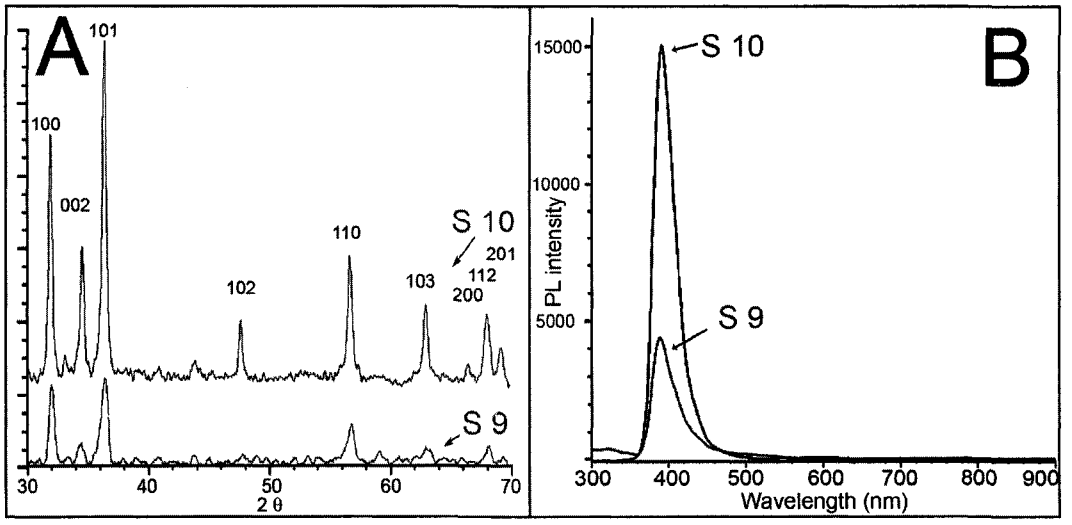

Figure 5.6: A) XRD pattern of sample 9 (without combustion, sparse nanorod growth) and 10 (with combustion, nanoballs and nanoparticles), B) PL spectra of sample 9 and 10.

The PL spectra of the centre of samples 9 and 10 (see figure 5.5) are shown in figure 5.6B. Both spectra present only one feature in the UV region at 390 and 393 nm, respectively. The peak intensity of sample 10 is approximately 3 times higher than that of sample 9. It is well known that this UV emission peak is caused by the recombination of excitons and that the signal in the visible region (which is not even

visible in our samples) is a signature of the presence of defects (such as oxygen vacancies) that cause deep level emission [29]. The red-shift of the UV peak (usually the near-band-edge emission is at 380 nm) is believed to be caused here by the laser annealing which modifies the band-gap of the ZnO crystals and increases the intensity of their PL emission [5]. Methanol combustion probably induces a higher temperature and thus a higher red-shift and intensity for sample 10. The difference in intensity can also be caused by nanostructure morphology differences. The increased surface area of the nanoballs and nanoparticles of sample 10 might contribute to the observed increase of its PL emission intensity [30].

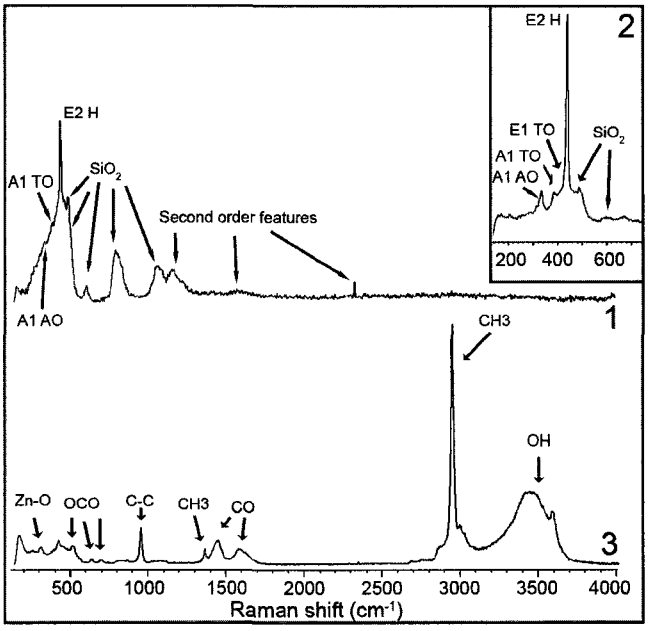

Figure 5.7: Raman spectrum of sample 11: (1) centre of growth region (Nanoballs) (2) exterior of growth region (nanoparticles) (3) outside of growth region

Figure 5.7 shows Raman spectra taken in various regions of sample 11. Spectrum 1 was acquired in the central region of sample 11, where ZnO balls were visible at the optical microscope. Spectrum 2 was acquired further away from the centre of sample 11, where nanoparticles such as those seen in the bottom inset of figure 5.5B have grown. Finally, spectrum 3 was acquired in the outer region of sample 11 (~ 7 mm from the centre), where a sort of thick crystallized film could be found. On spectrum 1, two peaks associated with bulk ZnO are present: the A_1 TO (Transverse Optical) peak at 382 cm^{-1} and the E_2 High at 437 cm^{-1} [31]. On spectrum 2, the same peaks are found at 383 and 437 cm^{-1} respectively with the addition of the E_1 TO peak at 413 cm^{-1}. For both spectra, the E_2 H peak is very strong and narrow, indicating good crystalline order. The E_1 LO peak, normally associated with presence of oxygen vacancies along the *c* axis, is absent or too weak to be detected, as is the A_1 LO peak [6]. Peaks originating from the fused quartz substrate are present in both spectra: a broad feature around 440 cm^{-1} (ω_1) and peaks at 492 cm^{-1} (D_1), 605 cm^{-1} (D_2), 794 cm^{-1} (ω_3) and 1064 cm^{-1} (ω_4 TO) [32]. The other significant features of spectrum 1 (A_1 acoustic overtone at 330 cm^{-1} and others at 1166, 1674, 2330 cm^{-1}) are the result of combinations and overtones of ZnO and fused quartz. Growth is less dense in the centre of the sample, which results in more intense fused quartz peaks for spectrum 1. As was the case with the PL spectrum, the dense growth of nanoparticles (spectrum 2) scatters the exciting laser very well, resulting in an intense and well-defined wurtzite ZnO Raman spectrum.

Spectrum 3 is very different from spectrum 1 and 2, and shows the trademark vibration modes of the acetate ligand: the in-plane OCO rocking at 493 cm^{-1}, the out of plane OCO rocking at 613 cm^{-1}, the OCO symmetric bend at 675 cm^{-1}, the C-C symmetric stretch at 933 cm^{-1}, the out of plane CH_3 rocking at 1052 cm^{-1}, the CH_3 symmetric bend at 1344 cm^{-1}, the CO symmetric stretch at 1426 cm^{-1}, the CO asymmetric stretch at 1579 cm^{-1}, the CH_3 symmetric stretch at 2936 cm^{-1}, and the CH_3 asymmetric stretch at 2986 cm^{-1} [33]. The positions of these peaks are all shifted by 10 to 15 cm^{-1} from the positions reported for ZAD [34,35]. Other differences from ZAD are the multiple peaks in the Zn-O vibration region: normally only one peak is present at 275 cm^{-1} while we have peaks at 150, 234, 287 and 398 cm^{-1}. The bands between 3000 and 3600 cm^{-1} are normally associated to the OH vibrations of water but the last peak (the "free" OH peak) is more intense than usual [36]. These irregularities may indicate that we are not in the presence of ZAD but of one of the precursor clusters, either water with basic zinc acetate or hydroxy-acetate or a mix of the two.

5.5 CONCLUSION

By using the same chemical solutions as those usually used in the classical chemical route for the synthesis of ZnO, we demonstrate the successful growth of various types of ZnO nanostructures (and thin films) using an infrared laser as an energy source, and this, on a markedly shorter time scale than in classical methods. The results obtained in the present work were found to overcome some of the issues encountered in our previous work [17] and offer more latitude to control the growth

of ZnO nanostructures. Of particular interest is the radial variation in nanostructure morphology obtained here, in contrast with the seemingly random variation previously observed with the $Zn(AcAc)_2$ precursor. This is thought to be caused by laser-induced concentration and surface tension gradients. Also, the use of ZAD instead of $Zn(AcAc)_2$ and of droplets of lower volume allowed the growth of much more homogeneous deposits directly on the substrate. The ZnO nanorods grow along the *c* axis of wurtzite ZnO, on the apex of randomly oriented ZnO nanocrystals forming an underlying seed layer. The addition of MEA and H_2O to the solutions enhanced rod growth and alignment. An increase in ZAD concentration increased the thickness of the seed layer. Raman and PL spectroscopy results suggest that the synthesized ZnO nanostructures are of high crystalline quality with very low level of defects. These results will lead to the establishment of a partial process map since they allowed identification of the appropriate laser and solution parameters to grow specific types of nanostructures. It was also found that the shape and size of the solution droplet had a non negligible influence on the resulting ZnO nanostructures. Conditions that favour methanol ignition can drastically affect the morphology of the deposits. To obtain higher reproducibility and selectivity, further research has to be done on ways to reduce the influence of laser-induced convection in the solution droplet, on a reproducible solution transfer method and on the determination of the effects of droplet volume on deposit morphology. Addressing these current limitations may lead to a fast and cheap process capable of locally depositing photoluminescent ZnO nanostructures.

5.6 REFERENCES

1. G. C. Yi, C. Wang, W. I. Park: Semicond. Sci. Technol. 20, S22 (2005)
2. Z. L. Wang: Mater. Today 7, 26 (2004)
3. J. J. Wu, S. C. Liu: Adv. Mat. 14, 215 (2002)
4. X. Y. Kong, Y. Ding, Z. L. Wang: J. Phys. Chem. B 108, 570 (2004)
5. S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, J. B. Ketterson: Appl. Phys. Lett. 75, 2761 (1999)
6. X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhyang, C. Yang, Physica 388, 145 (2007)
7. Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang : Appl. Phys. Lett. 76, 2011 (2000)
8. T. Ma, M. Guo, Y. Zhang, X. Wang: Nanotechnology 18, 035605 (2007)
9. L. E. Greene, B. D. Yukas, M. Law, D. Zitoun, P. Yang: Inorg. Chem. 45, 7535 (2006)
10. Y-J. Lee, T. L. Sounart, D. A. Scrymgeour, J. A. Voigt, J. W. P. Hsu: J. Cryst. Growth 304, 80 (2007)
11. S. E. Ahn, J. S. Lee, H. Kim, S. Kim, B. H. Kang, K. H. Kim, G. T. Kim: Appl. Phys. Lett. 84, 5022 (2004)
12. L. Vayssieres, N. Beermann, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt: Chem. Mater. 13, 233 (2001)
13. B. Liu, H. C. Zeng : Langmuir 20, 4196 (2004)

14. K. Kordas, J. Bekesi, R. Vajtai, L. Nanai, S. Leppavuori, A. Uusimaki, K. Bali, Thomas F. George, G. Galbacs, F. Ignacz, P. Moilanen : Appl. Surf. Sci. 172, 178 (2001)

15. Z. C. Zhong, R. H. Cheng, J. Bosley, P. A. Dowben, D. J. Sellmyer: Appl. Surf. Sci. 181, 196 (2001)

16. Ouchi , Z. Bastl, J. Boháček, J. Šubrt, J. Pola: Surf. Coat. Technol. 201, 4728 (2007)

17. C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, D. Therriault: Inorg. Chem. 46, 11036 (2007)

18. L. Spanhel: J. Sol-Gel Sci. Techn. 39, 7 (2006)

19. R.A. Johnson, A.E. Stanley: Appl. Spectrosc. 42, 1268 (1988)

20. T. Baba, A. Kobayashi, Y. Kawanami, K. Inazu, A. Ishikawa, T. Echizenn, K. Murai, S. Aso, M. Inomata: Green Chem. 159, 7 (2005)

21. M.L. Wolbarsht: IEEE J. Quant. Electron. 20, 1427 (1984)

22. R. Hong, C. Wei, H. He, Z. Fan, J. Shao: Thin Solid Films 485, 262 (2005)

23. S. P. Karlov, D. A. Kazenin, B. I. Myznikova, I. I. Wertgeim: J. Non-Equilib. Thermodyn. 30, 283 (2005)

24. G. G. Gladush, L. S. Krasitskaya, E. B. Levchenko, A. L. Chernyakov: Sov. J. Quantum Electron. 12, 408 (1982)

25. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai: J. Sol-Gel Sci. Technol. 29, 71 (2004)

26. T. Arii, A. Kishi: Thermochim. Acta 400, 175 (2003)

27. M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko: Thin solid films 306, 78 (1997)

28. L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. Kanaev: Thin solid films 428, 257 (2003)

29. JCPDS card 36–1451, ZnO

30. F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N, E. Andrade, M. Miki-Yoshida: Thin Solid Films 350, 192 (1999)

31. B.D. Cullity: Elements of X-ray diffraction (Addison-Wesley, Reading (MA), 2nd edition, 1978)

32. J. Lim, K. Shin, H. W. Kim, C. Lee: J. Lumin. 109, 181 (2004)

33. W. S. Shi, B. Cheng, L. Zhang, E.T. Samulski : J. Appl. Phys. 98, 083502 (2005)

34. T.C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell: Phys. Rev. 142, 570 (1966)

35. A. E. Geissberger, F. L. Galeener: Phys. Rev. B 28, 3266 (1983)

36. V. Koleva, D. Stoilova: J. Mol. Struct. 611, 1 (2002)

37. M. M. Yang, D. A. Crerar, D. E. Irish: Geochim. Cosmochim. Acta 53, 319 (1989)

38. R. D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, H.-J. S.: Chem. Phys. Lett. 411, 150 (2005)

39. V. Crupi, F. Longo, D. Majolino, V. Venuti: Eur. Phys. J. Special Topics 141, 6164 (2007)

CHAPITRE 6 : RESULTATS COMPLEMENTAIRES

La majorité des résultats obtenus au cours de ce projet n'ont pas été publiés. Un tableau en annexe 1 répertorie toutes les expériences effectuées avec le procédé de DCPLL, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées sur ces échantillons. Dans ce tableau, l'acronyme IRRAS signifie « Infrared reflection absorption spectoscopy ». Cette technique n'a pas été mentionnée à la section 1.4 car il n'a pas été possible d'en tirer des résultats concluants. Les échantillons numéro 1 à 29 sont des essais de différentes techniques de dépôt n'ayant pas fonctionné, mais qui ont mené au développement du procédé actuel. Ce tableau est suivi de la composition chimique des différentes solutions utilisées. Ce chapitre, à lire accompagnée du tableau de l'annexe 1, présente des images qui complètent ce qui a été publié dans les deux articles en donnant plus de détails sur la morphologie des nanostructures, l'influence de la combustion du solvant, l'influence d'étapes de dépôt successives, l'influence des instabilités hydrodynamiques, l'observation de composés intermédiaires, la couche de base et le mécanisme de croissance.

