Synthèse chimique et intégration de nanofils de ZnO pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques

Clément Lausecker

▶ **To cite this version:**

Clément Lausecker. Synthèse chimique et intégration de nanofils de ZnO pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALT052 . tel-03712017

HAL Id: tel-03712017
https://theses.hal.science/tel-03712017

Submitted on 2 Jul 2022

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

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

Université Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Clément LAUSECKER

Thèse dirigée par **Bassem SALEM, Chargé de recherche, LTM**,
co-dirigée par **Vincent CONSONNI, Chargé de recherche, LMGP**, et
co-encadrée par **Xavier BAILLIN, Ingénieur-chercheur, CEA-LETI**

préparée au sein du **LMGP**, du **LTM**, et du **CEA-LETI**
dans **l'École Doctorale EEATS**

Synthèse chimique et intégration de nanofils de ZnO pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques

Thèse soutenue publiquement le **22 juin 2021**,
devant le jury composé de :

M. Skandar BASROUR
Professeur des Universités UGA, TIMA, Grenoble, Président
M. Georges BRÉMOND
Professeur des Universités INSA, INL, Villeurbanne, Rapporteur
Mme Guylaine POULIN-VITTRANT
Directeur de Recherche CNRS, GREMAN, Blois, Rapporteur
Mme Yamin LEPRINCE-WANG
Professeur des Universités Univ. Gustave-Eiffel, ESYCOM, Marne-la-Vallée, Examinateur
M. Stéphane PAROLA
Professeur des Universités ENS, Laboratoire de Chimie, Lyon, Examinateur
M. Bassem SALEM
Chargé de Recherche CNRS, LTM, Grenoble, Directeur de thèse
M. Vincent CONSONNI
Chargé de Recherche CNRS, LMGP, Grenoble, Co-directeur de thèse
M. Xavier BAILLIN
Ingénieur-chercheur CEA-LETI, Grenoble, Co-encadrant de thèse

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier particulièrement mes encadrants de thèse Xavier Baillin, Bassem Salem et Vincent Consonni pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et d'avoir su guider mes travaux durant ces trois années et demie. Votre disponibilité, votre bonne humeur, votre implication, et votre expertise m'ont permis de réellement m'épanouir au cours de cette thèse, qui a été très enrichissante scientifiquement et personnellement, et stimulante intellectuellement.

Je souhaite ensuite remercier les membres du jury Georges Brémond et Guylaine Poulin-Vittrant en tant que rapporteurs, et Skandar Basrour, Yamin Leprince-Wang et Stéphane Parola en tant qu'examinateurs pour avoir accepté d'évaluer cette thèse ainsi que pour les échanges constructifs lors de la soutenance.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de cette thèse, et qui ont permis d'enrichir significativement mes travaux. Je pense notamment à Hervé Roussel (LMGP) pour les mesures de DRX, Odette Chaix (LMGP) pour la spectroscopie de diffusion Raman, Eirini Sarigiannidou (LMGP) et Laetitia Rapenne (LMGP) pour les caractérisations TEM, Florence Robaut (CMTC) pour la préparation des échantillons TEM par FIB-SEM, Sébastien Labau (LTM) pour la réalisation de la lithographie à faisceau d'électrons et des mesures XPS, Bernard Pélissier (LTM) pour les discussions autour des résultats XPS, Ahmed Gharbi (CEA-LETI) pour la réalisation des couches en copolymères à bloc, Raluca Tiron (CEA-LETI) pour les échanges constructifs autour de la lithographie à copolymères à bloc, Fabrice Donatini (Institut Néel) pour les caractérisations de cathodoluminescence, et Gustavo Ardila (IMEP-LAHC) pour la caractérisation du nanogénérateur piézoélectrique.

Je remercie de même toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de cette thèse en contribuant directement aux expériences et en me donnant de nombreux conseils. Je pense particulièrement à Étienne, Youcef, Sarah, Thomas, Claire, Pierre, et Marie. Je remercie également Goulven qui a pu me donner un coup de main considérable au cours de son stage, ainsi que Manuel qui prend la relève du projet et à qui je souhaite bon courage !

Je remercie également tous les membres de l'équipe NNS du LMGP pour les nombreuses discussions stimulantes autour du ZnO, ainsi que pour avoir permis de maintenir des conditions de travail optimales pour la synthèse des nanofils.

Enfin, je tiens à remercier tous les collègues du LTM et du LMGP pour tous les bons moments passés ensemble.

Résumé

Les nanogénérateurs piézoélectriques suscitent un intérêt particulier pour l'alimentation de microsystèmes de faibles puissances en raison de leur forte capacité de miniaturisation et de leur autonomie importante. Le développement de dispositifs efficaces à partir de matériaux abondants et non toxiques et au travers de procédés bas coûts constitue toutefois un prérequis nécessaire à leur déploiement à grande échelle, et reste à l'heure actuelle un défi technologique majeur. Dans ce contexte, l'utilisation de réseaux de nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique dans des architectures intégrées verticalement est extrêmement prometteur. Afin d'obtenir des nanogénérateurs piézoélectriques efficaces, un contrôle précis des propriétés morphologiques et électriques de ces nanofils est nécessaire, tandis que l'utilisation de couches d'amorce métalliques est privilégiée pour la nucléation des nanofils de ZnO. Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est de répondre à ces problématiques en adoptant plusieurs stratégies complémentaires.

Tout d'abord, un effort particulier a été réalisé pour élucider les mécanismes de nucléation des nanofils à partir de couches d'amorce en or. Deux populations de nanofils aux orientations propres ont notamment été identifiées, chacune mettant en évidence un mécanisme de nucléation distinct. L'influence de la microstructure de la couche d'amorce en or et des propriétés du bain chimique sur la morphologie des nanofils de ZnO a de plus été examinée en détail. Un modèle théorique décrivant de manière prédictive l'allongement des nanofils de ZnO en conditions dynamiques a ensuite été établi à partir des lois de Fick, où deux cas de figures ont été envisagés suivant si le réacteur de croissance est considéré de hauteur semi-infinie ou finie. En comparant ce modèle à des données expérimentales, une énergie d'activation pour la cristallisation du ZnO de 198 ± 24 kJ/mol a été déduite, montrant le fort intérêt de ce modèle à la fois en recherches fondamentale et appliquée. Le cuivre a ensuite été considéré comme élément dopant afin d'augmenter la résistivité électrique des nanofils de ZnO par dopage compensatoire. Pour cela, les effets de l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ lors de la croissance des nanofils de ZnO ont été étudiés en fonction du pH du bain chimique. Des mécanismes complexes d'incorporation du cuivre au sein du ZnO ont été révélés, pouvant être expliqués au-delà des simples considérations des forces électrostatiques. Enfin, l'intégration de ces réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques a été envisagée. Pour cela, une approche analytique a été développée afin d'estimer le potentiel électrique généré par un nanofil en compression. La possibilité de renforcer le contrôle morphologique des nanofils de ZnO par la réalisation de croissances localisées assistées par des techniques de lithographie avancées a de plus été évaluée. Finalement, des nanogénérateurs piézoélectriques fonctionnels ont pu être élaborés et caractérisés à travers l'optimisation du procédé de fabrication et le montage d'un banc de mesure piézoélectrique complet.

Abstract

Piezoelectric nanogenerators arouse a particular interest for the supply of low power microsystems due to their great miniaturization capacity and high autonomy. The development of efficient devices from abundant and non-toxic materials and through low-cost processes represents however a prerequisite needed for their large-scale implementation, and remains a major technological challenge. In this context, the use of arrays of ZnO nanowires grown by chemical bath deposition within vertically integrated architectures is highly promising. To obtain efficient piezoelectric nanogenerators, a precise control of the morphological and electrical properties of these nanowires is required, while the use of metallic seed layers is favored for the nucleation of ZnO nanowires. Therefore, the main goal of this thesis is to address these issues through several complementary strategies.

First, a particular effort was carried out to elucidate the nucleation mechanisms of the nanowires from gold seed layers. Two populations of nanowires with characteristic orientations were identified, each of them revealing a distinct nucleation mechanism. Furthermore, the influence of the microstructure of the gold seed layer and the properties of the chemical bath on the morphology of ZnO nanowires was thoroughly examined. A theoretical model describing predictively the elongation of ZnO nanowires in dynamic conditions was then established from Fick's laws of diffusion, where two scenarios were taken into account depending on whether the growth reactor is considered of semi-infinite or of finite height. By comparing this model to experimental data, an activation energy for the crystallization of ZnO of 198 ± 24 kJ/mol was deduced, revealing the high interest of this model both for fundamental and applied researches. Copper was then considered as a doping element to enhance the electrical resistivity of ZnO nanowires by compensatory doping. In this purpose, the effects of the addition of $Cu(NO_3)_2$ during the growth of ZnO nanowires were studied at different pH values of the chemical bath. Complex incorporation mechanisms of copper into the ZnO lattice were revealed, which can be explained beyond the only considerations of electrostatic forces. Finally, the integration of these arrays of ZnO nanowires into piezoelectric nanogenerators was considered, where an analytical approach was developed to assess the electrical potential generated by a compressed nanowire. The possibility to strengthen the morphological control of ZnO nanowires through the realization of localized growth assisted by advanced lithography techniques was furthermore considered. Piezoelectric nanogenerators were eventually produced and characterized through the optimization of the fabrication process and the assembling of a whole piezoelectric measurement bench.

Table des matières

Liste des acronymes **9**

Contexte général **11**

Introduction **15**

Chapitre 1 – Les nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO **23**

1.1 La piézoélectricité **25**

1.1.1 Modèle atomistique de l'effet piézoélectrique 25

1.1.2 Description macroscopique de l'effet piézoélectrique 27

1.1.3 Description mathématique de l'effet piézoélectrique 28

1.1.4 Les matériaux piézoélectriques 30

1.2 Les nanofils de ZnO **37**

1.2.1 Propriétés structurales 37

1.2.2 Propriétés semi-conductrices 39

1.2.3 Propriétés mécaniques et piézoélectriques 44

1.3 Les générateurs piézoélectriques à base de ZnO **49**

1.3.1 Les microgénérateurs piézoélectriques 49

1.3.2 Les nanogénérateurs piézoélectriques 52

1.3.3 Stratégies d'optimisations des nanogénérateurs piézoélectriques 59

1.4 Élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique **65**

1.4.1 Le dépôt en bain chimique 65

1.4.2 Contrôle morphologique des nanofils de ZnO 70

1.4.3 Dopage compensatoire des nanofils de ZnO 75

Chapitre 2 – Mécanismes de formation de nanofils de ZnO depuis une couche d'amorce en or **79**

2.1 Rôle de la morphologie de la couche d'amorce polycristalline en or **81**

2.1.1 État de l'art 81

2.1.2 Caractérisations structurales de la couche d'amorce en or 83

2.1.3 Effet de la structure de la couche d'amorce en or sur la morphologie des nanofils de ZnO 87

2.1.4 Mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO 91

2.1.5 Résumé de l'étude 93

2.2 Rôle des propriétés du bain chimique **95**

2.2.1 État de l'art 95

2.2.2 Mode opératoire 96

2.2.3 Rôle de la concentration des précurseurs 98

2.2.4 Rôle de la température du bain chimique 107

2.3 Conclusion **115**

Chapitre 3 – Modélisation de l'allongement des nanofils de ZnO durant le dépôt en bain chimique par une approche prédictive **117**

3.1 Cas d'un réacteur de hauteur semi-infinie **119**

3.1.1 État de l'art 119

3.1.2 Description du modèle théorique en conditions dynamiques 121

3.1.3 Étude des mécanismes physico-chimiques durant la croissance par application du modèle théorique 126

