

PHOTOLUMINESCENCE ET CATHODOLUMINESCENCE

L'OXYDE DE ZINC (ZnO)

A.DJELLOUL

Institut des Sciences Exactes, Centre Universitaire d'Oum El Bouaghi, ALGERIE

Tel/Fax : (04) 42 23 85

e-mail: univob@ist.cerist.dz

Résumé :

Dans les couches ZnO obtenues dans un intervalle de températures du substrat allant de $T_1=850K$ à $980K$ les lacunes d'oxygène sont le défaut prédominant et sont sous forme de centres F^+ .

La concentration des lacunes V_O^+ peut être réglée à la limite de l'ordre deux pour des températures ne dépassant pas $980 K$. Au-delà de cette température, se crée un autre type de défaut dans les couches de ZnO, qui est le zinc interstitiel. Les couches ZnO (épaisseur $\approx 1-2$ mm) pour lesquelles la concentration des lacunes d'oxygène V_O^+ dans le réseau est de l'ordre de $10^{17} cm^{-3}$ ont quarante fois plus d'intensité de luminescence visible ($\lambda_{max} = 0,510 \mu m$, $\Delta E = 0,4 eV$) que la poudre de départ, et 20% plus que le luminophore NaI(Tl).

Mots Clés : Couches minces. Photoluminescence. Cathodoluminescence. Luminescence verte. Centre F^+ .

1. Introduction :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau présentant des caractéristiques intéressantes du fait de son gap direct et large ($E_g = 3,3 eV$). Il appartient à la famille II – VI et cristallise dans l'hémiédrie pyramidale hexagonale (groupe spatial $C_{6V}^4 - C_{6mc}$), $Z = 2$. La structure est du même type que la wurzite (ZnS) dans laquelle les atomes d'oxygène forment un assemblage hexagonal compact et les atomes de zinc occupent la moitié des sites tétraédriques. Ainsi la coordinence des atomes de zinc est égale à 4. Les paramètres de la maille élémentaire à $T = 300 K$ sont :

$$a = (3,2492 \pm 0,0442) \text{ \AA},$$

$c = (5,2053 \pm 0,031) \text{ \AA}$ [1], correspondant au volume de la maille élémentaire

$$V_{m.e} = 47,623 \text{ \AA}^3 \text{ [2], la masse moléculaire}$$

est $81,38$ [3], la densité à $T = 300 K$ est

$$5,676 \text{ g cm}^{-3}.$$

A pression atmosphérique les cristaux se subliment avec décomposition à

$T \approx 2073 K$ [1]. Le ZnO à une structure

cristalline ou les liaisons sont à caractère

ionique dominant (caractère ionique partiel 63

%). Il est de coloration jaune orangée à rouge

sombre et se présente rarement en cristaux

mais plutôt en masses compactes, souvent

feuilletées. Les configurations électroniques

des atomes d'oxygène et de zinc sont les

suivantes : $O-1s^2 2s^2 2p^4$, $2s$ et $2p$ de

l'oxygène forment la zone de valence, les états

$4s$ de zinc constituent la zone de conduction.

Le ZnO est caractérisé par une conduction de

type n [3],[4],[5],[6]. Les propriétés de

photoluminescence et cathodoluminescence de

ZnO, aussi bien que les propriétés

électriques, se trouvent directement

dépendantes des conditions d'obtention de ces

couches minces et de leur traitement ultérieur.

La méthode que nous avons utilisé pour

l'élaboration des couches de ZnO est

caractérisée par l'intensité de la bande

luminescente avec un maximum dans le

domaine des longueurs d'ondes de $0,500$ à

$0,530 \mu m$. Plusieurs travaux [7], [8], [9],

[10], [11], [12] ont été consacrés à l'étude de

cette bande et de la bande luminescente jaune

– orangée ($\lambda_{max} = 0,590 - 0,620 \mu m$). Malgré

cela, il existe beaucoup de questions

litigieuses et contradictoires dans

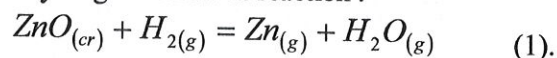
l'interprétation de ces bandes. Dans les