6.1 NANOSTRUCTURES PARTICULIERES

Beaucoup d'images MEB de nanostructures intéressantes n'ont pas été publiées. À la figure 6.1A, on peut voir des arrangements de nanofils ayant cru radialement d'un centre commun s'apparentant à des oursins de mer (échantillon 34). Ce type de nanostructure a déjà été synthétisé par l'oxydation de nanopoudres de ZnO

à 600 °C (durée de l'expérience = 115 min) sur des substrats de silicium [192]. Les nano-oursins ont probablement été formés par la germination de plusieurs noyaux de ZnO distincts à la surface d'un grain de $Zn(AcAc)_2$ ou d'une nanogouttelette de zinc.

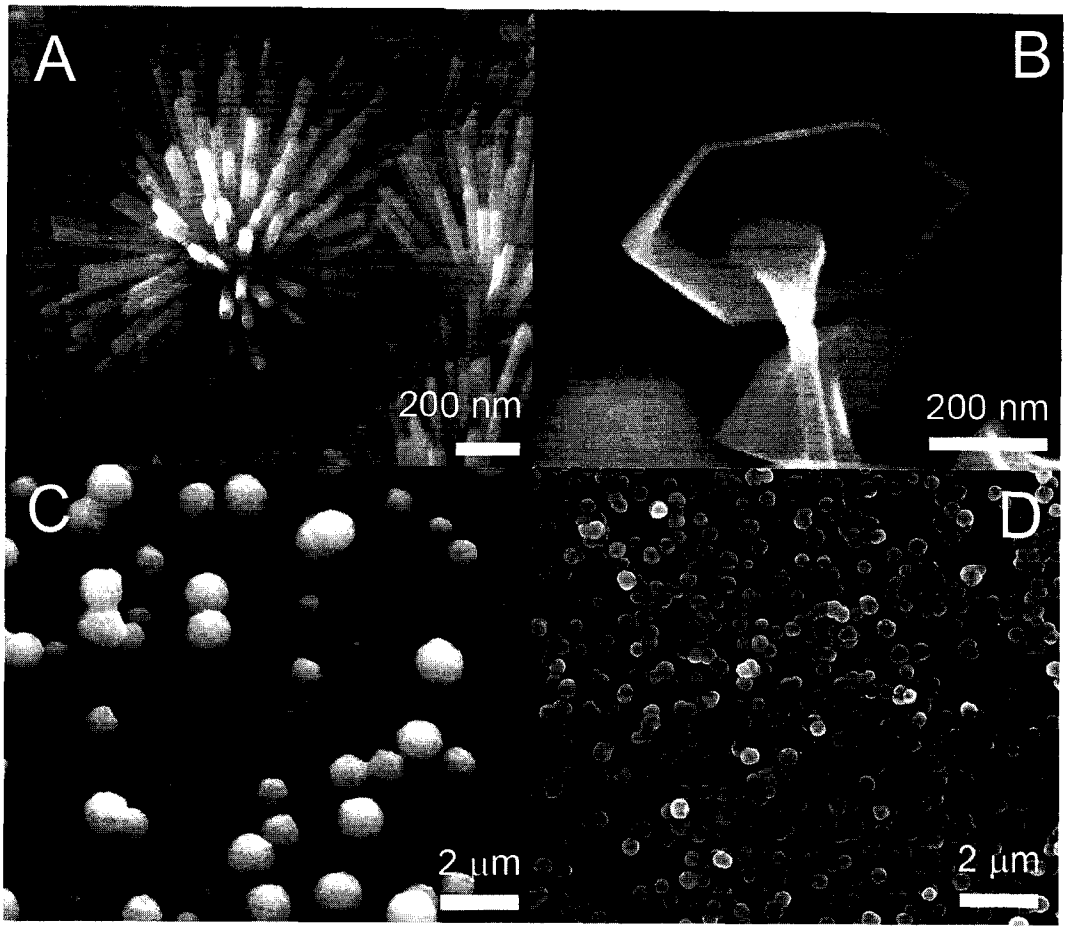

Figure 6.1: Structures aux morphologies particulières. A) Nano-oursin et B) nanochampignons produits avec du $Zn(AcAc)_2$, C) Microsphères et D) Nanosphères produites avec du ZAD.

Sur le même échantillon, on trouve une forme extrême de nanoclous ressemblant à un champignon (voir figure 6.2B). La formation d'une telle plaque

hexagonale extrêmement mince (presque transparente aux électrons à 20 kV) à l'extrémité d'une tige nécessite un changement drastique des conditions expérimentales locales, car la croissance dans la direction préférentielle ([0001]) a été complètement stoppée pour avoir lieu uniquement selon les directions $\{01\bar{1}0\}$. Aux figures 6.1C (échantillon 71) et D (échantillon 40), on peut voir des micros - et nanosphères de ZnO formées lorsque du ZAD est utilisé comme précurseur. La formation de structures sphériques est probablement causée par l'agglomération de noyaux lors de l'évaporation brutale du solvant ou sa combustion. Les nanosphères de la figure 6.1 D ont seulement été observées lorsque l'éthanol était utilisé comme solvant, des sphères plus volumineuses étant formées dans le méthanol. Il serait intéressant de poursuivre l'étude de ces quatre types de nanostructures afin de déterminer précisément les conditions expérimentales menant à leur synthèse.

6.2 INFLUENCE DE LA COMBUSTION DU SOLVANT

L'effet de la combustion du solvant sur la morphologie des nanostructures a déjà été abordé dans le deuxième article (section 5.4.5). Néanmoins, il est important de comprendre mieux cet effet pour améliorer la reproductibilité des expériences. La figure 6.2 montre bien les effets de la combustion du solvant sur la morphologie des nanostructures en comparant deux échantillons ayant été produits avec exactement les mêmes paramètres expérimentaux (laser et solution), mais ayant donné des résultats complètement différents. En effet, la figure 6.2A montre la formation d'agglomérations sphériques et de particules aux morphologies irrégulières lorsque le

méthanol s'enflamme (échantillon 53a) tandis qu'un foisonnement de nanotiges croit lorsque le solvant ne s'enflamme pas (figure 6.2B, échantillon 53b). En effet, en plus de générer de l'eau servant à l'hydrolyse du ZAD, la combustion du méthanol génère aussi de la chaleur car c'est une réaction exothermique. Cet apport double au système a probablement pour conséquence de favoriser la germination aux dépens de la croissance cristalline, ce qui explique le changement de morphologie. On peut attribuer cette différence de résultats à des différences au niveau de la géométrie de la goutte de solution. Ce point sera abordé plus longuement au chapitre 7.

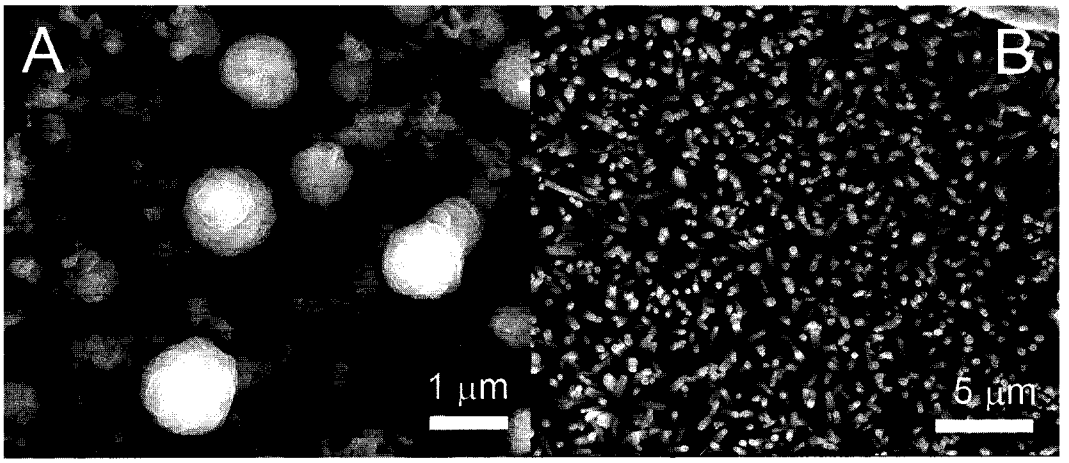

Figure 6.2: Différences de morphologie en cas de combustion du méthanol pour des solutions de ZAD. A) avec combustion, B) sans combustion.

6.3 INFLUENCE DU NOMBRE DE GOUTTES DE SOLUTION ET DE TIRS LASER

La figure 6.3 illustre aussi l'influence d'aspects expérimentaux n'ayant pas été abordés dans les articles : le nombre de gouttes de solution et le nombre de tirs de laser. L'étude de ces deux aspects n'a pas beaucoup été approfondie lors de ce projet,

mais il est envisagé que d'effectuer plusieurs dépôts de suite sur le même échantillon puisse mener à des recouvrements plus homogènes ou plus étendus. La figure 6.3A (échantillon 77) montre le dépôt d'une couche mince de nanotiges de petite taille par l'irradiation de 3 µL de solution à 40 W pendant 3 s.

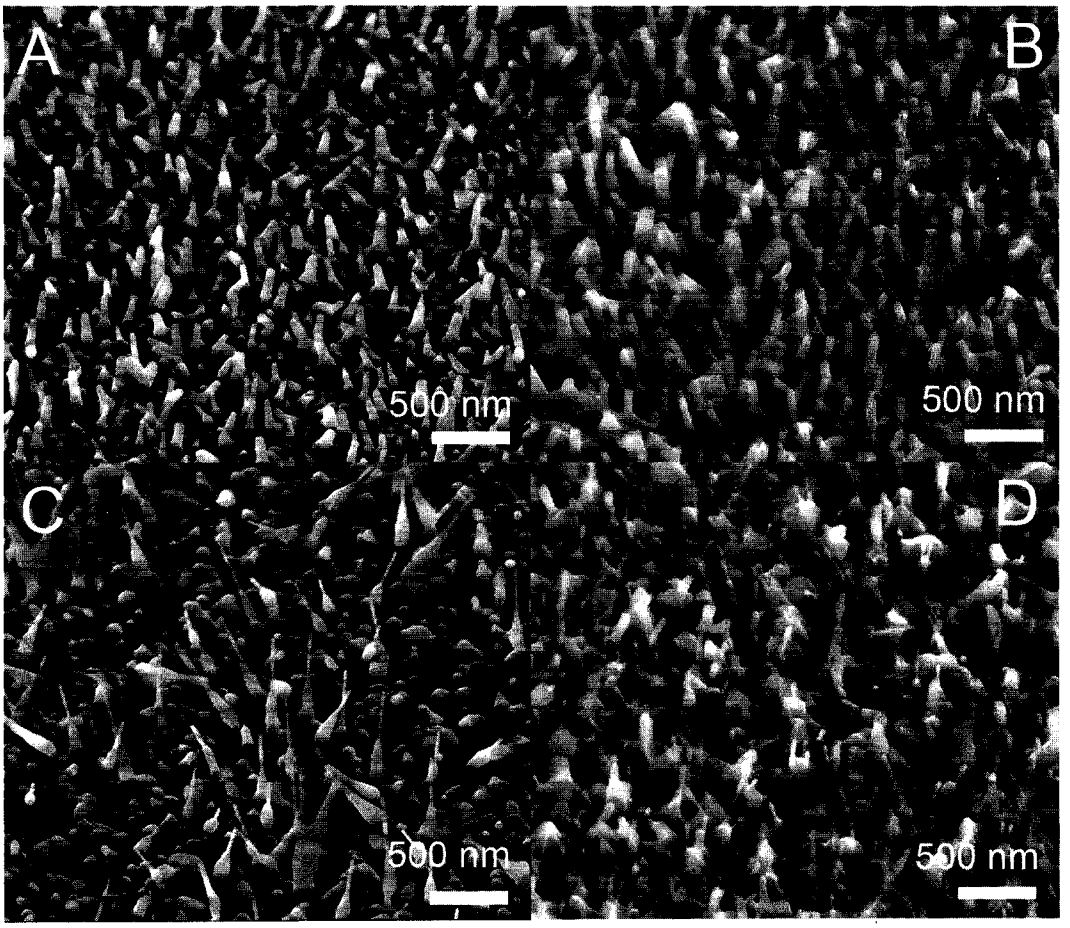

Figure 6.3 : Influence de dépôts successifs avec des solutions de ZAD et de MEA dans du MeOH. A) 3 µL de solution et 1 tir laser, B) 3 fois 3 µL de solution et 1 tir laser, C) 3 µL de solution et 3 tirs laser, D) 11 fois 3 µL de solution et 11 tirs laser.

La figure 6.3B (échantillon 79) montre un échantillon obtenu avec les mêmes paramètres, mais une série de trois gouttes de 3 µL ont été irradiées par 3 tirs en séquence au même endroit. Le résultat est que la couche de base (« seed layer ») est plus volumineuse et que les nanotiges sont plus longues, plus larges et plus régulières. La figure 6.3C (échantillon 81) montre le résultat de trois irradiations successives sur une même goutte. Des tirs de laser additionnels ont eu pour résultat de faire croître les nanotiges en longueur au détriment de leur largeur. Finalement, on peut voir à la figure 6.3D (échantillon 83), le résultat d'une tentative de couverture complète d'un substrat par 11 gouttes et 11 tirs de lasers successifs. La majorité du substrat est couverte d'une couche mince informe, mais au centre, il y a eu formation de nanoclous à section très mince.