3.1.4 Étude de l'effet des conditions de croissance par utilisation prédictive du modèle 133

3.2 Cas d'un réacteur de hauteur finie **137**

3.2.1 Description du modèle théorique en conditions dynamiques 137

3.2.2 Cohérence des deux modèles théoriques 140

3.2.3 Validation expérimentale du modèle théorique 143

3.3 Conclusion **147**

Chapitre 4 – Dépôt en bain chimique de nanofils de ZnO par utilisation de $Cu(NO_3)_2$: étude de l'incorporation du cuivre **149**

4.1 Dopage extrinsèque de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique : état de l'art **151**

4.2 Effets du pH de la solution et de la présence de $Cu(NO_3)_2$ sur les mécanismes de croissance des nanofils de ZnO **155**

4.2.1 Évolutions morphologiques des nanofils de ZnO 156

4.2.2 Simulations thermodynamiques 158

4.2.3 Mise en évidence de phases d'oxyde de cuivre 161

4.3 Effets du pH de la solution et de la présence de $Cu(NO_3)_2$ sur l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO **165**

4.3.1 Diffraction de rayons X 165

4.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman 166

4.3.3 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X 169

4.3.4 Cathodoluminescence 170

4.4 Processus physico-chimiques et mécanismes d'incorporation du cuivre **173**

4.5 Caractérisations électriques de nanofils de ZnO uniques **177**

4.5.1 Fabrication des dispositifs à base d'un nanofil unique 177

4.5.2 Mesures de résistivité par la méthode des deux pointes 179

4.6 Conclusion **183**

Chapitre 5 – Intégration de réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques **185**

5.1 Calcul du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil en compression **187**

5.1.1 Contexte 187

5.1.2 Approche globale 188

5.1.3 Approche locale 192

5.2 Croissances localisées des nanofils de ZnO **196**

5.2.1 État de l'art 196

5.2.2 Croissances localisées assistées par lithographie à faisceau d'électrons 197

5.2.3 Croissances localisées assistées par copolymère à blocs 204

5.3 Fabrication et caractérisation de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO **209**

5.3.1 Fabrication des nanogénérateurs piézoélectriques 209

5.3.2 Montage d'un banc de mesure piézoélectrique 217

5.4 Conclusion **221**

Conclusion générale et perspectives **223**

Bibliographie **227**

Communications **239**

Liste des acronymes

AFM *Atomic Force Microscopy*
BOE *Buffered Oxide Etch*
CBD *Chemical Bath Deposition*
CEA Commissariat à l'Énergie atomique et aux Énergies alternatives
CMTC Consortium des Moyens Technologiques Communs
DRX Diffraction de Rayons X
EDS *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*
HMTA Hexaméthylènetétramine, $C_2H_{12}N_4$
HRTEM *High Resolution Transmission Electron Microscopy*
HSQ Hydrogénosilsesquioxane, $[HSiO_{3/2}]_n$
ICDD *International Centre for Diffraction Data*
IMEP-LAHC Institut de Microélectronique, Électromagnétisme et Photonique – Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation
LING *Laterally Integrated Nanogenerator*
LMGP Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique
LTM Laboratoire des Technologies de la Microélectronique
MEA Monoéthanolamine, C_2H_7NO
MEB Microscopie Électronique à Balayage
NIST *National Institute of Standards and Technologies*
PMMA Polyméthacrylate de méthyle, $(C_5O_2H_8)_n$
PMMA/MAA Poly(méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique), $(C_5O_2H_8)_m$-$(C_4O_2H_6)_n$
PTA Plateforme Technologique Amont
PZC *Point of Zero Charge*
STEM *Scanning Transmission Electron Microscopy*
TEM *Transmission Electron Microscopy*
VING *Vertically Integrated Nanogenerator*
XPS *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

Contexte général

L'énergie, dans son sens physique moderne, est la grandeur qui caractérise un changement d'état d'un système [1]. Plus précisément, la transformation d'un système donné s'accompagne d'une variation de son énergie d'autant plus élevée que cette transformation est importante. Si ce changement d'état conduit à une diminution de l'énergie du système, alors la transformation est énergétiquement favorable et peut se produire spontanément. Si, au contraire, ce changement d'état conduit à une augmentation de l'énergie du système, alors la transformation n'est pas énergétiquement favorable et doit être provoquée par l'apport de cette énergie supplémentaire.

Les systèmes vivants savent tirer profit de l'apport énergétique issue de la biomasse environnante qui, au travers de réactions chimiques complexes, permettent de répondre aux besoins essentiels du corps vivant. Pour cela, l'énergie peut être transformée sous forme thermique (permettant la régulation thermique interne du corps), sous forme mécanique (permettant le mouvement du corps), ou encore rester sous forme chimique (permettant la croissance ou le renouvellement de certains composants du corps). Au sein des systèmes vivants actuels, les êtres humains présentent la particularité de consacrer une partie de leur énergie propre à concevoir, fabriquer, et utiliser des outils. L'utilisation d'outils permet, d'une part, de diminuer l'énergie requise pour effectuer certaines actions, et d'autre part, d'accéder à de nouvelles actions autrement impossibles à réaliser. Ainsi, des premiers outils connus en pierres taillées du paléolithique aux outils actuels plus complexes, ceux-ci permettent la réalisation efficace d'une multitude de tâches spécialisées qui, par leur complexification et leur diversification, ont grandement contribué à l'amélioration du mode de vie des êtres humains au cours de leurs évolutions.

Par extension, l'utilisation de machines, pouvant effectuer une tâche donnée de manière partiellement ou totalement autonome à partir d'une source d'énergie distincte du mouvement humain, est devenue prédominante avec l'industrialisation progressive des activités humaines amorcée au XIX^{e} siècle. Ces machines permettent d'exploiter des sources d'énergies typiquement non utilisables par le corps humain (comme le pétrole, le charbon, ou le gaz naturel), et de s'en servir pour réaliser des tâches généralement largement hors de portée pour un seul individu. Ainsi, celui-ci a désormais à sa disposition diverses machines pouvant extraire, transformer, et déplacer des ressources ou des objets en grandes quantités et sur de grandes distances, rendant accessible une quantité et une variété toujours croissantes de nourritures, de biens, ou de services. En outre, une partie de ces biens peuvent eux-mêmes constituer des machines au service de l'individu, pouvant le transporter (voitures, avions, ...), le chauffer (radiateurs, ...), le distraire ou l'informer (ordinateurs, téléphones, ...), *etc*.

La consommation moyenne d'énergie par personne, qui est équivalente à l'énergie totale consommée par toutes les activités humaines dans le monde – en très grande majorité au travers de machines – rapportée à la population mondiale, est ainsi en nette progression

depuis le XIX^{e} siècle, passant d'environ 6 000 kWh/an en 1860 à plus de 22 000 kWh/an à l'heure actuelle (**Figure 1a**) [1]. En comparaison, un corps humain ne génère environ que 10 à 200 kWh/an d'énergie mécanique et autour de 875 kWh/an d'énergie thermique [2]. Ainsi, les machines ont remarquablement contribué à la démultiplication de la consommation énergétique humaine. Cette consommation énergétique qui est, par définition, une mesure directe de l'amplitude des transformations entreprises par l'être humain sur son environnement, rend alors compte de l'impact croissant des activités humaines sur la planète dans son ensemble. Ces évolutions se traduisent notamment par une transformation croissante des paysages naturels. Ainsi, par une cartographie précise de la surface terrestre, on estime à 58,4 % la proportion des terres émergées (hors Antarctique) ayant subi une transformation significative en raison des activités humaines en 2013 (correspondant aux zones « dégradées » dans la **Figure 1b**) [3,4].

Néanmoins, cette appropriation des espaces et des ressources naturelles, si elle apporte un bénéfice certain au développement des sociétés humaines, n'est pas sans conséquence sur le reste de la biosphère. En effet, ces transformations à grande échelle entraînent inévitablement la destruction ou la fragmentation d'habitats naturels de nombreuses espèces vivantes. À cela s'ajoutent diverses menaces, elles aussi issues de nos activités, telles que la surexploitation de certaines espèces, l'introduction d'espèces exotiques envahissantes, la pollution (de l'eau, de l'air ou du sol), et le changement climatique (lui-même causé par nos émissions de gaz à effet de serre) [3,5]. Ainsi, on estime que ces diverses pressions anthropiques ont contribué à la réduction d'environ 68 % de la population totale d'animaux vertébrés sauvages depuis 1970 [3]. Par ailleurs, on estime que le taux d'extinction d'espèces est de 100 à 1 000 fois supérieur au taux moyen naturel constaté avant le développement des activités humaines [6–8], rendant compte d'une accélération brutale et généralisée de la perte de la biodiversité. Or, au-delà de la question morale que posent la raréfaction et l'uniformisation des organismes vivants sur la planète, notre forte dépendance à l'écosystème planétaire remet en cause la pérennité des sociétés humaines dans leur fonctionnement actuel [7].

Dans ce contexte, l'adoption de politiques visant à concilier les activités humaines avec celles du reste de la biosphère est devenue un enjeu majeur. Si la mise en place de programmes de conservations spécifiques à certaines espèces ou certains écosystèmes jugés essentiels peut s'avérer efficace de manière locale et à court terme [7], une adaptation globale des activités humaines semble nécessaire pour enrayer le problème sur le long terme. Pour ce faire, plusieurs réponses complémentaires peuvent être envisagées : i) au niveau gouvernemental et institutionnel, par l'établissement d'institutions adaptées et le renforcement de la coopération des différents acteurs nationaux et internationaux ; ii) au niveau économique, par la création de mécanismes financiers incitant le développement d'activités moins nuisibles à l'environnement ; iii) au niveau social et comportemental, par l'amélioration de la sensibilisation aux enjeux environnementaux ; et iv) au niveau technologique en promouvant des innovations permettant une réduction de l'impact des activités humaines sur l'environnement [7].