premiers travaux [13] consacrés à la mise à la température de ZnO dans la vapeur de zinc, il a été établi que l'augmentation de la conductibilité électrique conduit à l'amplification de l'activité catalytique et de la luminescence verte des échantillons. Cette régularité a été attribuée à l'excès de zinc. Le recuit des échantillons ZnO dans l'atmosphère réductrice conduit aussi à l'accroissement de la luminescence verte [14]. La confrontation des conditions d'obtention de ZnO, de l'intensité de la luminescence verte aux propriétés électriques et les spectres RPE montre que le défaut responsable de la luminescence verte est la lacune oxygène dans le réseau ZnO sous la forme de centre F^+ [2], [14], [15], [16]. L'étude des spectres de RPE des centres F^+ dans les monocristaux de ZnO indique, que la lacune oxygène V_0 dans le réseau peut être neutre et représente un donneur profond avec une énergie d'ionisation égale à 2,5 eV [17] ou 2,72 eV [18]. De tels centres ne sont pas responsables de la haute conductibilité électrique de ZnO, mais sont tout à fait capables de rayonner de la lumière à $\lambda_{\max} = 0,510 \mu m$ [19], [20]. Il existe un modèle de HAUSMANN [21], [22], dans lequel la lacune oxygène V_0 est représentée comme un donneur peu profond. Si la luminescence verte est liée à ce centre, alors il y a des difficultés à expliquer la faible section de capture des trous sur les donneurs ionisés dans ZnO. Parfois on considère que les centres de luminescence verte sont les lacunes de zinc [23], l'oxygène chimisorbé [24] ou encore la paire donneur-accepteur non identifiée [25]. Il existe autre modèle dans lequel le rayonnement de la bande verte est relié aux atomes bivalents de cuivre Cu^{2+} , qui se substituent aux atomes de zinc et ils sont présents en quantité insignifiante et non contrôlable. Les mesures récentes de RPE, des poudres commerciales de ZnO et les poudres préparées par S P (pulvérisation par pyrolyse) à la température comprise entre 973 et 1173K, montrent la relation entre les lacunes d'oxygène une fois ionisées et la luminescence verte [26]. Ces lacunes se raréfient tout en pénétrant profondément dans

les cristallites [27]. On peut citer encore des travaux qui tente d'expliquer la nature de la bande de luminescence verte. D'après les travaux [28], [29] et ce que nous avons présenté plus haut, il apparaît que la nature des centres de luminescence verte n'est pas encore claire et exige d'autres recherches. A notre avis les études les plus importantes sont celles qui utilisent des échantillons obtenus dans des conditions contrôlées et exposées à des traitements appropriés. Comme nous avons eu la possibilité d'élaborer des couches mono cristallines de ZnO dans des conditions contrôlées d'une part, et de déterminer leurs paramètres de Hall [30], d'autre part il y a un intérêt scientifique et pratique de connaître le caractère de variation de la luminescence verte de ZnO en fonction des conditions du traitement ultérieur dans une atmosphère d'hydrogène.

2. Résultats et discussion :

Nous avons choisi la méthode d'obtention des couches minces de ZnO par le transport de la poudre de l'oxyde de zinc dans l'atmosphère d'hydrogène selon la réaction :

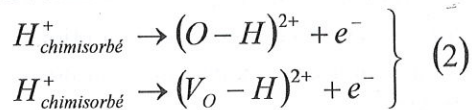


La méthode et les conditions de croissance sont décrites en détail dans [31].

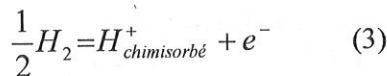
Dans les couches de ZnO qui sont obtenues par la réaction (1), l'intensité de la luminescence est maximale pour $\lambda_{\max} = 0,510 \mu m$ non seulement après l'obtention mais aussi après un recuit à l'air. Nous avons maintenu les échantillons (ZnO) dans l'hydrogène à des températures différentes. Ces échantillons ont été recuits à l'air à la température de 1200K pendant deux heures au moins. Un tel recuit a permis de débarrasser les échantillons des propriétés individuels de départ.