6.4 FORMATION DE MOTIFS

À la figure 6.4, on peut observer la formation de motifs quasi périodiques sur les échantillons 106b3 (figure 6.4A), 103b (figure 6.4B) et 112A (figures 6.4C et D). Ces motifs apparaissent dans une certaine mesure sur la moitié des échantillons déposés avec le méthanol comme solvant, les motifs présentés à la figure 6.4 étant les plus spectaculaires. Ces motifs, symptôme de croissance dans un système hors d'équilibre, sont probablement dus à des instabilités hydrodynamiques (voir section 1.2.3) ayant lieu lorsque le liquide est déplacé rapidement par les courants de convection tout en étant évaporé. Ces motifs ont habituellement des formes aléatoires, mais peuvent aussi prendre une forme radiale ayant probablement pour centre le centre du faisceau

laser (figure 6.4C). La figure 6.4D montre une image à grossissement élevé de l'échantillon 112A. On peut voir que les nanotiges poussent aussi sur le motif.

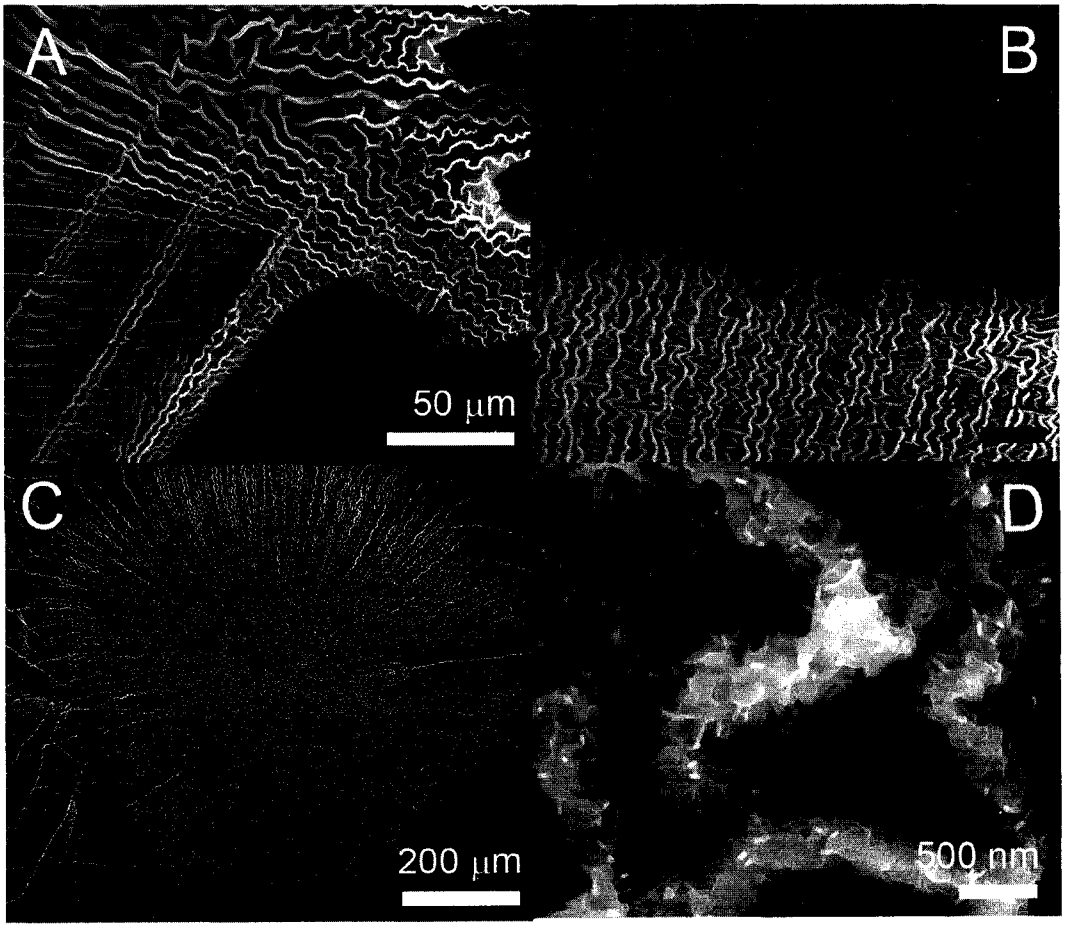

Figure 6.4 : Motifs oscillatoires produits avec des solutions de ZAD et de MEA dans du MeOH. A) bidirectionnels, B) dendritiques, C) radiaux, D) détail du motif radial.

6.5 COMPOSES INTERMEDIAIRES

Un type de structure particulier est parfois visible en périphérie de la zone chauffée lorsqu'on utilise des solutions de ZAD : des microcristaux tétraédriques. À la section 1.3.4, on a vu que la décomposition du ZAD en solution pouvait prendre

plusieurs chemins de réaction. En périphérie de la zone irradiée, la température a été beaucoup plus basse qu'au centre et il est possible qu'on puisse y observer des dépôts résultant d'une réaction partielle du ZAD, ce qui peut donner de l'information sur le chemin de réaction ayant été privilégié par le système chimique au centre. À la figure 6.5A, on peut voir l'étendue de la zone couverte par ces cristaux sur l'échantillon 74.

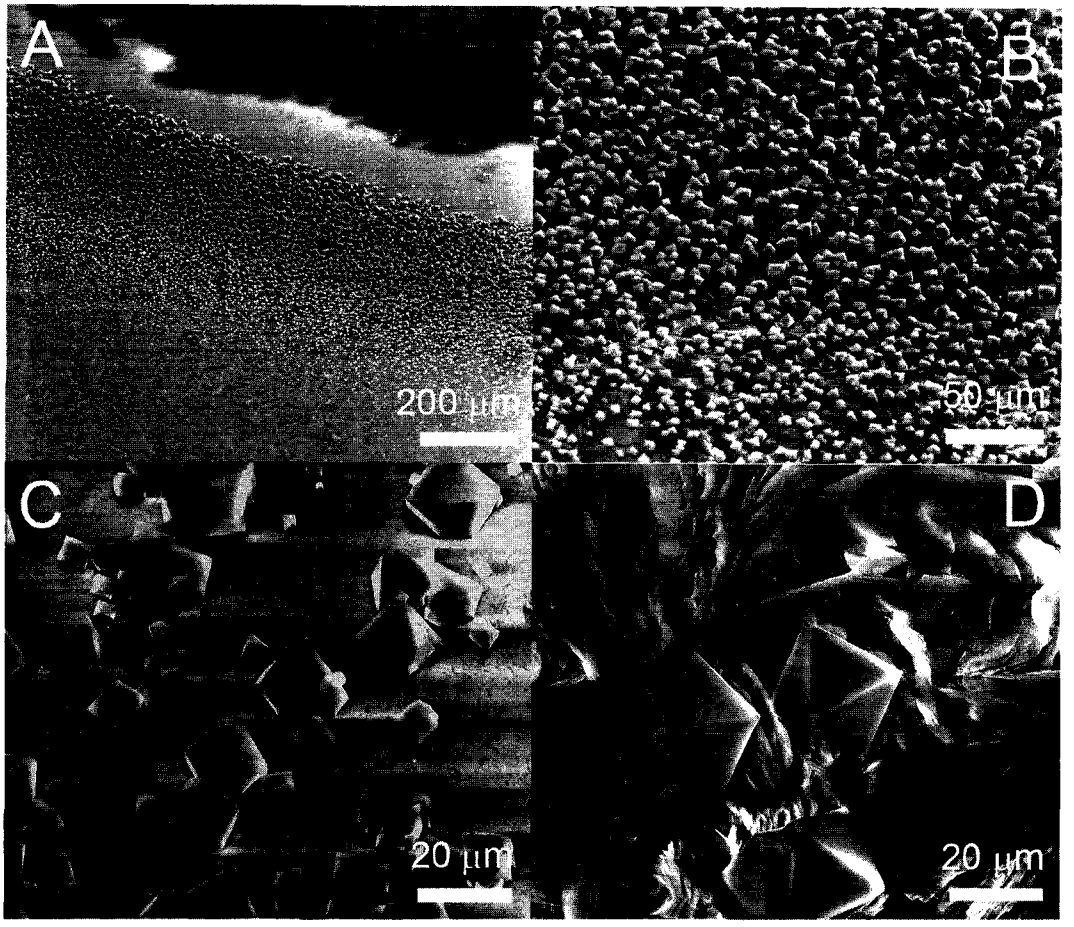

Figure 6.5 : Cristaux tétraédriques formés lorsque des solutions de ZAD sont utilisées. A) Zone de formation en périphérie sur échantillon 74, B) centre de la bande de cristaux, C) début de la bande de formation, D) présence sur échantillon 40.

La figure 6.5B montre que les cristaux ont des formes bien régulières et des tailles similaires.La figure 6.5C montre que les cristaux sont plus gros et qu'il y a plus d'espace entre eux lorsqu'on se rapproche du centre de l'échantillon. Des cristaux tétraédriques encore plus gros ont été formés sur l'échantillon 40 (figure 6.5D). La formation de ces cristaux est probablement due à des mouvements de la goutte de liquide lors de l'irradiation. Leur forme régulière tétraédrique implique peut-être que ce sont de monocristaux d'un des amas primaires de l'acétate de zinc, l'oxyacétate de zinc, dont les cristaux ont aussi une forme tétraédrique [193]. Effectivement, la sublimation à basse température de l'acétate de zinc devrait former ce composé intermédiaire [194].

6.6 COUCHE DE BASE

La figure 6.6 permet d'étudier plus en détail la couche de base. Les échantillons ayant été déposés avec des solutions comportant une concentration élevée en eau (solutions 12 et 13) ont une couche de basse épaisse se détachant facilement lors de la préparation des échantillons pour le MET. Aux figures 6.6A et B, on peut observer une partie de la couche de base de l'échantillon 112A s'étant trouvée perpendiculaire au faisceau électronique. Les couches de bases sont formées par l'agrégation dense (figure 6.6C) ou poreuse (figure 6.6D) de particules (largeur entre 20 et 150 nm) par attachement orienté.

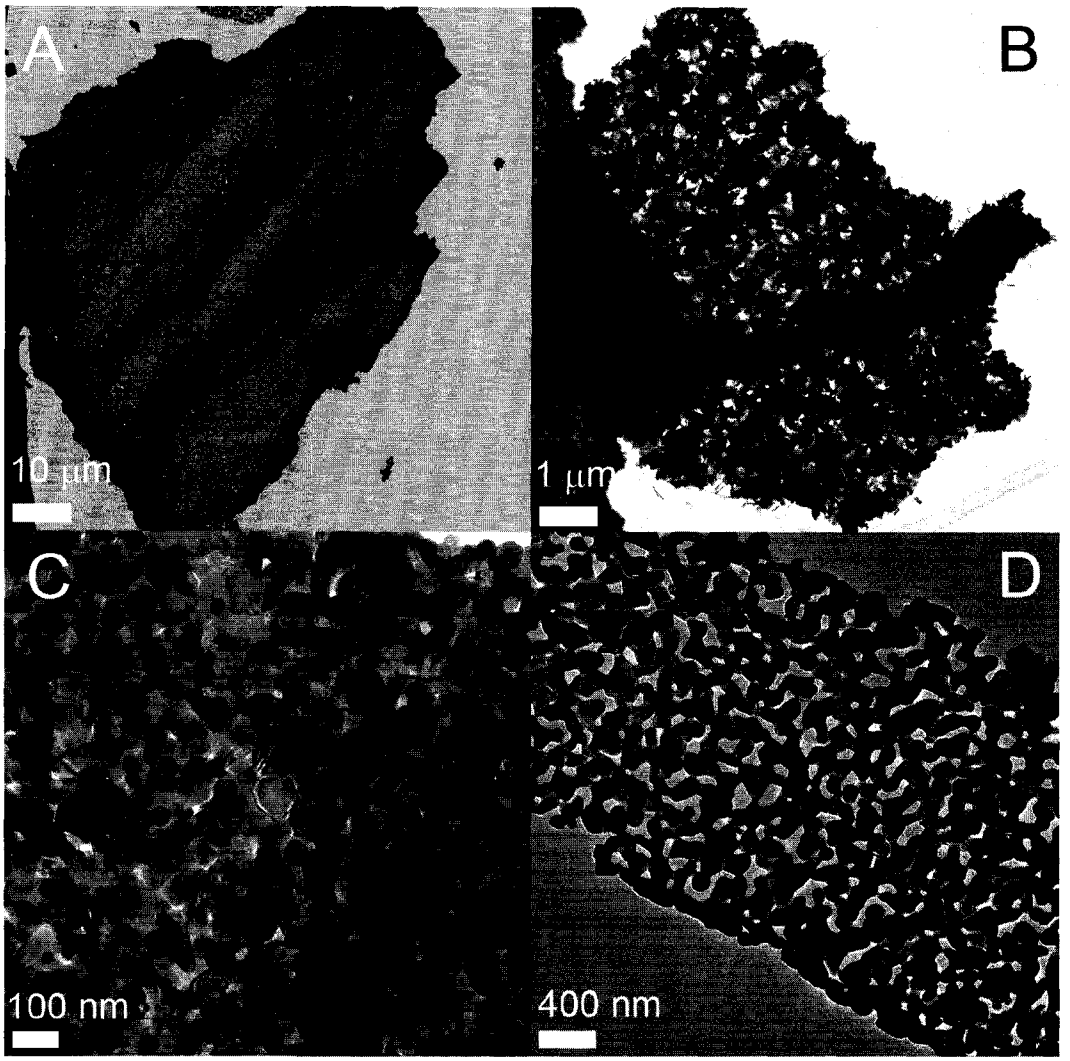

Figure 6.6 : Image MET de la couche de base d'échantillons produits avec du ZAD. A) vue à faible grossissement, B) détail d'une région plus mince, C) couche de base dense, D) couche de base poreuse.