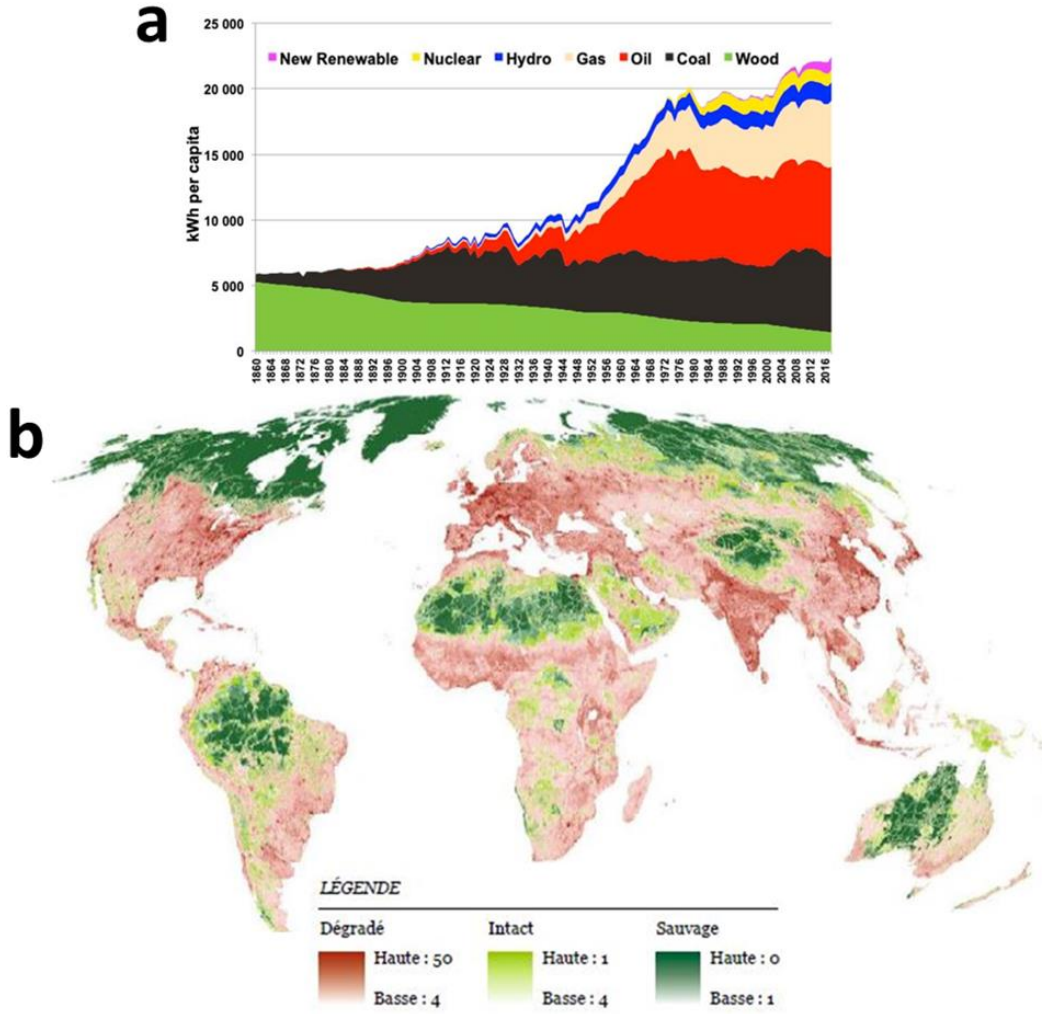

Figure 1 (a) Évolution de la consommation d'énergie par personne et par an, en moyenne mondiale, depuis 1860 [1]. (b) Proportion de chaque biome terrestre (Antarctique exclue) considéré comme sauvage (vert foncé, valeur de l'empreinte humaine < 1), intact (vert clair, valeur de l'empreinte humaine < 4), ou significativement modifié par l'homme (rouge, valeur de l'empreinte humaine > 4) en 2013. Adapté de [3,4].

En premier lieu, un des leviers majeurs que peut apporter cette réponse technologique réside dans le déploiement de techniques permettant l'extraction d'énergie primaire à partir de sources naturellement renouvelables (*e.g.* énergies solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, de la biomasse) en remplacement d'énergies fossiles fortement polluantes aujourd'hui largement utilisées (81 % de l'énergie produite est issue du charbon, du pétrole, ou du gaz naturel) [9,10]. Néanmoins, les efforts récents n'ont permis qu'un accroissement relatif de la proportion d'énergie extraite à partir de ces sources renouvelables de 12,8 % en 1990 à 13,8 % en 2018 [10]. Par ailleurs, une autre stratégie intéressante consiste à développer des technologies permettant de maximiser l'efficacité énergétique des activités humaines afin de diminuer la demande énergétique globale [11]. En pratique, cela nécessite l'optimisation de chaque procédé de manière spécifique, tout en accompagnant ces innovations d'une politique de développement approprié afin d'éviter un « effet rebond » [12].

Introduction

Les réseaux de capteurs sans fil (« *wireless sensor networks* ») constituent une technologie prometteuse afin d'optimiser la gestion énergétique de systèmes dans des contextes variés [13,14]. Leur architecture, présentée en **Figure 2**, comprend typiquement une multitude de micro-capteurs formant les nœuds du réseau (« *sensor nodes* »), et capables de recueillir de manière autonome des données sur leur environnement (chaleur, humidité, vibrations, rayonnement, *etc*). L'information collectée à chaque nœud peut alors être transmise de proche en proche par l'envoi d'ondes radio jusqu'à un point de collecte (« *sink* »), lui-même connecté à un réseau externe (*e.g.* Internet, WiFi, GSM). Un utilisateur peut alors accéder à distance aux données collectées en envoyant au point de collecte des requêtes vers les nœuds du réseau souhaités.

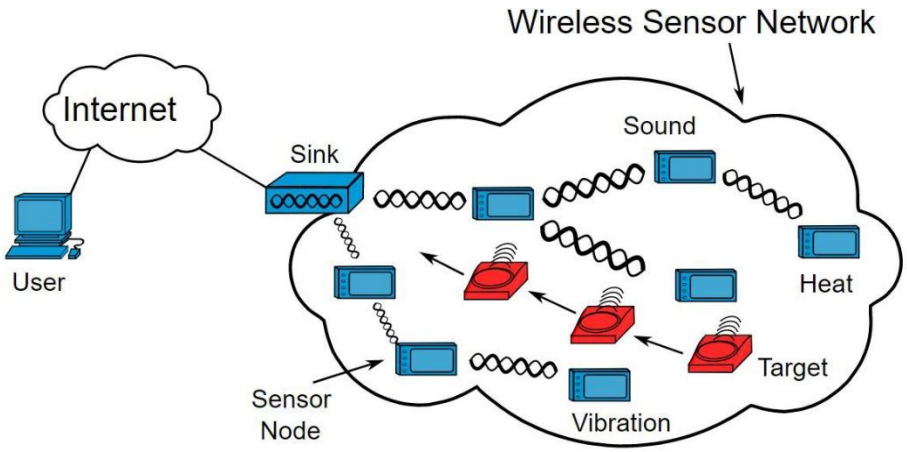

Figure 2 Architecture typique d'un réseau de capteurs sans fil [15].

Ce type de réseau présente un intérêt important dans divers domaines [13,14]. Tout d'abord, sa mise en place dans des réseaux de distribution électriques intelligents (« *smart grids* ») permettrait, au travers des informations collectées en temps réel, une économie de consommation énergétique substantielle en optimisant les flux électriques et en repérant immédiatement les éventuels éléments défectueux du réseau [16]. Les réseaux de capteurs sans fil peuvent aussi être déployés pour surveiller des zones jugées à risque, et ainsi prévenir ou limiter les dégâts de certaines catastrophes naturelles (incendies, inondations, avalanches, *etc*) ou technologiques (prévention des risques d'explosions ou de fuites toxiques, surveillance d'infrastructures, *etc*) [17–19]. Ces réseaux peuvent de même s'appliquer au domaine de la domotique, permettant par exemple l'optimisation de la régulation thermique d'un habitat ou d'un bâtiment [20,21]. Par ailleurs, cette technologie présente un attrait particulier dans le domaine médical avec le développement de réseaux de capteurs corporels, permettant la surveillance à distance et en temps réel des données physiologiques d'un patient [22–24]. Enfin, diverses applications militaires peuvent être

recensées, impliquant principalement la surveillance à distance de troupes, d'équipements, ou de zones géographiques stratégiques [25,26].

Afin de mener à bien ces différentes tâches de manière autonome, chaque nœud du réseau est typiquement composé de sous-unités lui permettant de capter, traiter, stocker, et communiquer l'information considérée, comme détaillé dans la **Figure 3** [13,27–29]. Ainsi, une première sous-unité comprend le micro-capteur en lui-même relié à un convertisseur analogique-numérique (« *ADC* »), transformant le phénomène physique d'intérêt en un signal digital. Celui-ci est ensuite transféré à une seconde sous-unité comprenant un microcontrôleur (« *MCU* ») relié à une mémoire, capables de traiter et de stocker le signal, ainsi que de gérer les différentes activités du nœud. Enfin, une troisième sous-unité permet la communication avec les autres nœuds du réseau grâce à un émetteur-récepteur radio. Le nœud est alors capable de transmettre les informations qu'il a lui-même collectées au reste du réseau, mais aussi de recevoir et réémettre des données issues d'autres nœuds afin de permettre la transmission d'informations de proche en proche dans le réseau.

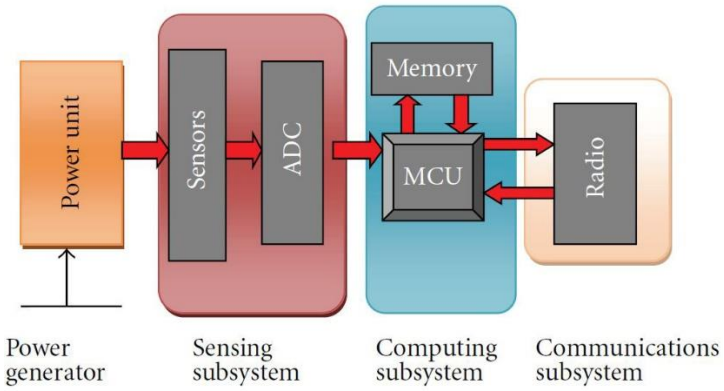

Figure 3 Architecture typique d'un nœud composant un réseau de capteurs sans fil [28].

Inévitablement, ces différents composants nécessitent une certaine quantité d'énergie électrique pour leur fonctionnement, qui doit être apportée par un système dédié. La puissance requise pour alimenter un nœud est de l'ordre de quelques milliwatts [27], dont la majeure partie (~ 60 %) est consommée par la sous-unité de communication, tandis que les sous-unités comprenant le micro-capteur et le microcontrôleur consomment autour de 6 – 20 % et 15 – 30 % de la puissance totale, respectivement, en fonction du type de technologie utilisé [28]. Traditionnellement, des batteries sont utilisées comme source d'énergie électrique pour ce type de système en raison de leur faible coût. Néanmoins, celles-ci présentent deux désavantages majeurs. Premièrement, leur temps de fonctionnement limité réduit la durée de vie du nœud, qui bien souvent a besoin de fonctionner de manière autonome pendant plusieurs mois ou années dans un environnement difficile d'accès. Un remplacement de ces batteries pour chaque nœud du réseau serait en outre trop coûteux. Deuxièmement, leur densité énergétique limitée impose un dimensionnement de l'ordre de quelques centimètres cubes [30], ce qui peut représenter une fraction importante du volume

total du nœud et restreint sa capacité de miniaturisation, ce qui est un problème critique pour certaines applications.

Afin de s'affranchir de ces limitations, plusieurs technologies alternatives sont en développement pour substituer ces batteries par un module capable de collecter de l'énergie issue de son environnement et de le convertir en énergie électrique utilisable par le nœud [27–35]. Ce nouveau mode d'alimentation permet ainsi d'augmenter significativement la durée de vie du micro-capteur tout en limitant sa taille par la réduction de la quantité d'énergie stockée. En fonction de l'environnement dans lequel est déployé le réseau de capteurs sans fil, plusieurs sources d'énergie ambiantes de types radiative, thermique ou mécanique peuvent être considérées, qui sont résumées dans le **Tableau 1**.

Type d'énergie	Source d'énergie	Transducteur associé	Densité de puissance collectée	Efficacité
Radiative	Solaire (extérieur)	Cellule photovoltaïque	1 – 10 mW/cm²	15 – 25 %
	Artificiel (intérieur)		10 – 100 µW/cm²	2 – 10 %
	Fréquences radio	Antenne radio	1 – 100 nW/cm²	50 – 75 %
Thermique	Humain	Nanogénérateur thermoélectrique	10 – 100 µW/cm²	5 – 10 %
	Industrie		1 – 10 mW/cm²	
Mécanique	Vibrations, mouvements (humain, machine), flux (air, eau)	Générateur électromagnétique	1 – 100 µW/cm³	25 – 60 %
		Nanogénérateur triboélectrique	1 – 100 mW/cm²	
		Nanogénérateur piézoélectrique	1 – 1000 µW/cm²	

Tableau 1 Caractéristiques de sources typiques d'énergie ambiantes. Données synthétisées à partir de [28–36].