L'excitation stationnaire par la lumière de la lampe à vapeur de mercure ($\lambda < 0,400 \mu m$) des couches minces ZnO obtenues par la réaction (1) donne une photoluminescence avec une bande spectrale large sans structure qui s'étend de $0,440 \mu m$ jusqu'à $0,680 \mu m$ avec un maximum de rayonnement centré sur $\lambda = 0,510 \mu m$. La demi-largeur de cette bande est égale à 0,4 eV. Les couches de ZnO obtenues à la température de substrat 880K

avec la vitesse de $6 \mu\text{m}/\text{min}$ possèdent la luminescence verte la plus intense. Ainsi, le degré d'influence du recuit dans l'atmosphère d'hydrogène sur ZnO est contrôlé pour cette longueur d'onde. L'expérience montre que la diminution d'intensité de luminescence verte de ZnO est possible après un maintien dans une atmosphère d'hydrogène à la température de 605K. Avec augmentation ultérieure de la température de recuit l'intensité de la luminescence verte est diminuée et pour la température de 820K elle est minimale. D'après ces résultats on peut dire en toute assurance que dans l'intervalle de température de 605K à 820K les conditions de réactions sont vérifiées :



Il est évident que, les réactions (2) sont initiales. La première étape de l'interaction de l'hydrogène avec ZnO commence par sa chimisorption de dissociation d'après la réaction :

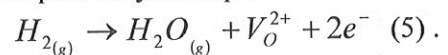


A température relativement basse (300K) l'hydrogène s'absorbe par les atomes d'oxygène qui se trouvent à la surface de ZnO aussi bien que par les atomes de zinc avec une concentration des atomes superficiels de $1,1 \cdot 10^{15}$ atome/cm² d'après la réaction :



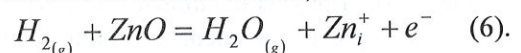
Ainsi l'hydrogène peut s'absorber jusqu'à 4cm³/g, c'est à dire que sur un centimètre carré de ZnO peut se trouver environ $7,7 \cdot 10^{13}$ atomes d'hydrogène. Avec une augmentation de la température des échantillons jusqu'à 370K, l'existence du groupe ZnH devient peu probable du point de vue thermodynamique (l'énergie de liaison $ZnH \approx 0,21\text{eV}$). En outre, la concentration des liaisons OH augmente lentement avec l'augmentation de la température puisque leur énergie (0,44 eV) est deux fois plus grande que celle des liaisons ZnH. Au-delà de 580K le processus prédominant devient la diffusion de l'hydrogène chimisorbé dans ZnO. Pour cette étape qui est l'interaction de l'hydrogène avec ZnO les réactions (2) sont vérifiées. Les complexes du type $(V_O - H)$ dans ZnO sont non rayonnants ce qui provoque la diminution

de l'intensité relative de la luminescence verte des échantillons maintenus dans l'hydrogène à la température 820K d'un facteur cinq par rapport aux échantillons de départ. L'expérience montre aussi que le recuit ultérieur des échantillons à l'air et sous vide ne permet pas de rétablir leur luminescence de départ. Donc on peut considérer que la dissolution de l'hydrogène dans ZnO est un processus partiellement irréversible. Au-delà de 820K commence la libération sensible de l'oxygène du réseau ZnO avec formation de lacune d'oxygène V_O non seulement sur la surface mais aussi en volume. Cette étape du processus d'interaction de l'hydrogène avec ZnO peut être représentée sous la forme d'une équation symbolique :



Dans l'intervalle des températures de 820K à 980K la réaction (5) est prédominante, et la concentration des lacunes d'oxygène dans le réseau ZnO augmente suivant une loi exponentielle. L'intensité de la luminescence verte des échantillons ZnO qui sont recuits dans l'hydrogène augmente selon la même loi. L'intensité de la luminescence verte des échantillons recuits à la température 980K est 43 fois plus intense que les échantillons recuit à la température 820K.