La couche de base peut aussi prendre un aspect différent pour les échantillons produits avec du $Zn(AcAc)_2$ (voir figure 6.7). Pour ces échantillons, la couche de base est parfois couverte de nanotriangles ou de nanopyramides. Ces nanostructures particulières peuvent aussi couvrir des filaments de quelques centaines de nanomètres

de largeur (figure 6.7A). La figure 6.7B montre que ces nanocristaux ont des arêtes d'environ 50 nm de longueur et qu'ils sont orientés aléatoirement sur la couche de base (voir le motif de diffraction de l'encadré de la figure 6.7B). La formation de cristaux ayant cette forme est probablement reliée au polyèdre de coordination des composés intermédiaires de ce précurseur.

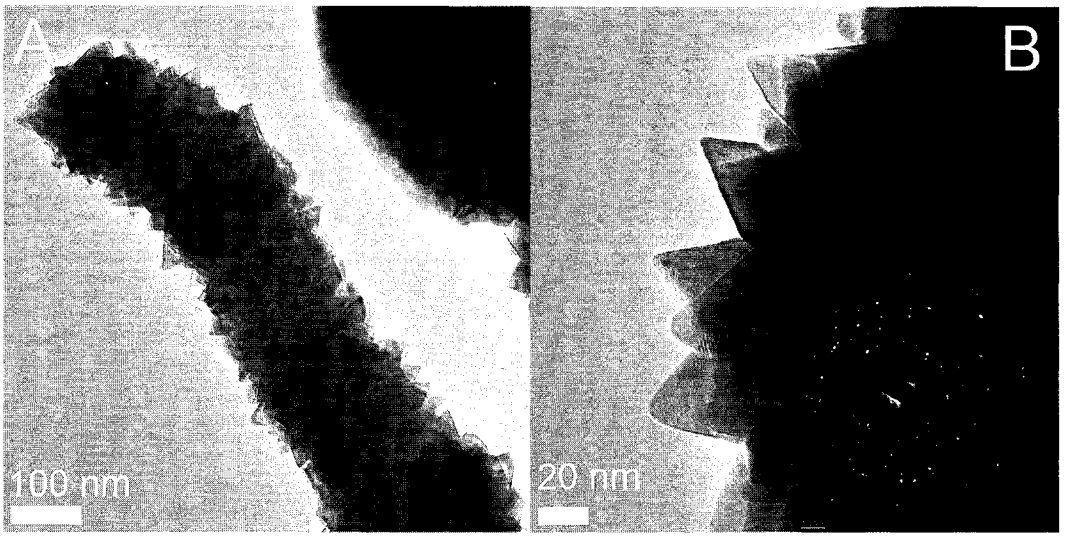

Figure 6.7 : Cristaux à forme triangulaire sur échantillons produits avec du $Zn(AcAc)_2$.

A) sur filament, B) sur couche de base

6.8 MECANISME DE CROISSANCE DES NANOTIGES

Le mécanisme de croissance des nanotiges fut abordé dans les articles (voir section 4.5 par exemple), mais c'était surtout le début de la phase de croissance dont il était discuté. Une fois que des nanotiges de petites tailles (largeur entre 20 et 50 nm, longueur de 50 à 200 nm) ont été formées, il est possible que celles-ci forment des nanotiges de plus grandes dimensions par attachement orienté et/ou par

grossissement. La figure 6.8 illustre le mécanisme de croissance des nanotiges par attachement orienté de deux nanotiges. À la figure 6.8A, on assiste à la coalescence de deux nanotiges par la croissance de ZnO entre les deux structures, formant ce qui ressemble à un pont de frittage.

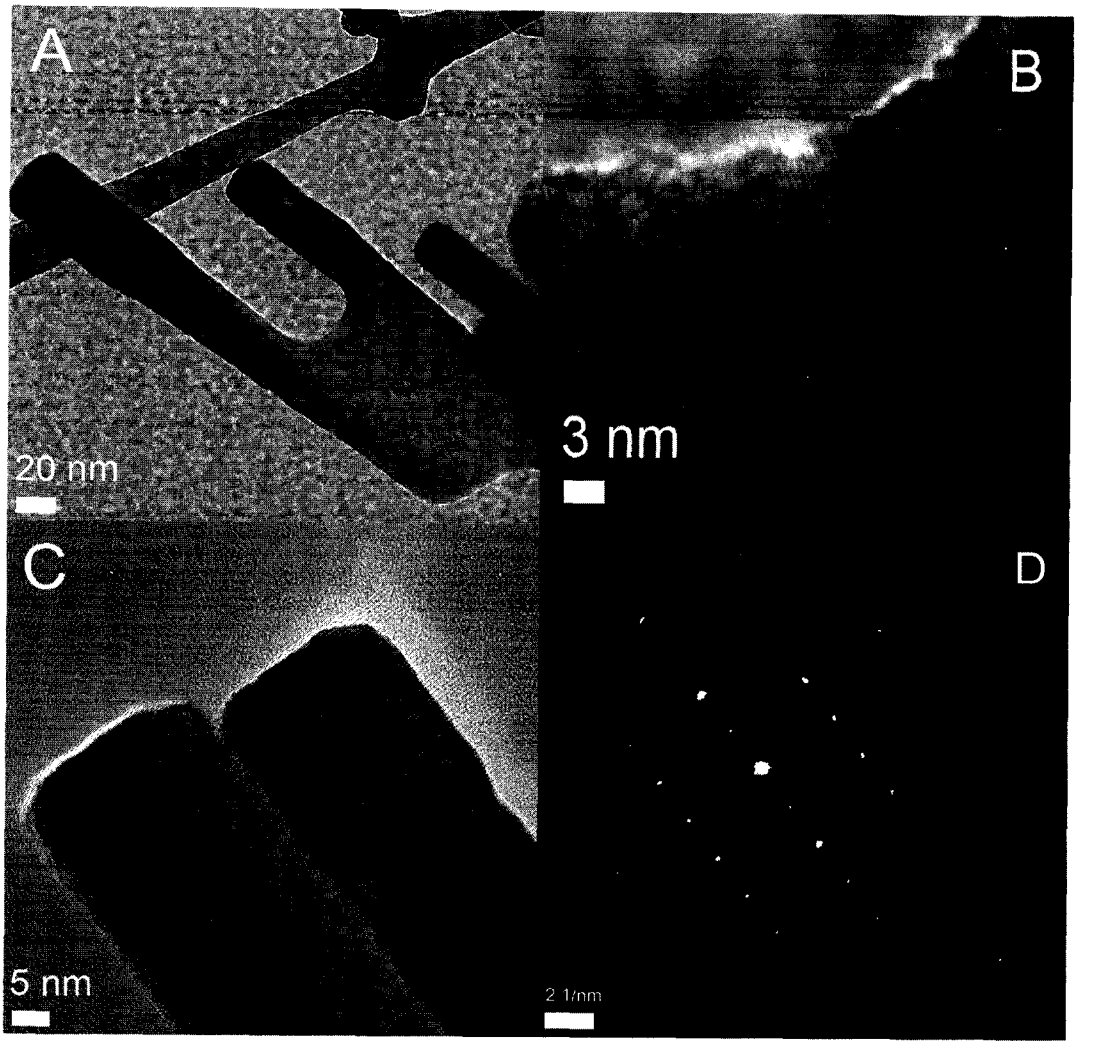

Figure 6.8 : Attachement orienté de nanotiges produites avec du ZAD. A) coalescence par formation d'un « pont de frittage », B) détail de la zone d'attachement, C) agrégation directe de deux nanotiges, D) motif de diffraction des deux nanotiges.

À la figure 6.8B, une image à grossissement élevé de l'endroit où les deux nanotiges sont attachées montre que cette coalescence a lieu par la formation d'un monocristal de ZnO et qu'il y a accord cristallin entre les deux nanostructures. Ce phénomène est aussi manifestement visible sur la figure 6.8C, où on peut voir que les plans cristallins de la nanotige de droite se poursuivent sans interruption sur la nanotige de gauche. Malheureusement, les franges de réseau de celle de gauche sont moins visible car elle est légèrement hors du plan focal. La figure 6.8D montre un motif de diffraction pris avec le diaphragme de sélection d'aire couvrant la zone d'attachement des deux nanotiges. Les deux nanotiges font bien partie d'un seul et même cristal comme en témoigne l'absence de taches de diffraction hors du motif.

CHAPITRE 7: DISCUSSION GÉNÉRALE

7.1. ÉVALUATION DU PROCÉDÉ

À la section 2.2, on a vu comment la plupart des objectifs de la thèse avait été atteints par les résultats et l'analyse y étant présentée. Néanmoins, les articles n'élaborent pas beaucoup sur le premier objectif de la thèse, développer un procédé pouvant éventuellement posséder les caractéristiques du procédé de nanofabrication idéal. Voici donc un récapitulatif des caractéristiques recherchées :

- Sélectif;
- Reproductible;
- Polyvalent;
- Locale;
- Simple et rapide;
- Peu coûteux;
- Doux.

Au niveau de la sélectivité et de la reproductibilité, il y a eu une évolution entre le premier et le deuxième article. Dans le premier article, de très belles nanostructures de ZnO, particulièrement les nanotiges à section hexagonale et les nanofils long, avaient été déposées en grande quantité. Le problème est que ce dépôt était un peu chaotique et sans grand contrôle au niveau de la morphologie. La figure 4.2 illustre bien cette affirmation ; au premier coup d'œil, on voit qu'on est loin d'obtenir une

couche mince ordonnée de nanostructures identiques comme certains autres procédés peuvent déposer. Effectivement, on en était aux premières expériences avec ce type de procédé et certains paramètres expérimentaux importants restaient à découvrir. Ainsi, le volume de solution déposée et la concentration en précurseur était trop élevée, ce qui augmentait beaucoup l'inhomogénéité des dépôts. Il était aussi difficile de reproduire les résultats car le volume de solution était inconnu.

Dans le deuxième article, les nanostructures allongées poussaient directement sur le substrat, ce qui est une amélioration considérable au niveau de la sélectivité. Avec le bon type d'additif, les nanotiges ont poussé verticalement avec l'axe *c* presque aligné perpendiculairement au substrat. En combinant les informations amassées lors de l'écriture des deux articles, on sait maintenant quels paramètres laser et de solution permettent de déposer quel type de nanostructure et quels paramètres ont une influence sur leur morphologie. Par contre, il serait prématuré de dire que le niveau de sélectivité et de reproductibilité est idéal. Idéalement, il faudrait pouvoir déposer les nanostructures d'un type particulier au centre du faisceau laser, dans une zone de taille prédéterminée, et d'une manière homogène (variations minimales de dimensions). Pour ce faire, il faudrait un plus grand contrôle sur les paramètres influençant la géométrie de la goutte de solution.

En ce qui concerne la polyvalence, on a vu qu'il était possible de déposer un grand nombre de nanostructures de ZnO avec le procédé actuel : des couches minces poreuses de nanoparticules, des nano-îles, des nanotiges, des nanofils, des nanoclous,

des nanoaiguilles, des nanoplaques, des nanoprismes et des nanoboules. Pour l'instant, il n'a pas été tenté de déposer un autre type de matériau. Toutefois, il est probable qu'en utilisant des sels, comme les acétates et les nitrates, ou des composés de coordination comme les acétylacétonates, d'autre métaux, le dépôt de plusieurs types de matériaux serait possible. Il ne faut pas non plus oublier que tout précurseur solide ou liquide ayant servi aux procédés de DCPVL ou de DCPLL peut être utilisé. De plus, en changeant l'atmosphère de dépôt pour de l'azote ou un autre gaz nitridant, on pourrait produire des nitrures au lieu d'oxydes.

Sous sa forme actuelle, le procédé possède presque toutes les autres caractéristiques du procédé de nanofabrication idéal. La fabrication localisée est possible à cause de la zone de réaction réduite d'un procédé de DCPLL pyrolytique. La capacité à déposer localement pourrait par contre être améliorée en focalisant le laser. En outre, les trois caractéristiques les plus innovantes du procédé sont la simplicité, la rapidité et le faible coût de fonctionnement. Effectivement, la majorité des procédés de nanofabrication actuels nécessitent beaucoup de temps pour obtenir des nanostructures suffisamment grosses et cristallines. Les procédés les plus rapides prennent quelques minutes et la moyenne se situe autour de quelques heures. Ce sont habituellement les temps de réaction pour les méthodes de synthèse chimique traditionnelle et le DCPVMO qui sont élevés ou les temps de traitement thermique pour les méthodes de transport en phase vapeur et de sol-gel. Ce temps est nécessaire pour assurer la croissance avec un minimum de défauts. Dans le cas de notre procédé,

le temps de synthèse est de quelques secondes et des nanostructures de grande dimension avec un minimum de défauts cristallins sont produites, comme le prouve nos images de TEM et la spectroscopie Raman et PL.

De surcroît, le procédé a un faible coût d'infrastructure (voir chapitre 3), contrairement aux procédés compétiteurs qui nécessitent souvent la construction de systèmes sous vide et de chambres de réaction. Le seul équipement relativement dispendieux utilisé pour ce projet est le laser CO_2 (~ 8000 USD) et son système optique (~ 4500 USD). Le reste de l'équipement se trouve dans n'importe quel laboratoire de chimie de base.

Finalement, en raison du choix des composantes de solutions, on peut considérer que le procédé est doux, c'est-à-dire que son impact environnemental est minimal. Aucun produit toxique n'a été nécessaire sauf le MEA qui fut utilisé en très faible quantité (moins d'un ml par 20 ml de solution). De même, l'utilisation du ZAD et de l'acétylacétonate de zinc, précurseurs à températures de décomposition inférieures à 200 °C, permet de rester dans les basses puissances de notre laser, ce qui consomme moins d'énergie.