Parmi les sources d'énergie radiative, les rayons lumineux issus du Soleil sont particulièrement intéressants dans des environnements ouverts et ensoleillés, puisque la puissance incidente peut y atteindre une densité surfacique d'environ 50 mW/cm² sur des durées importantes. À partir de cellules photovoltaïques commerciales en silicium, il est alors possible d'obtenir des densités de puissance électrique de l'ordre de 1 – 10 mW/cm² [29,30], ce qui est typiquement suffisant pour alimenter un micro-capteur standard. Néanmoins, la très faible intensité lumineuse nocturne ainsi que les aléas météorologiques génèrent de nombreuses variations de la puissance lumineuse incidente, qui doivent éventuellement être compensées par la présence d'une unité de stockage d'énergie dans le nœud. Par ailleurs, l'utilisation de ces cellules photovoltaïques dans un environnement « d'intérieur », où l'on cherche à récupérer l'énergie lumineuse issue d'éclairages artificiels, ne permet d'atteindre que des puissances modestes de l'ordre de 10 – 100 µW/cm² [29,30]. Une autre source d'énergie radiative est les ondes radio issues des appareils de

télécommunication usuels (téléphones, WiFi, *etc*), qui peuvent être abondantes dans certains environnements urbains. Bien qu'une antenne adaptée permet une conversion efficace de ces ondes en énergie électrique (> 50 %), la puissance générée est bien trop faible pour alimenter un micro-capteur (< 100 nW/cm^2) [28,29,31].

La récupération d'énergie thermique dans un environnement présentant des gradients de températures importants peut être envisageable au travers de nanogénérateurs thermoélectriques. Ceux-ci mettent à profit l'effet Seebeck afin de générer une tension électrique proportionnelle au gradient de températures ambiant. En pratique, cette approche peut être intéressante pour alimenter des réseaux de capteurs corporels, où la différence de températures entre le corps humain et l'air extérieur est exploité. Néanmoins, l'efficacité de tels générateurs est globalement faible (< 10 %) et la différence de températures ne dépasse généralement pas 10 °C [29]. La densité de puissance obtenue est alors de l'ordre de 10 – 100 µW/cm^2 [28,29,31]. Cependant, cette technologie s'avère particulièrement intéressante dans des environnements industriels, où certaines machines peuvent générer des différences de températures de plusieurs dizaines de degrés. Dans ce contexte, les nanogénérateurs thermoélectriques peuvent alors produire une densité de puissance de l'ordre de 1 à 10 mW/cm^2 [28,31].

La présence d'énergie mécanique peut se manifester sous diverses formes dans l'environnement. Tout d'abord, celle-ci peut être portée par des vibrations sonores ou sismiques, elles-mêmes générées par diverses activités environnantes (véhicules, machines, humains, …). Ces vibrations possèdent alors typiquement une fréquence de quelques dizaines à quelques centaines de hertz [28]. Par ailleurs, de l'énergie mécanique peut être directement récupérée par l'accélération subie par le nœud, dans le cas où celui-ci est placé sur un système mobile. Ceci est par exemple envisageable dans des réseaux de capteurs corporels où les mouvements du corps humain sont utilisés comme source d'énergie. De même, le mouvement de certaines machines peut être utilisé. Enfin, de l'énergie mécanique peut être récupérée si le nœud est placé dans un environnement subissant l'écoulement d'un fluide, typiquement l'air (vent) ou l'eau (courants, vagues).

Cette énergie mécanique peut ensuite être convertie en énergie électrique par plusieurs types de transducteurs aux mécanismes physiques propres : les générateurs électromagnétiques, les nanogénérateurs triboélectriques, et les nanogénérateurs piézoélectriques [28,29,32–36]. Les générateurs électromagnétiques utilisent le principe d'induction électromagnétique pour générer un courant électrique à partir de vibrations mécaniques. Si ce phénomène physique est largement utilisé dans les centrales électriques contemporaines, il peut également être mis à profit dans des générateurs de petites tailles considérés dans le cas présent. Cependant, pour un volume inférieur à 1 cm^3, les densités de puissance typiquement atteintes sont relativement faibles de l'ordre de 1 – 100 µW/cm^3 [31,32]. Les nanogénérateurs triboélectriques utilisent l'énergie mécanique ambiante pour générer des charges électrostatiques à travers la friction de deux matériaux appropriés. Cette technologie relativement récente (le premier démonstrateur date de 2012 [37]) a connu une progression fulgurante pour atteindre à l'heure actuelle des densités de puissance élevées de

l'ordre de 1 – 100 mW/cm² [33], ce qui rend l'utilisation de ce type de nanogénérateur prometteuse. Il est important de noter que d'autres technologies basées sur l'induction électrostatique, utilisant généralement une capacité variable, existent depuis plusieurs dizaines d'années, sans toutefois atteindre des densités de puissance comparables (< 100 μW/cm³) [32]. Enfin, les nanogénérateurs piézoélectriques utilisent l'effet piézoélectrique direct pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Les densités de puissance dépendent fortement de l'amplitude et de la fréquence de l'excitation mécanique incidente, et peuvent atteindre une large gamme de valeurs typiquement comprises entre 1 μW/cm² et 1 mW/cm² [32,34–36]. Néanmoins, de multiples stratégies existent pour améliorer significativement les performances de ces nanogénérateurs piézoélectriques, donnant lieu à un développement actif de cette technologie [36,38].

En particulier, une de ces stratégies consiste à introduire un matériau piézoélectrique structuré sous forme de réseaux de nanofils (*i.e.* cylindres avec un diamètre inférieur à 1 μm) en remplacement des couches minces habituellement utilisées [36,38–41]. Ces nouvelles structures permettent en effet de multiplier jusqu'à 22 fois le potentiel piézoélectrique généré [42]. Par ailleurs, le choix du matériau piézoélectrique est un enjeu crucial pour ces nanogénérateurs. Celui-ci doit idéalement combiner plusieurs avantages, et en premier lieu posséder une réponse piézoélectrique suffisamment élevée, ainsi qu'être relativement bon marché. Parmi les matériaux correspondant à ces critères, l'oxyde de zinc (ZnO) est particulièrement intéressant puisqu'il peut être synthétisé sous forme de nanofils par des techniques de croissances bas coûts et basses températures (< 100 °C) tel que le dépôt en bain chimique [43–45]. Abondant et non toxique, le ZnO présente aussi l'avantage d'être biocompatible, ce qui le rend encore plus attrayant pour certaines applications telles que les réseaux de capteurs corporels.

La fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques à partir de nanofils de ZnO est donc une voie prometteuse pour l'alimentation de systèmes autonomes. De tels dispositifs nécessitent toutefois un travail d'optimisation supplémentaire conséquent afin d'atteindre des densités de puissance suffisantes de quelques mW/cm². En particulier, le contrôle simultané des différentes propriétés morphologiques et électriques de ces nanofils, qui jouent un rôle central dans la réponse piézoélectrique de telles structures, est actuellement très limité dans le cas d'une synthèse par dépôt en bain chimique. Pour cela, une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation, de croissance, et de dopage des nanofils de ZnO permettrait d'affiner considérablement les conditions optimales de synthèse afin d'obtenir des nanogénérateurs piézoélectriques efficaces.

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est de répondre à cette problématique à travers différentes stratégies, mettant respectivement l'accent sur la compréhension des mécanismes de nucléation (**Chapitre 2**), de croissance (**Chapitre 3**) et de dopage (**Chapitre 4**) des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique, pour enfin tenter de les intégrer dans des nanogénérateurs piézoélectriques (**Chapitre 5**).

Plus précisément, le **Chapitre 1** présente tout d'abord un état de l'art des nanogénérateurs piézoélectriques, avec une attention particulière donnée à ceux comprenant des nanofils de ZnO. L'origine physique motivant les différentes stratégies d'amélioration de ces structures est abordée, à partir desquelles les propriétés visées des nanofils sont établies. Ceux-ci doivent ainsi idéalement posséder : i) un rapport de forme (rapport longueur/diamètre) maximisé, ii) une densité surfacique relativement importante, iii) une bonne verticalité sur le substrat, et iv) une haute résistivité électrique. Par ailleurs, l'importance de l'utilisation d'une couche en or comme surface de nucléation des nanofils et électrode inférieure du nanogénérateur est détaillée.

Le **Chapitre 2** décrit plusieurs études visant à améliorer la compréhension des mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique depuis de telles couches d'amorce en or. La première étude s'intéresse à l'influence de la microstructure de la couche d'amorce en or sur les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO. Pour cela, plusieurs synthèses de nanofils de ZnO sont réalisées à partir de couches polycristallines en or déposées par évaporation sous vide et d'épaisseurs variables. La seconde étude s'attache à élucider l'influence des propriétés du bain chimique dans lequel la synthèse des nanofils a lieu, et plus particulièrement sa concentration en précurseurs et sa température. Le rôle de la sursaturation du bain y est notamment discuté. Ces premières études permettent de dégager une première estimation des conditions optimales de synthèse des nanofils de ZnO en regard des propriétés morphologiques idéales recherchées.

Le **Chapitre 3** a pour objectif la description complète de la dynamique de croissance des nanofils de ZnO en fonction des différents paramètres identifiés. Pour cela, une expression analytique de la longueur et de la vitesse de croissance axiale des nanofils est établie à partir des lois de Fick. Deux cas de figure sont envisagés : i) le cas où le réacteur contenant le bain chimique est de hauteur semi-infinie, et ii) le cas où ce réacteur est de hauteur finie. Ce modèle est ensuite confronté aux données expérimentales, puis utilisé de manière prédictive afin d'estimer la longueur des nanofils pour diverses conditions de croissance.

Le **Chapitre 4** propose une stratégie visant à augmenter la résistivité électrique des nanofils de ZnO par l'incorporation de cuivre (Cu), permettant en principe de compenser leur fort dopage *n* intrinsèque. Pour cela, du nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2$) est introduit dans le bain chimique en tant qu'additif afin que le cuivre s'incorpore directement au cours de la synthèse des nanofils de ZnO. Le rôle crucial du pH du bain chimique sur les mécanismes d'incorporation du cuivre est de plus étudié à travers l'ajout d'ammoniaque (NH_3). À partir de diverses caractérisations structurales, chimiques, et optiques, la présence de cuivre dans les nanofils de ZnO est déterminée, et un modèle expliquant les différents mécanismes d'incorporation en fonction du pH du bain chimique est proposé. Par ailleurs, des dispositifs

dédiés permettant de réaliser des mesures électriques sur nanofil unique sont fabriqués, permettant d'estimer l'impact de la présence de cuivre sur la résistivité des nanofils de ZnO.

Le **Chapitre 5** présente le travail effectué pour intégrer ces réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques. Dans un premier temps, un modèle analytique permettant d'estimer la réponse piézoélectrique d'un nanofil unique soumis à une force de compression est établi. Des essais de croissances localisées sont ensuite menés, où une couche de polymère est préalablement déposée sur le substrat avant la synthèse des nanofils de ZnO. L'idée est ici de contrôler la morphologie des nanofils de ZnO à travers un réseau de trous lithographié dans cette couche. Pour cela, la lithographie à faisceau d'électron et la lithographie assistée par copolymère à blocs sont considérés. Enfin, le procédé de fabrication des nanogénérateurs piézoélectrique et son optimisation sont présentés, et un montage expérimental complet est mis en place afin de réaliser les mesures piézoélectriques associées à ces dispositifs.