Après cela, quand la concentration des défauts atteindra une valeur déterminée dont l'étape est conditionnée par la réaction (5), les défauts prédominants dans ZnO deviennent d'abord les ions de zinc interstitiels (Zn_i^+) (une deuxième ionisation du zinc interstitiel s'observe au-delà de 1000K) :



Ce processus se déroule intensivement au-delà de 870K. Le résultat de ce processus (6) est que les ions de zinc et les électrons commencent à se déplacer dans la région de la couche limite et des défauts linéaires de ZnO. La coalescence des ions de zinc dans cette région est accompagnée par la croissance des germes de zinc métallique.

Pendant l'expérience au début de ce processus on a observé un changement de la couleur des échantillons, qui prennent, d'abord une nuance grise et au-delà de 980K ces derniers noircissent.

On observe une diminution exponentielle de l'intensité de la luminescence depuis le

- [17] Tchorni V. D.: Les propriétés optiques et RPE des défauts localisés dans l'oxyde de zinc. Thèse Ph.D. : IET Moscou (1977).
- [18] Soriano V., Galland D.: Photosensitivity of the EPR spectrum of the F^+ - center in ZnO. *J. Status solidi (b)*. N2. P.739-743, (1976).
- [19] Wei W. F., Forcman I. W.: Energy levels of an electron trapped at oxygen ion vacancy in ZnO. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Vol.19.P.1104-1120, (1974).
- [20] Wei W. F.: F^+ - center in ZnO. *Phys. Rev. B*, Vol.15, N4. P.2250-2253, (1977).
- [21] Hausmann A., Shallenberger B.: Interstitial oxygen in zinc oxide single crystals. *Ztchr. Phys. B*, Vol.31. P.269-273, (1978).
- [22] Hausmann A.: Ein F-Zentrum als paramagnetischer. *Ztchr. Phys. B*, Bd.273. S.86-97, (1970).
- [23] Smith I. M., Vehse W. E.: ESR of the electron irradiated ZnO confirmation of the F-center. *Phys. Lett. A*, Vol.31, P.147-148, (1970).
- [24] Van Craeynest F., Van der maenhout-Vorst W., Dakeyser W.: Interpretation of the yellow color of heat-treated ZnO powder. *Phys. Stus. Solidi*, Vol.8. P.841-846, (1965).
- [25] Bhrushan S., Pandey A. N., Raoxaza B.: Photo- and electroluminescence of undoped and rare earth doped ZnO electroluminophors. *J. Luminescence*, Vol.20. P.29-38, (1979).
- [26] Vanhensden K., Seager C.H., Warren W.L., Tallant D.R., *J. Lumin.* Vol.75, N11, (1997).
- [27] Studenikin S.A., Nickolay Golego, and Michael Cocivea: Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* Vol.84, N4, P.2287-2294, (1998).
- [28] Kouzmina I. P., Nikitinko V. A.: Oxyde de zinc. Obtention et propriétés optiques. Edition Naouka. Moscou. P.111-114, (1984).
- [29] Boutkhosi T.V., Guirgabiani A.N., Zada-Ouli E., Eltazarov B. T., Khoulardava T. G.: Luminescence des couches monocristallines d'oxyde de zinc de type n et p . *Travaux de l'institut de physique Lebediev*. Moscou. T.182. P.140-187, (1987).
- [30] Semiletov S. A., Kajlaev M. A., Rabadanov R. A.: Le lien des propriétés optiques et électriques des couches ZnO avec les conditions d'obtention. *J. cristallographia*. Moscou. T.24. P.189-191, (1979).
- [31] Djelloul A., Rabadanov R.A.: Etude thermochimique du transport de ZnO dans l'atmosphère H_2 et évaluation des conditions optimales de la croissance des couches minces. *Les annales de l'Académie Universitaire de Constantine*, Algérie. Vol.1, N.A, P.37-44, (1999).