Malheureusement, la température de réaction réelle n'a pas été mesurée, ce qu'il faudrait faire pour vraiment s'assurer qu'elle est basse. Il fut tenté de mesurer la température du substrat avec un thermocouple pendant l'irradiation mais il s'est avéré difficile d'établir un contact thermique de qualité. D'ailleurs, il est peu probable que cette température ait été représentative de la température réelle du milieu liquide. En

somme, la mesure de la température atteinte dans une goutte de quelques microlitres de solution pendant une réaction chimique et avant qu'elle ne s'évapore constitue un défi technique de taille. La plupart des pyromètres ne permettent pas de mesurer la température d'une zone de chauffage aussi réduite et pour un événement de chauffage aussi rapide.

7.2. AMÉLIORATIONS SUGGÉRÉES

Comme il fut mentionné à la section précédente, le problème principal du procédé dans sa forme actuelle, l'hétérogénéité des dépôts, est probablement relié au côté fluide du procédé. La géométrie initiale de la goutte de solution et son évolution lors de l'irradiation laser sont les deux aspects du procédé qui ne sont pas entièrement maîtrisés et la sélectivité et surtout la reproductibilité du procédé en souffrent.

Pour l'instant, on limite le volume de solution grâce à l'utilisation d'une micropipette. Les substrats utilisés sont tous nettoyés de la même manière alors ce qui peut varier d'une expérience à l'autre est la vitesse d'approche de la goutte. Un appareil robotisé devrait être utilisé pour placer la goutte de solution sur le substrat, ce qui assurerait une meilleure reproductibilité du dépôt de la goutte. Une étude systématique de l'expansion initiale de la goutte de solution est actuellement en cours pour déterminer quels paramètres, la vitesse d'approche ou la composition de la solution, ont le plus d'influence sur la forme initiale pour un même substrat.

Il y aurait aussi des améliorations à apporter au niveau de la déformation de la goutte de solution lors de l'irradiation laser. Comme il fut expliqué dans les articles

présentés aux chapitres 4 et 5, c'est probablement ce phénomène qui est responsable de la majeure partie de l'hétérogénéité des dépôts, notamment la variation radiale de leur morphologie. Pour régler ce problème, trois solutions pourraient être envisagées. La première est de réduire le volume de solution utilisée pour que toute la goutte subisse le même niveau de chauffage sur toute sa surface. Ainsi, les courants de convection seront peut-être réduits. La deuxième solution est de restreindre physiquement le mouvement de la goutte de liquide précurseur en construisant un microréservoir ou un microcanal dans le substrat. Par contre, cette solution viendrait réduire la polyvalence et la simplicité du procédé.

La troisième solution est d'utiliser un profil d'intensité laser plat au lieu de gaussien pour réduire l'amplitude du gradient de température dans la goutte de solution. Pour ce faire, divers moyens sont disponibles impliquant l'utilisation de composantes optiques avancées telles que les lentilles à diffraction, les intégrateurs de faisceaux, les combinaisons de lentilles asphériques et les lames de phases. Il est aussi possible d'obtenir un profil plat en combinant plusieurs faisceaux laser gaussiens. Sans compter que pour mettre en œuvre cette solution, il sera nécessaire d'acheter un analyseur de faisceau pour s'assurer que le profil d'intensité est adéquat. Ce type d'équipement serait très utile, car il permettrait en plus de mesurer la taille du faisceau à tout endroit dans le chemin laser. Malheureusement, un analyseur de faisceau pour laser CO_2 coûterait autour de 22500 USD. Cela dit, pour ces trois types de solutions, les paramètres expérimentaux devront être à nouveau ajustés, car le

niveau chauffage sera fortement affecté par les changements. Il est vraisemblable que la meilleure solution à ce problème est une combinaison des trois approches.

7.3. EXPÉRIENCES FUTURES

Afin d'améliorer l'homogénéité de la croissance, la qualité des nanostructures et les possibilités du procédé, différentes expériences pourraient être tentées à court terme et avec le montage actuel. Notamment, il y a encore des expériences à faire en modifiant les paramètres de la solution. Ainsi, un retour à l'acétylacétonate de zinc avec des concentrations moins élevées pourrait être profitable. D'autres solvants (isopropanol, toluène, oleylamine) et d'autres additifs (CTAB, EDA, NaOH) pourraient être utilisés pour obtenir des nanotiges plus longues ou plus alignées (voir section 1.3). Il pourrait aussi être intéressant d'utiliser des précurseurs d'autres métaux (acétate, nitrate ou acétylacétonate) pour produire des nanostructures de matériaux autres que le ZnO (Al, Ti, Sn, Ag ou Au seraient intéressants) ou pour doper les nanostructures de ZnO (LiOH, $GaCl_2$).

Il y a aussi des expériences possibles au niveau de la méthode de chauffage. Par exemple, le substrat pourrait être directement irradié par le dessous, ce qui permettrait un chauffage par conduction thermique sans irradiation directe de la goutte de solution. Parallèlement, le chauffage pourrait être effectué en deux temps. Tout d'abord, le substrat serait chauffé avec un ruban chauffant ou une plaque chauffante jusqu'à une température près de la température de réaction. Par la suite, le laser serait utilisé à faible puissance pour finalement provoquer la réaction en

fournissant l'énergie manquante. Cette méthode permettrait peut-être d'éviter les effets convectifs dans le liquide dus au chauffage par le laser, mais requerrait l'utilisation d'un solvant s'évaporant seulement à haute température. Enfin, l'influence de l'atmosphère de dépôt et l'influence de gouttes et de tirs laser additionnels pourrait être étudiée plus en profondeur.

CHAPITRE 8 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les techniques de microfabrication traditionnelles de type « top-down », ayant si bien fonctionné depuis les années 60, ne permettent pas de répondre aux besoins actuels des scientifiques et ingénieurs œuvrant à développer la prochaine génération de nanodispositifs. Pour ce faire, un procédé de fabrication « bottom-up » ayant à la fois la possibilité de faire croitre des nanostructures de façon localisée et de régir leur morphologie (dimensions, alignement) est nécessaire. L'objectif principal de cette thèse était de développer une méthode de synthèse polyvalente qui pourrait répondre à ces besoins, tout en étant simple, rapide, peu coûteuse et ayant un impact environnemental minimal. Cet objectif ambitieux a été majoritairement atteint. En effet, le procédé proposé, une variante du dépôt chimique en phase liquide induite par laser, possède les principales caractéristiques voulues. Par contre, le travail de recherche doit être poursuivi afin d'améliorer la sélectivité et la reproductibilité de la technique.

Les autres objectifs principaux de la thèse, démontrer la faisabilité du procédé pour la synthèse de nanostructures de ZnO et déterminer l'influence des paramètres expérimentaux, ont aussi été atteints. Ces objectifs étaient reliés à des objectifs spécifiques ayant tous été atteints par les résultats et l'analyse présentés dans les chapitres 4 et 5. Dans le chapitre 4, la faisabilité du procédé a été démontrée par la synthèse de nanostructures de ZnO aux morphologies diverses (ex. nanotiges, nanofils,

nanoparticules, nanoplaques). La diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie des rayons X, la microscopie et la diffraction électronique en transmission ont permis de relier les paramètres laser du procédé (puissance laser de 5 à 40 W et temps d'exposition de 2 à 20 s) à des changements de microstructure et de morphologie des nanostructures de ZnO.

Ces techniques de caractérisation ont aussi permis de déterminer que le mécanisme de croissance des nanostructures de ZnO était le suivant : après une germination hétérogène de noyaux cristallins de ZnO alignés aléatoirement à la surface du substrat, les nanostructures croissent par attachement orienté, un processus d'agrégation épitaxique. De plus, l'étude de la morphologie à l'aide de la microscopie électronique par balayage a permis de remarquer une variation spatiale de la morphologie des nanostructures. Cette variation fut expliquée par des courants de convection induits par l'irradiation du laser de la goutte de solution, une caractéristique spécifique du procédé utilisé.

Dans le chapitre 5, ce sont les paramètres expérimentaux de la solution qui ont été reliés à la morphologie et à la microstructure des dépôts de ZnO. Des variations de concentrations de précurseur et d'additifs, comme le MEA et l'eau, ont permis de déterminer l'influence de ces paramètres sur l'alignement et les dimensions des nanostructures. Ainsi, des dépôts beaucoup plus homogènes que dans le chapitre 4 de nanotiges presque alignées verticalement ont pu être réalisés. Il a aussi été découvert que la combustion du solvant et de nouveaux paramètres expérimentaux reliés à la

géométrie de la goutte de solution avaient une grande influence sur la morphologie des dépôts produits. Finalement, les mesures de photoluminescence ont permis de montrer que, non seulement les dépôts étaient d'une grande qualité cristalline, mais que ceux-ci sont dotés d'une émission photoluminescente dans l'UV exceptionnelle. Effectivement, en plus d'être très intense, l'émission photoluminescente dans l'UV n'est pas accompagnée de l'émission dans le visible due aux défauts de surface dont les nanostructures produites par d'autres techniques de synthèse sont affligées. Cette caractéristique donne à nos nanostructures beaucoup de potentiel pour des applications optoélectroniques et photochimiques.

L'innovation principale rapportée dans cette thèse est la technique de fabrication qui consiste à développer des solutions chimiques et d'ensuite les chauffer avec un laser infrarouge pour synthétiser des nanostructures de ZnO. Ce procédé laser, inspiré des méthodes sol-gel, s'apparente aussi aux procédés de DCPLL, mais utilise une nouvelle méthode qui consiste à l'irradiation d'une goutte de solution à l'air libre. De plus, aucun autre procédé de fabrication, qu'il soit physique ou chimique, ne permet la synthèse de nanostructures monocristallines de plusieurs micromètres de longueur en quelques secondes. En effet, l'utilisation d'un laser comme source de chaleur donne deux avantages majeurs au procédé par rapport aux techniques concurrentes. Le premier est le brassage convectif des réactants qui augmente le taux de croissance de façon marquée. Le deuxième est le traitement thermique laser ultérieur à l'évaporation de la solution qui améliore de beaucoup les caractéristiques

des nanostructures synthétisées. On obtient donc des dépôts de ZnO similaires à ce qu'on peut obtenir par sol-gel mais on compresse en quelques secondes les deux étapes les plus lentes du procédé traditionnel : la réaction chimique, prenant habituellement de 30 minutes à plusieurs jours, et le traitement thermique, prenant habituellement une heure et plus.

Il fut jugé plus important de bien comprendre le fonctionnement interne du procédé avant de tenter de produire des dispositifs fonctionnels, ce qui fait que, pour l'instant, un des points faibles du procédé est la mise en forme des dépôts. Une fois cette étape franchie, la mise en forme des dépôts pourra être effectuée de trois manières. Premièrement, la solution pourrait être restreinte spatialement afin de former un motif de nanostructures. Ceci pourrait être accompli par la gravure de canaux dans un substrat aux endroits où le dépôt est désiré.

Un système de dépôt de liquide robotisé, consistant en un régulateur de pression couplé à une aiguille montée sur un robot à trois degrés de liberté, pourrait aussi être envisagé pour tracer un motif sur un substrat. L'utilisation d'un tel système serait d'autant plus avantageuse qu'elle permettrait de régulariser tout ce qui concerne la géométrie de la goutte avec une vitesse d'approche, une pression et un volume constant de solution. Il faudrait toutefois utiliser une solution plus visqueuse pour s'assurer que le motif tracé reste intact avant d'être irradié.

Deuxièmement, la mise en forme pourrait être effectuée directement par le faisceau laser en focalisant celui-ci sur une petite partie d'une couche très mince de

liquide et en déplaçant le point focal à l'aide d'un système de micropositionnement pour former un motif. Finalement, la structuration du substrat est envisageable en traçant un motif d'un élément catalyseur sur le substrat de façon à favoriser le dépôt subséquent de nanostructures de ZnO à des endroits particuliers. L'élément catalyseur, mis en forme par l'intermédiaire d'une méthode lithographique, pourrait être de nature chimique, favorisant la réaction de décomposition, ou physique, favorisant l'absorption du laser pour un chauffage localisé ou venant réduire localement l'énergie nécessaire à la croissance.

En somme, la technique présentée par cette thèse démontre beaucoup de possibilités, mais des améliorations sont nécessaires pour atteindre son plein potentiel. Une fois les problèmes mineurs de reproductibilité et de variation de morphologie des nanostructures résolus, le procédé pourrait être utilisé pour fabriquer des dispositifs à base de nanostructures (ex. nanolasers, émetteurs à effet de champ, détecteurs, cellules solaires) rapidement, efficacement et en très peu d'étapes de fabrication.

RÉFÉRENCES

[1] Richard P. Feynman, *There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics,* Annual meeting of the American Physical society at the California Institute of Technology, 29/12/1959.

[2] Woodrow Wilson International center for Scholars, "Nanotechnology consumer products inventory", *The project on emerging nanotechnologies,* [En ligne]. Disponible: http://www.nanotechproject.org/inventories /consumer/analysis/ . [Consulté le 23 janvier 2008]

[3] R. L. A. Jones, *Soft machines: nanotechnology and life*, Oxford university press, 2004

[4] K. E. Drexler, *Engines of creation: the coming era of nanotechnology*, New York: Anchor press/Doubleday, 1986

[5] Site web de Umicore, le plus grand producteur d'oxyde de zinc au monde. Disponible : http://www.zincoxide.umicore.com/

[6] C. W. Bunn, "The lattice-dimensions of zinc oxide", *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 47, pp. 835-842, 1935

[7] C. Jagadish (éd.), S. J. Pearton (éd.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, 1ère edition, Pays-bas: Elsevier, 2006, préface

[8] V.A. Coleman, C. Jagadish, "Basic properties and applications of ZnO", in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, 1ère edition, Pays-bas: Elsevier, 2006, pp. 1-20

[9] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73e edition, New York: CRC press, 1992

[10] Ashrafia, C. Jagadish, "Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases", *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 071101 (3 pages), 2007

[11] N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, "The hexagonal polar ZnO (0001)-(1X1) surfaces: structural features as stemming from x-ray diffraction", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 162-163, pp. 69-73, 2000.