Chapitre 1

Les nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO

Sommaire

1.1 La piézoélectricité 25
1.1.1 Modèle atomistique de l'effet piézoélectrique 25
1.1.2 Description macroscopique de l'effet piézoélectrique 27
1.1.3 Description mathématique de l'effet piézoélectrique 28
1.1.4 Les matériaux piézoélectriques 30
1.2 Les nanofils de ZnO 37
1.2.1 Propriétés structurales 37
1.2.2 Propriétés semi-conductrices 39
1.2.3 Propriétés mécaniques et piézoélectriques 44
1.3 Les générateurs piézoélectriques 49
1.3.1 Les microgénérateurs piézoélectriques 49
1.3.2 Les nanogénérateurs piézoélectriques 52
1.3.3 Stratégies d'optimisations des nanogénérateurs piézoélectriques 59
1.4 Élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique 65
1.4.1 Le dépôt en bain chimique 65
1.4.2 Contrôle morphologique des nanofils de ZnO 70
1.4.3 Dopage compensatoire des nanofils de ZnO 75

Ce premier chapitre introduit l'état actuel des connaissances fondamentales et techniques concernant le fonctionnement et l'élaboration des nanogénérateurs piézoélectriques, et particulièrement ceux constitués de nanofils de ZnO. Pour cela, l'origine physique et la description macroscopique de la piézoélectricité est d'abord présentée, à partir desquelles une formalisation mathématique est décrite. Une revue des différents matériaux piézoélectriques est ensuite proposée, permettant de mettre en lumière les avantages remarquables du ZnO, notamment lorsqu'il est structuré sous forme de nanofils. Dans un second temps, une description approfondie des propriétés structurales, semi-conductrices, mécaniques et piézoélectriques des nanofils de ZnO est présentée, introduisant les problématiques liées à son utilisation en tant que matériau piézoélectrique. L'état de l'art des différentes formes de micro- et nanogénérateurs piézoélectriques est ensuite établi, pour lequel une attention particulière est consacrée aux nanogénérateurs intégrés verticalement. Il est notamment fait état de l'importance de la nature des interfaces électrode/nanofil, ainsi que du contrôle des propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO lorsqu'ils sont intégrés dans ce type de structure. Enfin, un éclairage est apporté sur l'élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique mise en œuvre au cours de cette thèse, où l'intérêt particulier de l'utilisation d'une couche d'amorce en or est mis en avant. De plus, un récapitulatif des différentes stratégies de contrôle morphologique et de dopage de nanofils élaborés par cette technique est réalisé, permettant de définir les différentes voies d'études envisagées au cours de cette thèse pour l'obtention de nanogénérateurs piézoélectriques efficaces.

1.1 La piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à générer une polarisation électrique sous l'action d'une déformation mécanique. Réciproquement, ces matériaux peuvent se déformer mécaniquement sous l'action d'une polarisation électrique. Ces deux effets, indissociables, sont communément dénommés effet piézoélectrique « direct » et effet piézoélectrique « inverse », respectivement.

La première démonstration expérimentale de l'effet piézoélectrique direct a été réalisée en 1880 par Jacques et Pierre Curie à partir d'un cristal de quartz naturel [46]. Après la mise en évidence de l'effet piézoélectrique inverse l'année suivante [47,48], les travaux successifs de W. Thomson, P. Duhem, F. Pockels et particulièrement de W. Voigt jusqu'en 1910 ont permis d'aboutir à la compréhension phénoménologique de la piézoélectricité ainsi qu'à l'établissement de la théorie physique associée [49–52]. Durant la première moitié du XXème siècle, l'effet piézoélectrique suscite un intérêt croissant à travers le développement des transducteurs acoustiques (*e.g.* sonars), et en particulier des oscillateurs à quartz [51,52]. À partir des années 1940 et jusqu'à nos jours, la découverte de nouveaux matériaux piézoélectriques plus performants tels que les oxydes ferroélectriques constituent une étape décisive dans le développement de dispositifs piézoélectriques, permettant d'ouvrir la voie à la réalisation de capteurs de pression, d'actionneurs et de moteurs piézoélectriques, ainsi que de transformateurs et de générateurs piézoélectriques [51,52].

1.1.1 Modèle atomistique de l'effet piézoélectrique

Pour rappel, un dipôle électrostatique est constitué de deux charges fixes de quantités $+q$ et $-q$ opposées et situées en deux positions distinctes $\overrightarrow{r_1}$ et $\overrightarrow{r_2}$. Il est alors possible de définir le moment dipolaire associé $\vec{p}$, qui est un vecteur défini par $\vec{p} = q(\overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2})$. Par ailleurs, la polarisation électrique $\vec{P}$ d'un milieu donné est le champ vectoriel correspondant directement à la densité volumique des moments dipolaires électrostatiques qu'il contient. De manière générale, on note $\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV}$ où V est le volume considéré.

La présence d'un effet piézoélectrique dans un matériau donné est la conséquence directe d'un changement de sa polarisation électrique lorsque celui-ci est soumis à une déformation, et par extension, d'une modification du moment dipolaire électrostatique au sein de sa maille élémentaire, comme représenté dans la **Figure 1.1**. Pour rendre cela possible, les atomes ou molécules composant un tel matériau piézoélectrique doivent répondre à deux critères essentiels. Ils doivent i) présenter entre eux une différence d'électronégativité suffisamment importante pour permettre l'apparition de liaisons au moins partiellement ioniques et ii) s'ordonner sous la forme d'une structure cristalline non-centrosymétrique.

Le premier critère impose généralement la présence d'au moins deux types d'éléments de natures différentes au sein du matériau. Les liaisons ioniques par lesquelles ils sont reliés

impliquent alors un déséquilibre dans la répartition des électrons partagés dans ces liaisons. Ceci induit de fait l'ionisation partielle de chaque élément et la création de charges fixes dans le cristal, certains jouant alors le rôle d'anions (chargés négativement) et d'autres de cations (chargés positivement).

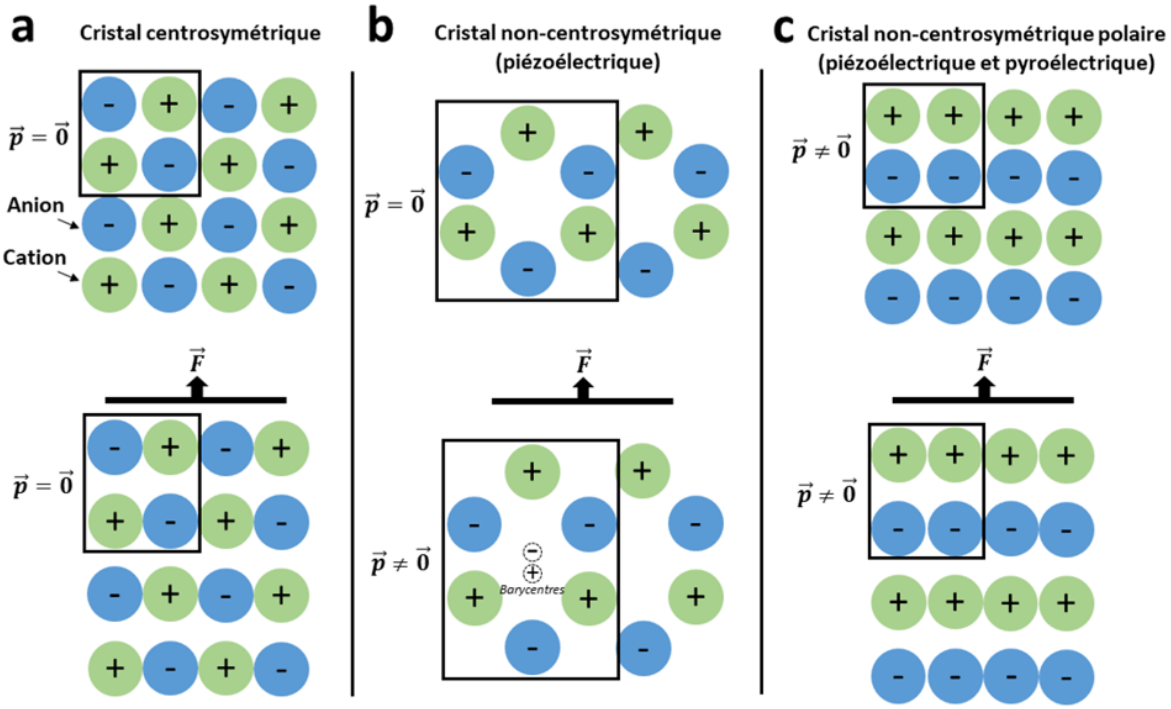

Figure 1.1 Représentation schématique de l'effet d'une déformation mécanique sur le moment dipolaire $\vec{p}$ lié à la maille de cristaux ioniques (a) centrosymétriques, (b) non-centrosymétriques, et (c) non-centrosymétriques polaires. La création ou la modification du moment dipolaire décrites en (b) et (c) sont caractéristiques d'un effet piézoélectrique.

Le second critère impose l'absence d'un centre de symétrie dans la structure cristalline du matériau. En effet, dans le cas contraire, aucun moment dipolaire ne peut être généré lors de la déformation du cristal, comme le montre la **Figure 1.1a**. Ainsi, parmi les 32 classes cristallines recensées, seulement 20 classes permettent d'obtenir un comportement piézoélectrique. Par ailleurs, il est possible de séparer ces 20 classes cristallines en deux catégories, suivant si elles permettent ou non la formation d'une polarisation électrique spontanée au sein du matériau au repos. En effet, la symétrie de 10 de ces classes cristallines ne permet pas l'apparition spontanée d'un moment dipolaire lorsque le cristal est au repos (**Figure 1.1b**) ; celui-ci est alors généré du fait de la déformation du cristal, qui entraîne une séparation des barycentres des charges positives et négatives. La symétrie des 10 classes cristallines restantes permet en revanche l'apparition spontanée d'un moment dipolaire lorsque le cristal est au repos (**Figure 1.1c**). Un matériau présentant une telle caractéristique est alors dit polaire. La déformation mécanique entraîne dans ce cas une modification du moment dipolaire, qui peut être dans sa direction ou son amplitude. Par ailleurs, de tels matériaux peuvent de même subir un changement de polarisation électrique avec la

température, ce qui est caractéristique de l'effet pyroélectrique. Enfin, parmi les matériaux présentant une de ces 10 classes cristallines non-centrosymétriques polaires, certains présentent en outre un effet ferroélectrique, où la direction de la polarisation électrique spontanée peut être modifiée par l'application d'un fort champ électrique extérieur.

1.1.2 Description macroscopique de l'effet piézoélectrique

La génération ou la modification de la polarisation électrique du matériau se traduit à l'échelle macroscopique par un changement de la densité de charges électrostatiques sur les faces opposées du cristal. Ce changement entraîne à son tour une modification du champ électrique généré par ces charges, donnant lieu à la formation d'une différence de potentiel électrique entre ces deux faces opposées du cristal. En reliant le matériau piézoélectrique à un circuit externe, il est alors possible de tirer profit de cette différence de potentiel pour générer un courant électrique.

La **Figure 1.2** décrit le mécanisme de génération d'un courant électrique à partir d'un matériau piézoélectrique dans le cas de figure où le circuit externe est simplement composé d'une résistance de charge R_L. Lorsque le matériau piézoélectrique ne subit aucune déformation (**Figure 1.2a**), aucune différence de potentiel n'est générée et les charges électriques sont à l'équilibre. Lorsqu'une déformation est appliquée (**Figure 1.2b**), la différence de potentiel générée aux bornes du matériau piézoélectrique induit une migration des électrons libres du circuit externe vers la borne chargée positivement. Ainsi, un courant électrique transitoire est généré dans le circuit. Les surplus et déficit d'électrons libres alors créés finissent néanmoins par compenser les charges présentes aux bornes positives et négatives du matériau piézoélectrique, respectivement, et un nouvel équilibre de charges se forme (**Figure 1.2c**). Lorsque la déformation est relâchée (**Figure 1.2d**), la différence de potentiel aux bornes du matériau piézoélectrique disparaît, et les électrons libres du circuit externe migrent dans la direction opposée afin de retrouver l'équilibre de charges de l'état initial (**Figure 1.2a**). Un nouveau courant électrique transitoire de signe opposé est donc généré. Ainsi, il est important de remarquer que le signal électrique est généré uniquement au moment de l'application ou du relâchement de la déformation mécanique, comme mis en évidence dans la **Figure 1.2e**. Plus généralement, c'est en fait la variation de la polarisation électrique qui est le moteur de la génération d'un signal électrique dans le circuit externe. C'est pourquoi l'effet piézoélectrique direct est avant tout intéressant dans le cas où l'excitation mécanique varie fortement avec le temps (*e.g.* vibrations mécaniques), générant alors un courant électrique alternatif dans le circuit externe.