[12] Ivanov, J. Pollmann, "Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties", *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 12, pp.7275-7296, 1981.

[13] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, "Mechanical deformation of single-crystal ZnO", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 6, pp.956-958, 2002

[14] E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, M. V. Swain, P. Munroe, M. R. Phillips, "Contact-induced defect propagation in ZnO", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 24, pp. 4537-4539, 2002

[15] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue, M. Yano, "Mechanical properties of ZnO epitaxial layers

grown on a- and c-axis sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 203105 (3 pages), 2005

[16] D. Corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, "Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO", *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 15, pp. 10715-10721, 1994

[17] G. Heiland, H. Ibach, "Pyroelectricity of zinc oxide", *Solid State Commun.*, Vol 4, no. 7, pp. 353-356, 1966

[18] S. Adachi, Properties of group IV, III-V and II-IV semiconductors, West Sussex: John Wiley and Sons, 2005

[19] Ü. Özgür, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S. -J. Cho, H. Morkoç, F. H. Pollak, H. O. Everitt, B. Nemeth, J. E. Nause, "Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments", *J. Electron. Mater.*, vol. 35, no. 4, 2006

[20] Zhou, N. Xu, Z. L. Wang, "Dissolving Behavior and Stability of ZnOWires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures", *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 2432–2435, 2006

[21] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 15, no. 1-2, pp. 86-96, 1960

[22] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization", *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 7, pp. 3912-3918, 1998

[23] Uthirakumar, P., Karunagaran, B., Nagarajan, S., Suh, E. K., Hong, C. H., "Nanocrystalline ZnO particles: Low-temperature solution approach from a single molecular precursor", *J. Cryst. Growth*, vol. 304, pp. 150-157, 2007

[24] Srikant, V., Clarke, D. R., "On the optical band gap of zinc oxide", *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 10, pp. 5447-5451, 1998

[25] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, R. L. Jones, J. R. Sizelove, "Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 6, pp. 811–813, 1999.

[26] S. Singh, P. Thiyagarajan, K. Mohan Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, B. Tiwari, M. Kottaisamy, M. S. Ramachandra Rao, "Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 6312-6327, 2007

[27] Hilgendorff, L. Spanhel, C. Rothenhäusler, G. J. Müller, "From ZnO Colloids to Nanocrystalline Highly Conductive Films" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 3633-3637, 1998

[28] P. Bilkova, B. Mitu, V. Marotta, G. Mattei, S. Orlando, A. Santagata, "Reactive pulsed laser deposition of zinc oxide thin films" *Appl. Phys. A*, vol. 79, pp. 1061-1065, 2004

[29] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina,

"Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO", *Phys. Stat. Sol. B*, v. 241, no. 2, pp. 231-260, 2004

[30] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, "Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 122, no. 5, pp.507-510, 1985

[31] Y. W. Heo, V. Varadajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, P.H. Fleming "Site-specific growth of Zno nanorods using catalysis-driven molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 16, pp. 3046-3048, 2002

[32] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 041301 (103 pages), 2005

[33] D. W. Zeng, C. S. Xie, B. L. Zhu, W. L. Song, A. H. Wang, "Synthesis and characteristics of Sb-doped ZnO nanoparticles", *Mat. Sci. Eng. B.*, vol. 104, pp. 68-72, 2003

[34] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, "Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: Temperature-induced morphological changes" *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.*, vol. 86, no. 3, pp. 385-397, 2005

[35] P. X. Gao, Z. L. Wang, "Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide", J. Appl. Phys., vol. 97, p. 044304 (7 pages), 2005

[36] F. Wang, Z. Ye, D. MA, L. Zhu, F. Zhuge, "Rapid synthesis and photoluminescence of novel ZnO nanotetrapods" *J. Cryst. Growth.*, vol. 274, pp.447-452, 2004

[37] J. Wu, C. S. Xie, Z. K. Bai, B.L. Zhu, K. J. Huang, R. Wu, "Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders", *Mater. Sci. eng. B*, vol. 95, pp.157-161, 2002

[38] D. J. Lee, J. Youngpark, Y. S. Yun, Y. S. Hong, J. H. Moon, B.T. Lee, S. S. KIM, "Comparative studies on the growth behavior of ZnO nanorods by metalorganic chemical vapor deposition depending on the type of substrates", *J. Cryst. Growth*, vol. 276, pp.458-464, 2005

[39] G. –C. Yi, C. Wang, W. I. Park, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 522-534, 2005

[40] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F., "ZnO nanobridges and nanonails", *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 235-238, 2003

[41] J. Cheng, R. Guo, Q.-M. Wang, "Zinc oxide single-crystal microtubes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 22, pp. 5140-5142, 2004

[42] Y. J. Xing, Z. H. Xia, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Z. Q. Xue, D. P. Yu, "Nanotubular structures of zinc oxide", *Sol. Stat. Comm.*, vol. 129, pp.671-675, 2004

[43] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide" *Materials today*, vol. juin 2004, pp. 26-33, 2004

[44] Z. W. Pan, R. Dai, Z. L. Wang, "Nanobelts of semiconducting oxide", *Science*, vol. 291, no. 5510, pp. 1947-1949, 2001

[45] P. X. Gao, Z. L. Wang, "Mesoporous polyhedral cages and shells formed by textured self-assembly of ZnO nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 11299-11305, 2003

[46] H. Yan, R. He, J. Johnson, M. Law, R. J. Saykally, P. Yang, "Dendritic nanowire ultraviolet laser array", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 4728-4729, 2003

[47] Z. L. Wang, "Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity and sensing", *Appl. Phys. A*, vol. 88, pp.7-15, 2007

[48] T. Tani, L. Mädler, S. E. Pratsinis, "Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis", *J. Nanopart. res.*, vol. 4, pp. 337-343, 2002

[49] W. -C. Hou , B. -W. Lin, L. Chang , T. -C. Lin, C. -W. Lin, "Chemical vapor deposition of epitaxial zinc oxide thin films on gallium nitride/sapphire substrates", *phys. stat. sol. (c)*, vol. 1, no. 4, pp. 856–859, 2004

[50] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R. P. H. Chang, "Structural and optical properties of ZnO film by plasma-assisted MOCVD", Opt. Quant. Electron., vol. 34, pp. 883-891, 2002

[51] P. Alivisatos, "Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications", *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, no. 1-2, pp. 3-9, 2000

[52] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, "Doping semiconductor nanocrystals", *Nature*, vol. 436, pp. 91-94, 2005

[53] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization and applications", *Adv. Mater.*, vol. 15 , no. 5, pp. 353-389, 2003

[54] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, "Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays", *Nanotechnology*, vol. 18, p. 035605 (7 pages), 2007

[55] H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang,"Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires vapor transport", *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 113-116, 2001

[56] C. C. Tang, S. S. Fan, M. Lamy de la Chapelle, P. Li, "Silica-assisted catalytic growth of oxide and nitride nanowires", *Chem. Phys. lett.*, vol. 333, no. 1, pp. 12-15, 2001

[57] J.-J. Wu, S.-C. Liu,"Low-Temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapour deposition", *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 215-218, 2002

[58] H. Saitoh, M. Satoh, N. Tanaka, Y. Ueda, S. Ohshio, "Homogeneous growth of zinc oxide whiskers", *Jpn. J. Appl. Phys.,* vol.38, pp. 6873-6877, 1999

[59] H. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seelig, R. P. H. CHANG, "Microlaser made of disordered media", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 2997-2999, 2000

[60] B. Cheng, W. Shi, J. M. Russell-Tanner, L. Zhang, E. T. Samulski, "Synthesis of variable-Aspect-Ratio, Single-Crystalline ZnO nanostructures", *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 3, pp. 1208-1214, 2006

[61] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S.-T. Lindquist, "Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes", vol. 13, no. 12, pp. 4395-4398, 2001

[62] E. A. Meulenkamp,"Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles", *J. Phys. Chem B.,* vol. 102, pp. 5566-5572, 1998

[63] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds", *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1231-1236, 2005

[64] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, "Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 15, pp. 2011-2013, 2000

[65] E. M. Wong, P. C. Searson,"ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2939-2941, 1999

[66] T. Okada, B. H. Agung, Y. Nakata, "ZnO nano-rods synthesized by nano-particle-assisted pulsed-laser-deposition", *Appl. Phys. A.*, vol. 79, pp. 1417-1419, 2004

[67] H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, "Vapour-transport-deposition growth of ZnO nanostructures: switch between c-axial wires and a-axial belts by indium doping", *Nanotechnology,* vol. 17, pp. S231-S239, 2006

[68] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, "Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation", *Adv. Funct. Mater.,* vol. 13, no.1, pp. 9-24, 2003

[69] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.-J. Choi, "Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties", *Adv. Funct. Mater.,* vol. 12, no.5, pp. 323-331, 2002

[70] D. F. Liu, Y. J. Xiang, Q. Liao, J. P. Zhang, X. C. Wu, Z. X. Zhang, L. F. Liu, W. J. Ma, J. Shen, W. Y. Zhou, S. S. Xie, "A simple route to scalable fabrication of perfectly ordered ZnO nanorod arrays", *Nanotechnology,* vol. 18, p. 405303 (5 pages), 2007

[71] B. Liu, H. C. Zeng, "Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures", *Langmuir*, vol. 20, pp. 4196-4204, 2004

[72] S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, M.B. Yu, X.H. Zhang, S.J. Chua, "Realization of Intrinsic p-Type ZnO Thin Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition", *J. Electron. Mater.*, Vol. 34, No. 8, pp. 1172-1176, 2005

[73] J. Q. Xu, Q. Y. Pan, Y. A. Shun, Z. Z. Tian,"Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor", *Sens. Actuators B.*, vol. 66, pp. 277-279, 2000

[74] Kuoni, R. Holzherr, M. Boillat, N. F. de Rooij, "Polyimide membrane with ZnO piezoelectric thin film pressure transducers as a differential pressure liquid flow sensor", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 13, pp. S103–S107, 2003

[75] P. Duran, F. Capel, J. Tattaj, C. Moure,"A strategic 2-stage low-T thermal processing leading to fully dense and fine-grained doped-ZnO varistors" *Adv. Mater.*, vol. 14, pp. 137-141, 2002

[76] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, "Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films", *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 7844-7854, 1998

[77] Q. Zhang, W. Fan, L. Gao, "Anatase TiO_2 nanoparticles immobilized on ZnO tetrapods as a highly efficient and easily recyclable photocatalyst", *Appl. Catal. B :Environ.*, vol. 76, pp. 168-173, 2007

[78] S. Ekambaram, "Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments" *J. All. Com.*, vol. 390, no. 1, pp. L4-L6, 2004

[79] D. King, R. M. Nix, "Thermal Stability and Reducibility of ZnO and Cu/ZnO Catalysts" *J. Catal.*,vol. 1, no. 14, pp. 76-83, 1996

[80] Xiong, G. Gu, B. Yopou, L. Wu, "Preparation and characterization of Poly(styrenebutylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, pp. 1923-1931, 2003

[81] C. Li, Z.F. Du, L.M. Li, H.C. Yu, Q. Wan, T.H. Wang, "Surface-depletion controlled gas sensing of ZnO nanorods grown at room temperature", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 032101 (3 pages), 2007

[82] S. M. Al-Hilli, M. Willander, A. Öst, P. Strålfors, "ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements", J. Appl. Phys., vol. 102, p. 084304 (5 pages), 2007

[83] J. B. Baxter, A. M. Walker, K. van Ommering, E. S. Aydil, "Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, vol. 17, pp. S304-S312, 2006

[84] P. -X. Gao, J. Liu, B. A. Buchine, B. Weintraub, Z. L. Wang, "Bridged ZnO nanowires across trenched electrodes", Appl. Phys. Lett., vol. 91, p. 142108 (3 pages), 2007

[85] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, O. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", Science, vol. 292, pp. 1897-1899, 2001

[86] S. H. Jo, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. A. Farrer, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, "Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 4821-4823, 2003

[87] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, D. P. Yu, "Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 144-146, 2003

[88] L. Schawlow, C. H. Townes, "Infrared and Optical Masers", *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 6, pp. 1940-1949, 1958

[89] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493-494, 1960

[90] G. Grynberg, A. Aspect, C. fabre, *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*, 1ère édition, Paris : Ellipses, 1997

[91] D. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*, 3e éd., Berlin: Springer-Verlag, 2000

[92] J. Mazumder, A. Kar, *Theory and application of Laser Chemical Vapor Deposition*, 1ère éd., New York : Plenum Press, 1995

[93] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, M. Nisoli, "Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses", *Science*, vol. 314, no. 5798, pp. 443 – 446, 2006

[94] M. Perry, "Crossing the petawatt threshold", Lawrence Livermore National Laboratory, 1996, [En ligne]. Disponible: https://www.llnl.gov/str/Petawatt.html. [Consulté le 10 décembre 2007]

[95] C. Spielmann, P. F. Curley, T. Brabec, F. Krausz, "Ultrabroadband femtosecond lasers", *IEEE J. Quantum Elect.*, vol. 30, no. 4, pp. 1100-1114, 1994

[96] M. Cho, "Ultrafast vibrational spectroscopy in condensed phases", *Phys. Chem. Comm.*, vol. 5, pp. 40 – 58, 2002

[97] L. S. Forster, "Photophysical processes- energy levels and spectra", in *Concepts of inorganic photochemistry*, 1ère édition, USA: John Wiley & Sons, inc., 1975, pp. 1-35

[98] K. Kordás, "laser-assisted chemical liquid-phase deposition of metals for micro- and optoelectronics", Ph.D. dissertation, Oulu, Finland, 2002

[99] S. Mengjia, Y. Wengqian, L. Minqian, F. Xiaopeng, "Synthesis of Ethylamine with a cw Tunable CO2 Laser", *Appl. Phys. B*, vol. 45, no. 2, pp. 83-86, 1988