Par ailleurs, il est important de noter que pour mettre en œuvre ce mécanisme, il est nécessaire qu'aucune charge libre du circuit externe ne puisse traverser le matériau piézoélectrique. Dans le cas où ce matériau n'est pas isolant, il est alors nécessaire de bloquer le passage du courant en formant une interface bloquante entre l'électrode liée au circuit

externe et le matériau piézoélectrique, qui peut alors se comporter comme une diode ou un condensateur.

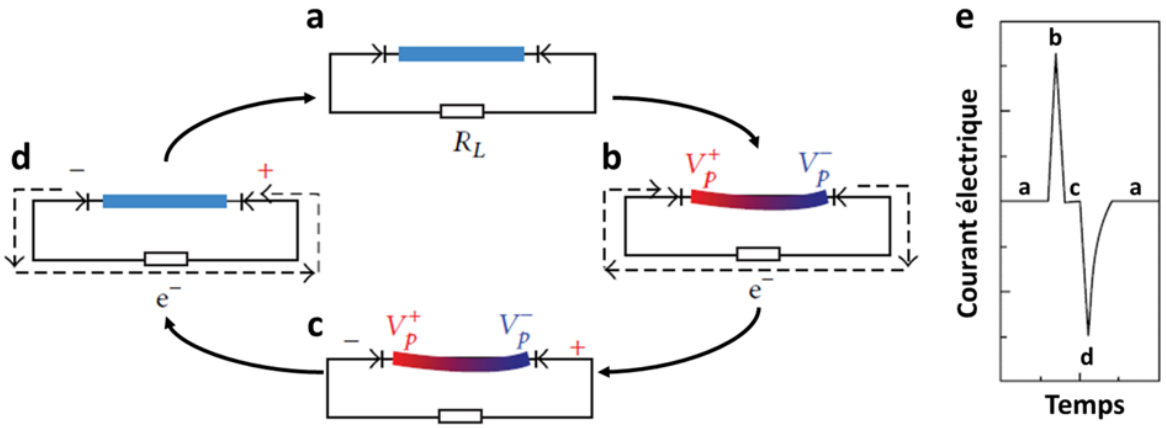

Figure 1.2 Représentation schématique du mécanisme de génération d'un courant électrique à partir d'un matériau piézoélectrique. (a) Le matériau piézoélectrique est au repos et les charges électriques sont à l'équilibre. (b) Une déformation est appliquée au matériau, générant une différence de potentiel à ses bornes. Les électrons libres présents dans le circuit externe migrent alors vers la borne positive, générant un courant électrique transitoire. (c) Un nouvel équilibre de charges se crée aux bornes du matériau déformé, où plus aucun courant électrique n'est généré. (d) La déformation appliquée au matériau est relâchée et la différence de potentiel à ses bornes disparaît. Les électrons migrent alors en direction opposée dans le circuit externe, générant un nouveau courant électrique transitoire de valeur opposée, avant de retrouver l'équilibre de charges de l'état initial (a). (e) Signal électrique typiquement obtenu au cours d'un cycle de déformation. Adapté de [41,53].

1.1.3 Description mathématique de l'effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique peut être décrit mathématiquement en couplant l'équation de Hooke, décrivant le comportement mécanique de matériaux élastiques linéaires, à l'équation définissant le champ de déplacement électrique $\vec{D}$. Dans leurs versions originales, ces équations tensorielles sont de la forme :

$$T = cS \Leftrightarrow S = sT \tag{1.1}$$

$$D = \varepsilon E \Leftrightarrow E = \varepsilon^{-1} D \tag{1.2}$$

Dans l'équation **(1.1)**, T représente le tenseur des contraintes d'ordre 2 (N/m², 3×3), S le tenseur des déformations d'ordre 2 (3×3), c le tenseur des rigidités (*i.e.* des constantes élastiques) d'ordre 4 (N/m², $3 \times 3 \times 3 \times 3$), et s le tenseur des compliances (*i.e.* des constantes de souplesse) d'ordre 4 (m²/N, $3 \times 3 \times 3 \times 3$). On peut noter que $c = s^{-1}$. Dans l'équation **(1.2)**, D représente le tenseur du champ de déplacement électrique d'ordre 1 (C/m², 1×3), E le tenseur du champ électrique d'ordre 1 (N/C, 1×3), et ε le tenseur des permittivités absolues d'ordre 2 ($C^2.N^{-1}.m^{-2}$, 3×3). Les tenseurs de contrainte et de déformation étant toujours symétriques ($\forall(i,j), T_{ij} = T_{ji}$ et $S_{ij} = S_{ji}$), il est possible d'utiliser la notation de Voigt afin de réduire l'ordre des tenseurs apparaissant dans l'équation **(1.1)** et ainsi faciliter sa manipulation. Chaque couple d'indices (i,j), est alors remplacé par un

nouvel indice k unique selon la convention décrite dans le **Tableau 1.1**. En adoptant cette notation, les tenseurs des contraintes et des déformations T et S sont alors réduits à l'ordre 1 et sont de dimensions 1×6, et les tenseurs de rigidité et de compliance sont réduit à l'ordre 2 et sont de dimensions 6×6 [54].

Indices (*i,j*)	**Nouvel indice *k***
(1,1)	1
(2,2)	2
(3,3)	3
(3,2) ou (2,3)	4
(3,1) ou (1,3)	5
(2,1) ou (1,2)	6

Tableau 1.1 Notation de Voigt, permettant de réduire le nombre d'indices nécessaires à la description de tenseurs symétriques.

Afin de prendre en compte l'effet piézoélectrique, il est nécessaire d'inclure un terme couplant les deux équations **(1.1)** et **(1.2)**. Néanmoins, ces équations pouvant être chacune exprimées selon deux formes équivalentes, le couplage électromécanique peut être défini de 4 manières équivalentes suivant la forme des équations choisies. Ceci donne alors lieu à la définition d'autant de tenseurs de constantes piézoélectriques, typiquement notés e, d, g, et h [54].

Premièrement, il est possible de définir le tenseur e (C/m^2) tel que :

$$T = c^E S - e^t E \tag{1.3}$$

$$D = eS + \varepsilon^S E \tag{1.4}$$

Deuxièmement, il est possible de définir le tenseur d (C/N) tel que :

$$S = s^E T + d^t E \tag{1.5}$$

$$D = dT + \varepsilon^T E \tag{1.6}$$

Troisièmement, il est possible de définir le tenseur g (m^2/C) tel que :

$$S = s^D T + g^t D \tag{1.7}$$

$$E = -gT + (\varepsilon^{-1})^T D \tag{1.8}$$

Quatrièmement, il est possible de définir le tenseur h (N/C) tel que :

$$T = c^D S + h^t D \tag{1.9}$$

$$E = -hS + (\varepsilon^{-1})^S D \tag{1.10}$$

L'exposant t indique que l'on considère la transposée du tenseur associé. Les exposants T, S, D, ou E, signifient que les coefficients associés sont considérés à contraintes, déformations, champ de déplacement électrique, ou champ électrique constants, respectivement. On peut remarquer que les tenseurs de constantes piézoélectriques e, d, g,

et h sont d'ordre 3 et de dimensions $3 \times 3 \times 3$, ou d'ordre 2 et de dimensions 3×6 si l'on adopte la notation de Voigt. Ces constantes sont propres à un matériau donné, et rendent compte de sa réponse piézoélectrique intrinsèque.

Par ailleurs, pour chaque direction i du cristal piézoélectrique et chaque direction j d'excitation mécanique (pour laquelle on a $T_j \neq 0$), il est possible de définir un coefficient de couplage électromécanique κ_{ij} rendant compte de l'efficacité de conversion de l'énergie mécanique fournie en énergie électrique récupérée (ou inversement). Ainsi, celui-ci est défini comme le rapport :

$$\kappa_{ij} = \frac{E_{électrique\ récupérée,i}}{E_{mécanique\ fournie,j}} = \frac{E_{mécanique\ récupérée,j}}{E_{électrique\ fournie,i}} \tag{1.11}$$

Ce coefficient de couplage électromécanique peut de même être déduit à partir des constantes mécaniques et piézoélectriques du matériau [54] :

$$\kappa_{ij} = \frac{e_{ij}}{\sqrt{\varepsilon_{ii}^{S} c_{jj}^{D}}} = \frac{d_{ij}}{\sqrt{\varepsilon_{ii}^{T} s_{jj}^{E}}} \tag{1.12}$$

On comprend alors directement à partir de l'équation **(1.12)** que pour obtenir un dispositif piézoélectrique efficace, celui-ci doit comporter un matériau avec des constantes piézoélectriques élevées, ainsi que des constantes élastiques et de permittivité faibles. Une figure de mérite plus représentative de l'efficacité du dispositif nécessiterait toutefois la prise en compte des différentes propriétés vibratoires du cristal piézoélectrique (fréquence de résonance, facteur de qualité, facteur de perte).

1.1.4 Les matériaux piézoélectriques

Une grande variété de matériaux piézoélectriques naturels ou synthétiques a été découverte ou élaborée au cours du XXème siècle et jusqu'à aujourd'hui. Si, historiquement, le quartz (SiO_2) ou le sel de Rochelle ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$) étaient des matériaux très populaires au début du XXème siècle, ceux-ci ont en grande partie laissé leurs places aux oxydes ferroélectriques à partir des années 1940, et en particulier au titano-zirconate de plomb ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$, PZT), bien plus performants. Les matériaux piézoélectriques peuvent être schématiquement regroupés en quatre catégories : les monocristaux, les céramiques, les polymères, et les semi-conducteurs [55–59]. Leurs formes nanostructurées possèdent en outre de nombreux atouts par rapport à leur forme plus classique (*e.g.* monocristaux, couches épaisses…) dans cette ère d'avènement des micro- et nanotechnologies.

1.1.4.1 Les monocristaux piézoélectriques

Les monocristaux sont des matériaux constitués d'un seul cristal de taille macroscopique, par opposition aux matériaux polycristallins constitués d'un nombre important de cristaux microscopiques. Les monocristaux piézoélectriques présentent généralement des coefficients de couplage électromécaniques élevés en raison du très bon alignement des

dipôles électrostatiques en leur sein. Cependant, les procédés de synthèse de tels monocristaux sont souvent relativement coûteux.

On retrouve dans cette catégorie des matériaux qui ont marqué la compréhension et les premières applications de l'effet piézoélectrique, tels que le quartz (naturellement abondant dans la lithosphère), le sel de Rochelle, ou encore le phosphate de monopotassium (KH_2PO_4). Malgré des propriétés piézoélectriques relativement modestes (d_{33} = 2,3 pC/N, $\kappa_{33} \approx 0{,}1$), le quartz reste à l'heure actuelle abondement utilisé en tant que composant d'oscillateurs électroniques, où la vibration du cristal à sa fréquence de résonance est exploité. Le grand facteur de qualité du quartz permet alors d'obtenir un signal d'une grande précision, et peut servir comme horloge dans des circuits électroniques, des montres à quartz, ou encore comme filtre à onde de surface (filtre SAW) [55].