[100] P. Herman, "Laser-assisted deposition of thin films from gas-phase and surface-adsorbed molecules", *Chem. Rev.*, vol. 89, pp. 1323-1357, 1989

[101] J. Wilden, G. fischer, "Laser synthesis of nanostructured ceramics from liquid precursors", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp.1067-1072, 2007

[102] F. T. Wallenberger, P. C. Nordine, M. Boman, "Inorganic fibers and microstructures directly from the vapor phase", *Comp. Sci. Technol.*, vol. 51, pp. 193-212, 1994

[103] R. Longtin, C. Fauteux, R. Goduguchinta, J. Pegna, "Synthesis of carbon nanofiber films and nanofiber composite coatings by laser-assisted catalytic chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 2958-2964, 2007

[104] F. T. Wallenberger, P. C. Nordine,"Strong, pure and uniform carbon fibers obtained directly from the vapor phase", *Science*, vol. 260, pp. 66-68, 1993

[105] M. C. Wanke, O. Lehmann, K. Müller, Q. Wen, M. Stuke, "Laser Rapid Prototyping of Photonic Band-Gap Microstructures", *Science*, vol. 275, pp.1284-1286, 1997

[106] K. H. Kwok, W. K. S. Chiu, "Open-air carbon coatings on fused quartz by laser-induced chemical vapor deposition", *Carbon*, vol. 41, no. 4, pp. 673-680, 2003

[107] R. Goduguchinta, J. Pegna, "Variational analysis of LCVD rod growth", *Appl. Phys. A*, vol. 88, no. 1, pp. 191-200, 2007

[108] A.A. Manshina, A.V. Povolotskiy, T.Y. Ivanova, Y.S. Tver'yanovich, S.P. Tunik, D. Kim, M. Kim, "Effect of salt precursor on laser-assisted copper deposition", *Appl. Phys. A*, vol. 89, no. 3, pp.755-759, 2007

[109] Zs. Geretovszky, T. Szorenyi, "Can laser deposition from the liquid phase be made competitive?", Appl. Surf. Sci., vol. 109-110, pp. 467-472, 1997

[110] S. P. Karlov, D. A. Kazenin, B. I. Myznikova, I. I. Wertgeim, "Experimental and numerical study of the Marangoni convection due to localized laser heating", *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, vol. 30, pp. 283-304, 2005

[111] M. Ahmed, T. Riffat, "Laser-induced thermal blooming in C_{60}-Toluene", *J. Mod. Optic.*, vol. 51, no. 11, pp.1663-1670, 2004

[112] V. V. Nizovtsev, "Investigation of natural convection and convection stimulated by local irradiation in a thin layer of evaporating liquid", *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, vol. 30, no. 1, pp.132-139, 1989

[113] G. G. Gladush, L. S. Krasitskaya, E. B. Levchenko, A. L. Chernyakov, "Thermocapillary convection in a liquid under the action of high-power laser radiation", *Sov. J. Quantum Electron.*, vol 12, no. 4, pp. 408-412, 1982

[114] R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher, S. E. Blum, "Laser enhanced electroplating and maskless pattern generation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35, pp. 651-653, 1979

[115] G. Toth, K. Kordas, J. Vahakangas, A. Uusimaki, T. F. George, L. Nanai, "Laser-Induced Gold Deposition on p^+-Si from Liquid Precursors: A Study on the Reduction of Gold Ions through Competing Dember and Seebeck Effects", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 6925 - 6928, 2005

[116] R. K. Montgomery, T. D. Mantei, "UV laser deposition of metal films by photogenerated free radicals", *Appl. Phys. Lett.*, vol 47, no. 7, pp. 493-495, 1986

[117] T. L. Rose, D. H. Longendorfer, R. D. Rauh, "Photoelectrochemical deposition of metals onto p-silicon using an internal cell", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, pp. 193-195, 1983

[118] K. Kordas, J. Bekesi, R. Vajtai, L. Nanai, S. Leppavuori, A. Uusimaki, K. Bali, Thomas F. George, G. Galbacs, F. Ignacz, P. Moilanen, "Laser-assisted metal deposition from liquid-phase precursors on polymers", Appl. Surf. Sci., vol. 172, no. 1-2, pp. 178-189, 2001

[119] L. Nanai, I. Hevesi, F. V. Bunkin, B. S. Luk'yanchuk, M. R. Brook, G. A. Shafeev, Daniel A. Jelski, Z. C. Wu, T. F. George, "Laser-induced metal deposition on semiconductors from liquid electrolytes", *Appl. Phys. Lett.,* vol. 54, no. 8, pp. 736-738, 1989

[120] J.W.M. Jacobs and C.J.C.M. Nillesen, "Repair of transparent defects on photomasks by laser-induced metal deposition from an aqueous solution", *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 8, no. 4, pp. 635-642, 1990

[121] Ouchi , Z. Bastl, J. Boháček, J. Šubrt, J. Pola, "Laser-induced chemical liquid deposition of discontinuous and continuous copper films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 4728–4733, 2007

[122] J. Pola, J.P. Parsons, R. Taylor, "Deposition of germanium by laser-induced photolysis of organogermanes in the liquid phase", *J. Mater. Chem.*, vol. 2, p. 1289-1292, 1992

[123] Ouchi, K. Yamamoto, Y. Koga, J. Pola, "Deposition of nanostructured Te and Te/C particles by excimer laser-induced photolysis of organotelluriums in the liquid phase", *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 563-566, 1999

[124] Peled, B. Dragnea, R. Alexandrescu, A. Andrei, "Laser-induced photodeposition from ZnS colloid solutions", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 86, no. 1-4, pp. 538-542, 1995

[125] Z. C. Zhong, R. H. Cheng, J. Bosley, P. A. Dowben, D. J. Sellmyer, "Fabrication of chromium oxide nanoparticles by laser-induced deposition from solution", Appl. Surf. Sci., vol. 181, no. 3-4, pp. 196-200, 2001

[126] Baal-Zedaka, S. Hava, N. Mirchin, R. Margolin, M. Zagon, I. Lapsker, J. Azoulay, A. Peled, "Diffractive optical elements written by photodeposition", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 208-209, pp. 226-232, 2003

[127] E. Hugonnot, M.-H. Delville, J.-P. Delville, "Universal behaviour of photochemical deposition in liquid solutions driven by a one-photon transition", Phys. Rev. E, vol. 75, p. 061602 (12 pages), 2007

[128] P. Magee, P. R. Strutt, K. E. Gonsalves, "Laser-induced conversion of molecular precursors to thin films and deposited layers", *Chem. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 232 – 235, 1990

[129] R. F. Karlicek, V. M. Donnelly, G. J. Collins, "Laser-induced metal deposition on InP", *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 1084-1090, 1982

[130] A.M. Dhote, S.C. Patil, S.M. Kanetkar, S.A. Gangal and S.B. Ogale, "Metallization of glass/ceramic from solutions of organometallic compounds by laser induced pyrolysis", *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 1685-1689, 1992

[131] Y. -F. Lu, M. Takai, T. Nakata, S. Nagatomo, S. Namba, "Laser-induced deposition of Ni lines on ferrite in NiSO4 aqueous solution", *Appl. Phys. A*, vol. 52, no. 2, pp. 129-134, 1991

[132] H. W. Lee, S. D. Allen, "High deposition rate laser direct writing of Al on Si", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 19, pp. 2087-2089, 1991

[133] Lachish-Zalait, D. Zbaida, E. Klein, M. Elbaum, "Direct Surface Patterning from Solutions: Localized Microchemistry Using a Focused Laser", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 218-223, 2001

[134] R. Solanki, G. J. Collins, "Laser induced deposition of zinc oxide", Appl. Phys. Lett., vol. 42, no. 8, pp. 662-663, 1983

[135] M. Shimizu, T. Katayama, Y. Tanaka, T. Shiosaki, A, Kawabata, "Laser-induced MOCVD of ZnO thin films", *J. Cryst. Growth*, vol. 101, no. 1-4, pp. 171-175, 1990

[136] Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, "Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature", *Solid State Commun.,* vol. 103, no. 8, pp. 459-463, 1997

[137] H. Miyashita, T. Satoh, T.Hirate, "Effects of laser ablation in fabrication of ZnO nanorods by chemical vapor deposition", *Superlattice. Microst.,* vol. 39, no. 1-4, pp. 67-74, 2005

[138] Hong, C. Wei, H. He, Z. Fan, J. Shao, "Influences of CO2 laser irradiation on the structure and photoluminescence of zinc oxide thin films", *Thin Solid Films,* vol. 485, no. 1-2, pp. 262-266, 2005

[139] J. W. Mullin, *Crystallization*, 4^{e} edition, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001

[140] W. H. Wollaston, "On the Elementary Particles of Certain Crystals", *Phil. Trans. R. Soc. London*, vol. 103, pp. 51-63, 1813

[141] W. Wu, G. H. Nancollas, "A new understanding of the relationship between solubility and particle size", *J. Solution Chem.*, vol. 27, no. 6, pp. 521-531, 1998

[142] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, vol. 34, p. 495, 1900

[143] M. Lifshitz, V. V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, p. 35-50, 1961

[144] Wagner, *Z. Electrochem.*, vol. 65, p. 581, 1961

[145] Z. Hu, D. J. Escamilla Ramirez, B. E. Heredia Cervera, G. Oskam, P. C. Searson, "Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 11209-11214, 2005

[146] Ratkovich, R. L. Penn, "Controlling nanosized ZnO growth kinetics using various Zn:OH concentration ratios", *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 14098-14104, 2007

[147] P. Borm, F. C. Klaessig, T. D. Landry, B. Moudgil, J. Pauluhn, K. Thomas, R. Trottier, S. Wood, "Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles", *Toxicol. Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 23-32, 2006

[148] L. Penn, J. F. Banfield, "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania", *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, pp. 1549-1557, 1999

[149] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin, "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals", *J. Cryst. Growth*, vol. 203, pp. 186-196, 1999

[150] L. Penn, J. F. Banfield, "Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals", *Science*, vol. 281, no. 5379, pp. 969-971, 1998

[151] Z. Hu, G. Oskam, R. L. Penn, N. Pesika, P. C. Searson, "The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 3124-3130, 2003

[152] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, "Aggrefation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products", *Science*, vol. 289, no. 5480, pp. 751-754, 2000

[153] Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, "Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 7, pp. 1188-1191, 2002

[154] D.-F. Zhang, L.-D. Sun, J.-L. Yin, C.-H. Yan, R.-M. Wang, "Attachment-driven morphology evolvement of rectangular ZnO nanowires", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 8786-8790, 2005

[155] Y. Zhang, F. Lu, Z. Wang, L. Zhang, "Aggregation of ZnO nanorods into films by oriented attachment", *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 4519-4523, 2007

[156] J. Wedlock, *Controlled particle, droplet and bubble formation*, 1ère edition, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994

[157] L. Spanhel, M. A. Anderson, "Semiconductor clusters in the Sol-Gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 2826-2833, 1991

[158] L. Spanhel, "Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: a survey", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 39, pp. 7-24, 2006

[159] L. M. Prince, *Microemulsions: theory and practice*, 1ère edition, New York: Academic Press, 1977

[160] Li, Y. Ding, P. Gao, X. Xin, Z. L. Wang, "Single-Crystal Hexagonal Disks and Rings of ZnO: Low-Temperature, Large-Scale Synthesis and Growth Mechanism", Angew. Chem., vol. 116, no. 39, pp. 5350 – 5354, 2004

[161] Somiya, K. Hishinuma, T. Akiba, "A new materials processing- Hydrothermal processing", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 6, pp. 811-818, 1995

[162] W.-J. Li, E.-W. Shi, M. Tian, W.-Z. Zhong, "Synthesis of ZnO fibers and nanometer powders by hydrothermal method", *Sci. China (E)*, vol. 41, no. 5, pp. 449-459, 1998

[163] H. Wang, C. Xie, D. Zeng, Z. Yang, "Controlled organisation of ZnO building blocks into complex nanostructures", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, pp. 570-577, 2006

[164] D. Skapin, G. Drazic, Z. C. Orel, "Microstructure of nanoscale zinc oxide crystallites", *Mater. Lett.*, vol. 61, pp. 2783-2788, 2007

[165] M. Iwasaki, Y. Inubushi, S. ito, "New route to prepare ultrafine ZnO particles and its reaction mechanism", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, pp. 1503-1505, 1997

[166] O. Soberanis, G. Oskam, "The effect of water on the nucleation kinetics of ZnO nanoparticles", *ECS Trans.*, vol. 3, no. 9, pp. 17-21, 2006

[167] H. Zhou, Z. Li, "Synthesis of nanowires, nanorods, and nanoparticles of ZnO through modulating the ratio of water to methanol by using a mild and simple solution method", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 89, pp.326-331, 2005

[168] L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, P. Yang, "Solution-grown zinc oxide nanowires", *Inorg. Chem.*, vol. 45, pp. 7535-7543, 2006

[169] Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, "Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 29, pp. 71-79, 2004

[170] D. Tao, W. Qian, Y. Huang, F. Wei, "A novel low-temperature method to grow single-crystal ZnO nanorods", *J. Cryst. Growth*, vol. 271, pp. 353-357, 2004

[171] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, "Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation long (002) plane from zinc acetate solution", *Thin solid films*, vol. 306, pp. 78-85, 1997

[172] L. Znaidi, G. J. A. A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A.V. Kanaez, "oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application", *Thin solid films*, vol. 428, pp. 257-262, 2003

[173] B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, "Vertically aligned ZnO nanowire arrays in Rose Bengal-based dye-sensitized solar cells", *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, vol. 91, pp. 769-773, 2007

[174] S. Du, Y. Tian, J. Liu, H. Liu, Y. Chen, "large-scale preparation of needle-like zinc oxide with high electrical conductivity", *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 3133-3136, 2006

[175] Maldonado, M. de la Luz Olvera, S. Tirado guerra, R. Asomoza, "Indium-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray starting from zinc acetylacetonate: effect of the alcohol and substrate temperature", *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, vol. 82, pp. 75-84, 2004