L'effet piézoélectrique dans les monocristaux de niobate de lithium ($LiNbO_3$) et de tantale de lithium ($LiTaO_3$) a été découvert en 1949 par Matthias et Remeika [55]. Ces oxydes présentent une structure ilménite (groupe d'espace *R3c*) et montrent un effet ferroélectrique jusqu'à de très hautes températures. Leurs températures de Curie sont en effet de 1210 et 660 °C pour le $LiNbO_3$ et le $LiTaO_3$, respectivement. Leur effet piézoélectrique présente une forte anisotropie, puisque pour le $LiNbO_3$, d_{33} = 6,2 pC/N alors que d_{15} = 68 pC/N. De même, pour le $LiTaO_3$, on a d_{33} = 8 pC/N et d_{15} = 26 pC/N [60]. Ces matériaux sont principalement utilisés dans le développement de composants électroniques tels que les filtres SAW.

Par ailleurs, de nombreux oxydes ferroélectriques de structure pérovskite peuvent être élaborés sous forme de monocristaux, parmi lesquels le $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PT), le $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN-PT), ou encore le $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$ (PSN-PT). Ces cristaux présentent des caractéristiques piézoélectriques exceptionnelles, avec des coefficients piézoélectriques d_{33} typiquement compris entre 1500 et 3500 pC/N, et des coefficients de couplage électromécaniques pouvant aller jusqu'à 0,94 [55,56]. Bien que ce type de matériaux fait encore l'objet de recherches actives, ils restent relativement coûteux à synthétiser et peuvent présenter une certaine toxicité en raison de la présence de plomb.

	Quartz	**$LiNbO_3$**	**$LiTaO_3$**	**$BaTiO_3$**	**PXN-PT**
d_{33} **(pC/N)**	2,3	6,2 (68)	8 (26)	224 – 331	1500 – 3500
κ_{33}	0,1	0,16 (0,61)	0,2 (0,4)	0,54 – 0,67	0,80 – 0,94

Tableau 1.2 Coefficients piézoélectriques d_{33} et coefficients de couplage électromécanique κ_{33} de quelques matériaux piézoélectriques monocristallins. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux coefficients (15) des tenseurs respectifs. La notation PXN-PT regroupe les matériaux de la famille du PMN-PT, PZN-PT, PSN-PT, *etc*. Données extraites de [55,56,60].

1.1.4.2 Les céramiques piézoélectriques

Les céramiques regroupent un vaste ensemble de matériaux, qui se caractérisent généralement par une bonne stabilité à haute température, une faible conductivité thermique, une bonne résistance mécanique, une dureté élevée, et une haute résistivité

électrique. De tels matériaux peuvent par ailleurs présenter un degré variable de cristallinité, certains étant totalement cristallisés (sous forme polycristalline) alors que d'autres ne le sont que partiellement, ou pas du tout dans le cas de céramiques amorphes. Cependant, la présence d'une structure cristalline non-centrosymétrique étant indispensable à l'apparition d'un effet piézoélectrique, une céramique piézoélectrique présente nécessairement une structure polycristalline.

La renommée des céramiques piézoélectriques est majoritairement due au développement des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite. Le titanate de baryum ($BaTiO_3$), premier matériau de ce type, a été découvert en 1942 – 1944 dans le contexte de la Seconde Guerre Mondiale [51]. Ce matériau possédait alors des propriétés piézoélectriques remarquables pour l'époque, notamment en comparaison du quartz, avec un coefficient piézoélectrique d_{33} égal à 190 pC/N et un coefficient de couplage électromécanique d'environ 0,38 [55]. Ceci a conduit à l'étude intensive d'oxydes similaires les années suivantes, et, en 1954, la démonstration d'un effet piézoélectrique exceptionnel dans le titano-zirconate de plomb ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$, PZT), a suscité une nouvelle révolution dans le domaine. En effet, ce matériau présente typiquement des coefficients piézoélectriques d_{33} compris entre 225 et 600 pC/N en fonction de sa composition exacte, et un coefficient de couplage électromécanique autour de 0,7 – 0,8 [55]. Pour arriver à de telles caractéristiques, la composition en Zr et Ti dans le PZT doit être précisément contrôlée, afin que le rapport Zr/(Zr+Ti) soit idéalement situé autour de 0,52 at%. Cette composition correspond en effet à la frontière de phase morphotropique du PZT, où les phases tétragonales et rhomboédriques coexistent dans le matériau, permettant de maximiser le coefficient d_{33}. De plus, il est possible de modifier drastiquement les propriétés piézoélectriques et mécaniques du PZT par l'introduction d'éléments dopants. Des dopants donneurs tels que Nb^{5+} ou Ta^{5+} donnent lieu à la formation d'un PZT plus « mou », comme le PZT-5. À l'inverse, des dopants accepteurs tels que Fe^{3+} ou Sc^{3+} donnent lieu à la formation d'un PZT plus « dur », comme le PZT-8 [55,57]. Bien que ces matériaux sont actuellement largement utilisés dans de nombreux dispositifs en raison de leurs propriétés piézoélectriques remarquables, la toxicité induite par la présence de plomb motive la recherche de matériaux alternatifs performants plus écoresponsables.

Pour cela, une stratégie consiste à conserver un matériau de structure pérovskite, tout en remplaçant le plomb par d'autres éléments non toxiques. Ainsi, outre le $BaTiO_3$, toute une gamme de matériaux a été développée, pouvant être constitués de baryum (Ba), de bismuth (Bi), de sodium (Na), ou de potassium (K). On peut par exemple citer les matériaux à base de $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ (BNT, d_{33} = 64 pC/N), de $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$ (BKT, d_{33} = 72 pC/N), ou de $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ (KNN, d_{33} = 80 - 160 pC/N), que l'on peut associer entre eux pour former des composés binaires ou ternaires, tels que le BNT-BT (d_{33} = 125 pC/N), le KNN-BT (d_{33} = 225 pC/N), ou encore le BNT-BKT-BT (d_{33} = 183 pC/N) [55,58,61]. En particulier, les matériaux basés sur le KNN constituent des candidats prometteurs en raison de la stabilité de leurs propriétés piézoélectriques sur de larges gammes de températures, et des nombreuses possibilités de substitution et d'addition par divers éléments chimiques [61].

Par ailleurs, une autre stratégie consiste à utiliser des phases Aurivillius, où des couches d'oxyde de bismuth $[Bi_2O_2]^{2+}$ sont intercalés entre des blocs de matériaux pérovskites de formule générale $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$. Ce type de structure permet d'atteindre un coefficient piézoélectrique d_{33} relativement modeste de 25 pC/N, mais peut s'avérer intéressant pour des applications hautes températures en raison des températures de Curie élevées typiquement atteintes. Enfin, les matériaux de structure tungstène-bronze de formule générale $A_xB_2O_6$ constituent une autre voie de recherche prometteuse, pouvant atteindre des coefficients piézoélectriques d_{33} de l'ordre de de 50 – 100 pC/N [56,58].

Cependant, il est important de noter que la grande majorité de ces céramiques piézoélectriques sans plomb contient des éléments critiques (Nb, Bi, Mg, Sc, …), au sens où ceux-ci peuvent être sujet à des risques d'approvisionnement en raison de leur rareté à l'état naturel ou de leur répartition géologique très inégale. De plus, les procédés d'extraction de certains de ces éléments peuvent engendrer une pollution locale importante [62].

	$BaTiO_3$	**PZT**	**BKT**	**KNN**	**KNN-BT**	**Phases auri-villius**	**Structures tungstène-bronze**
d_{33} (pC/N)	190	225 – 600	72	80	225	< 25	50 – 100
κ_{33}	0,38	0,7 – 0,8	0,45	0,36	0,36	/	/

Tableau 1.3 Coefficients piézoélectriques d_{33} et coefficients de couplage électromécanique κ_{33} de quelques céramiques piézoélectriques. La notation PXN-PT regroupe les matériaux de la famille du PMN-PT, PZN-PT, PSN-PT, *etc*. Données extraites de [55,56,58,61].

1.1.4.3 Les polymères piézoélectriques

Les polymères sont une classe de matériaux composés de macromolécules formées par la répétition d'un même motif moléculaire. Malgré leurs tailles, ces molécules peuvent toutefois s'organiser à grande échelle pour donner au matériau des propriétés cristallines ou semi-cristallines, le taux de cristallisation variant généralement fortement avec la température. Par ailleurs, les polymères cumulent généralement les avantages d'être bon marché et biocompatibles.

Bien que la plupart des polymères possèdent un effet piézoélectrique négligeable, il est possible de relever plusieurs exceptions notables. Tout d'abord, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) présente des caractéristiques intéressantes avec un coefficient d_{33} compris autour de 13 – 28 pC/N et un coefficient de couplage électromécanique κ_{33} de 0,27 [59]. Ce polymère possède typiquement un taux de cristallinité de 50 – 60 % à température ambiante, et présente la particularité d'avoir un coefficient piézoélectrique d_{33} négatif. Ceci signifie que pour une certaine déformation mécanique appliquée, les signes des potentiels électriques générés à ses faces sont inversés par rapport aux autres matériaux piézoélectriques où le coefficient d_{33} est positif [55]. De plus, en couplant le PVDF avec du trifluoroéthylène

(TrFE), et ainsi former un copolymère PVDF-TrFE, son coefficient d_{33} augmente jusqu'à 38 pC/N et κ_{33} jusqu'à 0,37 [59].

Par ailleurs, un effet piézoélectrique a été rapporté dans le parylène C (d_{33} = 2 pC/N, κ_{33} = 0,02), mais celui-ci reste trop faible pour avoir un intérêt applicatif. Des polymères amorphes peuvent de même présenter un effet piézoélectrique, si leur structure moléculaire permet la création d'un dipôle électrostatique, tel que les polyimides. En particulier, le PI (β-CN) APB/ODPA possède un coefficient d_{33} compris entre 5,6 et 16,5 pC/N, et un coefficient κ_{33} compris entre 0,05 et 0,15 [59].

Bien qu'ils soient non toxiques et bon marché, les polymères piézoélectriques sont bien moins efficaces que la plupart des céramiques ou des monocristaux piézoélectriques. Néanmoins, l'élaboration de matériaux composites combinant plusieurs phases polymères et céramiques est une solution envisageable afin d'atteindre des coefficients piézoélectriques significatifs tout en gardant une toxicité limitée, ce qui fait l'objet de nombreuses recherches à l'heure actuelle.

	PVDF	**PVDF-TrFE**	**Parylène C**	**PI (β-CN) APB/ODPA**
d_{33} **(pC/N)**	13 – 28	24 – 38	2	5,3 – 16,5
κ_{33}	0,27	0,37	0,02	0,05 – 0,15

Tableau 1.4 Coefficients piézoélectriques d_{33} et coefficients de couplage électromécanique κ_{33} de quelques polymères piézoélectriques. Données extraites de [59].

1.1.4.4 Les semi-conducteurs piézoélectriques

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des isolants et celle des métaux. En effet, selon la théorie des bandes d'énergie, ils présentent une bande interdite similaire à celle des matériaux isolants, mais qui est suffisamment petite pour que la probabilité que des électrons de la bande de valence rejoignent la bande de conduction soit non négligeable.