[176] J. F. Liu, Y. Y. Bei, H. P. Wu, D. Shen, J. Z. Gong, X. G. Li, Y. W. Wang, N. P. Jiang, J. Z. Jiang, "Synthesis of relatively monodisperse ZnO nanocrystals from a precursor zinc 2,4-pentanedionate", vol. 61, pp. 2837-2840, 2007

[177] S. Yamabi, H. Imai, "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions", *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 3773-3778, 2002

[178] J. Zhang, L.-D. Sun, Z.-C. Jiang, C.-S. Liao, "Shape evolution of one-dimensional single-crystalline ZnO nanostructures in a microemulsion system", *Cryst. Growth Des.*, vol. 4, no. 2, pp. 309-313, 2004

[179] C. Xu, Z. Liu, S. Liu, G. Wang, "Growth of hexagonal ZnO nanowires and nanowhiskers", *Scripta Mater.,* vol. 48, no. 9, pp. 1367-1371, 2003

[180] J. Zhang, L.-D. Sun, Z.-C. Jiang, C.-S. Liao, "Shape evolution of one-dimensional single-crystalline ZnO nanostructures in a microemulsion system", *Cryst. Growth Des.*, vol. 4, no. 2, pp. 309-313, 2004

[181] Z. Li, Y. Xiong, Y. Xie, "Selected-control synthesis of ZnO nanowires and nanorods via a PEG-assisted route", *Inorg. Chem.*, vol. 42, pp. 8105-8109, 2003

[182] J. Ma, C. Jiang, Y. Xiong, G. Xu, "Solvent-induced growth of ZnO microcrystals", *Powder Technol.*, vol. 167, pp. 49-53, 2006

[183] R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A . Gregg, "Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions", *Langmuir*, vol. 20, pp. 5114-5118, 2004

[184] S. H. Yoon, D. –J. Kim, "Effect of substrate on the preferred orientation of ZnO films by chemical solution deposition", *J. Cryst. Growth*, vol. 303, pp.568-573, 2007

[185] Arii, A. Kishi, "The effect of humidity on thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 83, pp. 253-260, 2006

[186] K. Kamata, H. Hosono, Y. Maeda, K. Miyokawa, "Synthesis of zinc oxide powder by hydrolysis of Bis(Acetylacetonato)-Zinc (II) in aqueous solution", *Chem. Lett.*, vol. 13, no. 12, pp. 2021-2022, 1984

[187] Y. Inubushi, R. Takami, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, "Mechanism of formation of nanocrystalline ZnO particles through the reaction of $Zn(AcAc)_2$ with NaOH in EtOH", *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 200, pp. 220-227, 1998

[188] K. Yubuta, T. Sato, A. nomura, K. Haga, T. Shishido, "Structural characterization of ZnO nano-chains studied by electron microscopy", *J. Alloy Compd.*, vol. 436, pp. 396-399, 2007

[189] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2^{e} edition, Reading: Addison-Wesley publishing company, 1978

[190] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, "Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 161101 (3 pages), 2006

[191] S. Shi, B. Cheng, L. Zhang, E. T. Samulski, "Influence of excitation density on photoluminescence of zinc oxide with different morphologies and dimensions", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 083502 (5 pages), 2005

[192] S. –H. Kim, A. Umar, Y. –B. Hahn, "Growth and formation mechanism of sea urchin-like ZnO nanostructures on Si", *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 3, pp. 489-493, 2005

[193] Koyama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 27, p. 112, 1954

[194] G. McAdie, *J. inorg. Nucl. Chem.*, vol. 28, p. 2801, 1966

ANNEXE 1 : DETAILS EXPERIMENTAUX

DETAILS DES ECHANTILLONS

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
30	5	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE
31	15	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE
32	30	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE, DRX, MET
33	20	5	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE, Raman, DRX
34	20	2	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE, Raman, DRX, MET
35	20	5	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
36	20	5	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MET, SDE
37	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MET
38	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MET
39	20	5	1	B	Zn(Ac)2	MeOH				MEB
40	20	10	1	B	Zn(Ac)2	MeOH				MEB, PL
41	20	5	2	C	Zn(Ac)2	EtOH	H2O			MEB
42	20	10	1	C	Zn(Ac)2	EtOH	H2O			MEB
43	20	2	1	1	Zn(Ac)2	EGME	MEA			

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
44	20	5	1	1	Zn(Ac)2	EGME	MEA			
45	20	10	1	1	Zn(Ac)2	EGME	MEA			MEB
46	20	20	1	1	Zn(Ac)2	EGME	MEA			MEB
47	20	15	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O			MEB
48	20	20	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O			MEB
49	30	2	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O			MEB
50	30	5	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O			MEB
51	30	10	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs		MEB
52	30	20	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs		MEB, PL
53a	40	5	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs		MEB
53b	40	5	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs		MEB, PL
54	20	5	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB
55	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB
56	30	5	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
57	30	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
58	30	5	1	1	Zn(Ac)2	EGME	MEA	3 jrs		
59	30	5	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	MEB, DRX
60	40	5	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	MEB
61	50	5	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	MEB
62	30	10	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	MEB, Raman
63a	40	10	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	MEB, Raman
63b	40	10	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	MEB, Raman
64	50	10	1	2	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	4 jrs	4	Raman
65a	40	5	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			5	MEB
66	40	5	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			20	
67	40	5	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			10	

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
68	40	5	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			10 0	
69a	40	3	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			5	MEB
69b	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			5	MEB
70a	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			6	MEB, DRX
70b	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			6	
71a	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			7	MEB
71b	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			7	MEB, Raman
72a	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			8	MEB, PL, DRX
72b	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			8	MEB
73	40	5	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			7,5	MEB
74a	40	3	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			7,5	MEB, DRX
74b	40	5	1	4	Zn(Ac)2	MeOH			7,5	PL
75a	40	3	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			9	MEB, Raman
75b	40	5	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			9	
76a	40	2	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			4	MEB, Raman
76b	40	2	1	5	Zn(Ac)2	MeOH			9	MEB
77	40	3	1	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB, SDE
78	40	3	2	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3X 2	MEB
79	40	3	3	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3X 3	MEB
80	40	3	4	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3X 4	MEB
81	40	3	3	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB, PL, Raman

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
82	40	3	3	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3X 3	MEB, Raman
83	40	3	11	6	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		11 X3	MEB
84a			0	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE, Raman
84b			0	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE, Raman
85	5	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			Raman, MEB, SDE
86	10	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			Raman, MEB, SDE
87	15	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			Raman, DRX, MEB, SDE
88	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			Raman, DRX, MEB, SDE
91			0	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
92	5	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
93	10	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
94	15	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			DRX
95	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			DRX
96			0	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
97	5	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE
98	10	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, SDE
99	15	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, DRX
100	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			MEB, DRX
101 a	10	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
101 b	15	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
101c	20	10	1	A	Zn(AcAc) 2	EtOH	H2O			
103 a	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, N		3	MEB
103 b	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB, MET
103 b2	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	7jrs	3	MEB, IRRAS
103 b3	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	10jrs	3	MEB
104 b	40	3	2	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, N		3	MEB
104 b	40	3	2	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB, SDE
105 a	40	3	2	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, N		6	MEB
105 b	40	3	2	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		6	MEB
106 a	30	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	4jrs	3	
106 b	30	5	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	4jrs	3	PL
106 b2	30	5	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	6jrs	3	MET

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
106c	30	5	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	6jrs	2	
106 b3	30	5	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	7jrs	3	IRRAS
107 a	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	4jrs	3	MEB, PL
107 a2	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	6jrs	3	
107 b	40	5	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	4jrs	3	MEB, MET
108 a	30	3	1	11	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB
108 b	30	5	1	11	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB
109 a	40	3	1	11	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB, PL
109 a2	40	3	1	11	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	2jrs	3	MET
109 b	40	5	1	11	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB
110 a	30	3	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	
110 b	30	5	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	PL
110 b2	30	5	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O	2jrs	3	
110c	30	5	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O	2jrs	5	
111 a	40	3	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	
111 b	40	5	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	MEB, MET
111 b2	40	3	1	12	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O	6 jrs		MEB, Raman
112 a	30	3	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	MEB, MET

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
112 b	30	5	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	MEB, PL
112 b2	30	5	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O	2jrs	3	
113 a	40	3	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	
113 b	40	5	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	PL
113 b2	40	5	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O	2jrs	3	MEB, MET
114 a	50	5	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		2	MEB, Substrat Si
114 b	60	5	1	13	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		2	MEB, Substrat Si
115 a	40	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	4jrs	3	MEB, Substrat Si
115 b	60	3	1	10	Zn(Ac)2	MeOH	MEA	4jrs	3	MEB, Substrat Si
115c	20	5		A	Zn(AcAc)2	EtOH	H2O			MEB, Substrat Si
116 a	40	3	1	14	Zn(Ac)2	MeOH	H2O		3	
116 a2	30	20	1	15	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs	2	MEB, PL
116 b	40	5		14	Zn(Ac)2	MeOH	H2O		3	
116 b2	30	20	1	15	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs	3	MEB, PL
116c	40	5		14	Zn(Ac)2	MeOH	H2O		3	
117 a	40	5	1	15	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs	2	MEB, PL

#	P W	T s	nb Tirs	# Sol	Précur-seur	Solvant	Additifs	Viell isse men T	V sol µL	Caracté risation
117 b	40	5	2	15	Zn(Ac)2	MeOH	H2O	2 jrs	3X 2	MEB, PL
118 a	40	3	1	16	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		2	MEB, PL
118 b	40	3	1	16	Zn(Ac)2	MeOH	MEA		3	MEB, PL
119 a	30	3	1	17	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		2	MEB, PL
119 b	30	3	1	17	Zn(Ac)2	MeOH	MEA, H2O		3	MEB, PL

DÉTAIL DES SOLUTIONS UTILISÉES

Sol A			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
0,4 g	$Zn(AcAc)_2$	0,0014	0,355
2 mL	H_2O	0,111	27,78
2 mL	EtOH	0,034	8,56
	Zn^{2+}	0,0004	0,11

Sol B			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
3 g	$Zn(Ac)_2$	0,0137	0,55
25 mL	MeOH	0,618	0,00
	Zn^{2+}	0,004	0,16

Sol C			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
3 g	$Zn(Ac)_2$	0,0137	0,55
12,5 mL	H2O	0,696	27,84
12,5 mL	EtOH	0,214	8,56
	Zn^{2+}	0,004	0,16

Sol 1			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
1,1 g	$Zn(Ac)_2$	0,0050	0,50
3,9 mL	MEA	0,065	6,46
6,1 mL	EGME	0,077	7,74
	Zn^{2+}	0,0015	0,15
	H_2O	0,00082	0,082

Sol 2			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
1,1 g	$Zn(Ac)_2$	0,0050	0,50
0,5 mL	H_2O	0,029	2,86
9,5 mL	MeOH	0,235	23,48
	Zn^{2+}	0,0015	0,15

Sol 3			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
0,4 g	$Zn(AcAc)_2$	0,0014	0,36
2 mL	H_2O	0,111	27,81
2 mL	MeOH	0,034	8,56
	Zn^{2+}	0,0004	0,11

Sol 4			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
2,195 g	$Zn(Ac)_2$	0,0100	0,50
20 mL	MeOH	0,494	24,71
	H_2O	0,00164	0,082
	Zn^{2+}	0,0030	0,15

Sol 5			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
4,39 g	$Zn(Ac)_2$	0,0200	1,00
20 mL	MeOH	0,494	24,71
	H_2O	0,00328	0,164
	Zn^{2+}	0,0060	0,30

Sol 6			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
2,195 g	$Zn(Ac)_2$	0,0100	0,45
20 mL	MeOH	0,494	22,45
2,195 g	MEA	0,0359	1,63
	Zn^{2+}	0,0030	0,14
	H_2O	0,00164	0,075

Les solutions 7, 8 et 9 sont équivalentes à d'autres solutions plus haut

Sol 10			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
0,4406 g	$Zn(Ac)_2$	0,0150	0,75
19,86 mL	MeOH	0,472	23,60
0,138 g	MEA	0,0149	0,75
	Zn^{2+}	0,0045	0,22
	H_2O	0,00246	0,123

Sol 11			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
3,2921 g	Zn(Ac)2	0,0020	0,10
19,1 mL	MeOH	0,491	24,54
0,9 g	MEA	0,0023	0,11
	Zn^{2+}	0,0006	0,03
	H_2O	0,00033	0,016

Sol 12			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
0,4398 g	$Zn(Ac)_2$	0,0020	0,10
16,28 mL	MeOH	0,402	20,11
0,125 g	MEA	0,0020	0,10
3,6 mL	H_2O	0,200	10,01
	Zn^{2+}	0,0006	0,03

Sol 13			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
3,2954 g	$Zn(Ac)_2$	0,0150	0,75
15,48 mL	MeOH	0,383	19,13
0,931 g	MEA	0,0152	0,76
3,6 mL	H_2O	0,202	10,11
	Zn^{2+}	0,0045	0,22

Sol 14			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
1,1124 g	$Zn(Ac)_2$	0,0051	0,51
9,00 mL	MeOH	0,222	22,24
1 mL	H_2O	0,056	5,63
	Zn^{2+}	0,0015	0,15

Sol 15			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
2,2098 g	$Zn(Ac)_2$	0,0101	0,50
1 mL	H_2O	0,057	2,86
19 mL	MeOH	0,470	23,48
	Zn^{2+}	0,0030	0,15

Sol 16			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
3,2914 g	$Zn(Ac)_2$	0,0150	0,75
0,9367 g	MEA	0,0153	0,77
19,1 ml	MeOH	0,472	23,56
	Zn^{2+}	0,0045	0,22
	H_2O	0,00246	0,12

Sol 17			
Masses et Volumes	Substance	M (Mol)	C (Mol/L)
3,2939 g	$Zn(Ac)_2$	0,0150	0,75
0,948 g	MEA	0,0155	0,77
3,6 mL	H_2O	0,202	10,10
15,48 mL	MeOH	0,383	19,10
	Zn^{2+}	0,0046	0,23