La majorité des semi-conducteurs piézoélectriques font partie des groupes III-V et II-VI, d'après la nomenclature du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. On retrouve ainsi des matériaux comme l'AlN, le GaN, l'InN, le ZnO, le ZnS, et le CdS. Ces matériaux possèdent une structure wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$), où chacun des deux types d'éléments forme un sous-réseau hexagonal compact interpénétrés. Cette structure permet par ailleurs l'apparition d'une polarisation spontanée dans le cristal, qui est alors polaire, donnant à ces matériaux des propriétés pyroélectriques. Néanmoins, ces semi-conducteurs ne présentent généralement par de propriétés ferroélectriques. Leurs coefficients piézoélectriques d_{33}sont typiquement compris entre 3 et 12 pC/N et leurs coefficients de couplage électromécanique peut varier entre 0,1 et 0,5 [63–65]. Parmi ces matériaux, on peut noter les propriétés piézoélectriques remarquables du ZnO par rapport à celles des autres semi-conducteurs, puisqu'il possède des coefficients d_{33} et κ_{33} de 12,3 pC/N et 0,47,

respectivement [65]. En comparaison, le GaN possède des coefficients d_{33} et κ_{33} plus faibles de 3,1 pC/N et 0,38, respectivement [63]. Le ZnO est en outre un matériau non toxique, biocompatible et composé d'éléments non critiques.

Par ailleurs, ces semi-conducteurs possèdent une bande interdite relativement large, typiquement supérieure à 2 eV (à l'exception du InN), ce qui leur confère des propriétés optoélectroniques particulièrement intéressantes. Ainsi, ces matériaux sont largement utilisés en micro- et nanotechnologies dans des dispositifs optoélectroniques tels que des lasers, des LEDs, ou des capteurs [66]. L'intérêt suscité pour ces matériaux a permis le développement et la maîtrise de nombreuses techniques de synthèses par voie physique (pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, …) ou chimique (CVD, croissance en phase liquide, …). Bien que ces matériaux semi-conducteurs présentent un effet piézoélectrique relativement modeste en comparaison de certains monocristaux ou céramiques, la maturité technologique des composants associés à ces matériaux en font des candidats de choix pour l'élaboration de dispositifs piézoélectriques, en particulier pour leur intégration dans des MEMS (*MicroElectroMechanical Systems*).

	AlN	**GaN**	**InN**	**ZnO**	**ZnS**	**CdS**
d_{33} **(pC/N)**	5,4	3,1	7,6	12,3	3,2	9,7
κ_{33}	0,22	0,38	0,31	0,47	0,14	0,26

Tableau 1.5 Coefficients piézoélectriques d_{33} et coefficients de couplage électromécanique κ_{33} de quelques semi-conducteurs piézoélectriques. Données extraites de [63–65].

1.1.4.5 Les matériaux nanostructurés

Les différents matériaux piézoélectriques mentionnés jusqu'à présent ont été considérés dans leur état « massif », au sens où ils possèdent une taille du même ordre de grandeur que le dispositif dans lequel ils sont intégrés. Néanmoins, il est aussi envisageable d'élaborer ces matériaux sous forme de nanostructures, où leur taille est significativement réduite (typiquement en-deçà de 1 µm) dans au moins une dimension spatiale. Cela donne alors naissance à une grande variété de morphologies, dont les plus courantes sont les couches minces (2D), les nanofils (1D), et les nanoparticules (0D). Un matériau nanostructuré présente généralement des propriétés optiques, électriques et mécaniques relativement distinctes de son équivalent « massif », en raison de l'augmentation drastique de son rapport surface/volume, mais aussi de divers effets quantiques [67,68]. Ces propriétés particulières sont mises à profit dans diverses applications en micro- et nanotechnologies, en particulier dans le développement de composants électroniques, photoniques, ou piézotroniques [67].

De même, les propriétés piézoélectriques de matériaux nanostructurés sont généralement fortement modifiées [68,69]. Ce changement est particulièrement marqué lorsque le matériau est élaboré sous forme de nanofils, c'est-à-dire sous forme d'objets à section quasi-cylindrique (*i.e.* prisme) dont le diamètre est typiquement de l'ordre de

quelques dizaines ou quelques centaines de nanomètres et la longueur de plusieurs micromètres. En effet, dans le cas d'oxydes ferroélectriques de structure pérovskite, une chute importante du coefficient piézoélectrique d_{33} est observée entre leur forme céramique et leur forme nanostructurée, passant par exemple de 190 à environ 16 – 45 pC/N pour le $BaTiO_3$, ou encore de 225 – 600 à 90 – 120 pC/N pour le PZT [69]. Cependant, les matériaux semi-conducteurs montrent à l'inverse une forte augmentation du coefficient piézoélectrique d_{33} entre leur forme « massive » et leur forme nanostructurée, passant par exemple de 12,3 à environ 14,3 – 26,7 pC/N pour le ZnO, ou encore de 3,1 à 10 - 15 pC/N pour le GaN [70,71].

Bien qu'une description phénoménologique expliquant l'origine physique de la modification des propriétés piézoélectriques apparaissant dans les matériaux nanostructurés n'a pas été clairement identifiée, plusieurs études ont pu mettre en évidence cet effet de taille par des calculs *ab initio* [72–76]. Ainsi, Agrawal et Espinosa ont par exemple mis en évidence par calculs DFT une forte augmentation du coefficient piézoélectrique e_{33} pour des nanofils de ZnO et de GaN de diamètres extrêmement faibles inférieurs à 2,4 nm [72]. Ceci est corrélé à un rôle prépondérant des surfaces latérales des nanofils qui, étant complètement relâchées, peuvent induire un changement significatif du moment dipolaire au sein du cristal, et de sa modification sous l'effet d'une déformation mécanique. Des résultats similaires ont été obtenus pour divers matériaux, où l'importance des effets de surface a pu être révélé [75,76]. Néanmoins, en raison de capacités de calculs limitées, ce type de simulations ne permet pas de considérer des nanostructures de tailles plus importante de plusieurs dizaines ou centaines de nanomètres typiquement rencontrées expérimentalement.

	$BaTiO_3$	**PZT**	**PMN-PT**	**GaN**	**ZnO**
d_{33} (pC/N)	16 – 45	90 – 120	373	10 - 15	14,3 – 26,7

Tableau 1.6 Coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques élaborés sous forme de nanofils. Données extraites de [69–71,77].

Ainsi, parmi l'ensemble des matériaux piézoélectriques, les nanofils de ZnO se distinguent en raison des nombreux avantages qu'ils combinent. Ceux-ci possèdent en effet des coefficients piézoélectriques intéressants, tout en étant un matériau non toxique, naturellement abondant, et pouvant être synthétisé facilement sous forme de nanofils. Pour ces raisons, de nombreuses équipes de recherche s'intéressent au développement de dispositifs piézoélectriques à partir de nanofils de ZnO. En particulier, le LMGP possédant une expertise importante sur la maitrise de sa synthèse et sur la compréhension de ses propriétés, c'est ce matériau qui est choisi dans le cadre de cette thèse pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques.

1.2 Les nanofils de ZnO

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO. Bien qu'il puisse être présent naturellement sous forme de zincite, le ZnO est généralement produit synthétiquement. Ce composé est largement utilisé dans de nombreuses applications. En particulier, plus de la moitié de la production mondiale de ZnO est utilisée dans l'industrie du caoutchouc et du pneumatique, où il est ajouté lors du procédé de vulcanisation. Le ZnO est également utilisé comme additif dans de nombreux matériaux comme les céramiques, le béton, les polymères plastiques, ou dans de nombreux produits cosmétiques, alimentaires, ou des peintures [78]. De plus, le ZnO est un semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante, le rendant particulièrement intéressant dans le domaine des nanotechnologies pour le développement de composants optoélectroniques dans la gamme du bleu à l'UV du spectre électromagnétique, ou comme oxyde conducteur transparent (TCO) [79]. Enfin, comme détaillé dans la section précédente, les propriétés piézoélectriques du ZnO, en particulier sous forme de nanofils, en font un candidat de choix pour son utilisation dans des dispositifs piézoélectriques.

Ainsi, en tant que matériau d'étude pour cette thèse, il convient dans cette partie de détailler les différentes propriétés structurales, semi-conductrices et électromécaniques des nanofils de ZnO, nécessaires à la compréhension des différents travaux présentés dans ce manuscrit.

1.2.1 Propriétés structurales

Dans les conditions normales de température et de pression, le ZnO cristallise typiquement selon une structure hexagonale de type wurtzite, bien qu'il puisse parfois adopter une structure blende de zinc ou rocksalt dans certaines conditions particulières de synthèse [43,79]. La structure wurtzite, non-centrosymétrique (groupe d'espace $P6_3mc$), est formée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés qui, dans le cas du ZnO, sont composés respectivement des éléments Zn et O, comme représenté dans la **Figure 1.3a**. Chaque atome de zinc est alors lié à quatre atomes voisins d'oxygène (et réciproquement) selon une coordination tétraédrique. Une telle structure peut être décrite de manière équivalente comme un empilement selon l'axe <0001>, noté également axe *c*, de couches monoatomiques composées alternativement d'éléments Zn et d'éléments O. Le paramètre de maille *c*, défini comme la longueur séparant deux atomes de même nature suivant l'axe *c*, est égal à 5,207 Å, alors que le paramètre de maille *a*, défini comme la longueur séparant deux atomes de même nature au sein d'une couche monoatomique de l'empilement, est égal à 3,250 Å [43]. Idéalement, la longueur de la liaison Zn-O est identique dans toutes les directions du cristal et est égale à une fraction $u = 3/8 = 0{,}375$ du paramètre de maille *c*, soit 1,953 Å. Néanmoins, il est possible de remarquer que pour une liaison parallèle à l'axe *c*, *u*

doit nécessairement vérifier la relation $u = \frac{1}{3}\frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4}$, ce qui donne u = 0,380 dans le cas présent. Ceci signifie que les liaisons Zn-O sont en réalité légèrement plus grandes dans la direction *c* que dans les autres directions du cristal, ce qui peut être expliqué par la nature partiellement ionique de la liaison Zn-O [43].

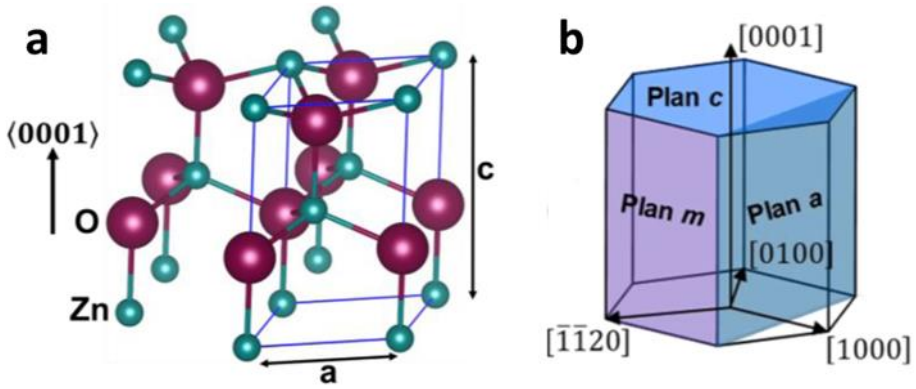

Figure 1.3 Représentations schématiques (a) de la structure cristalline de type wurtzite du ZnO, et (b) des facettes cristallines notables du ZnO. Adapté de [80].

En effet, la différence entre l'électronégativité des atomes de zinc et d'oxygène, de 1,65 et 3,44 selon l'échelle de Pauling, respectivement, conduit à la formation de liaisons Zn-O iono-covalentes, avec une valeur d'ionicité de 0,616 selon l'échelle de Philips [81]. Ainsi, la répartition des électrons partagés dans ces liaisons est déséquilibrée, ceux-ci étant partiellement délocalisés vers l'atome d'oxygène. Ce déséquilibre de charges entraîne alors une ionisation partielle des atomes au sein du cristal, le zinc étant assimilable à un cation chargé positivement, et l'oxygène étant assimilable à un anion chargé négativement.

La présence d'une structure wurtzite non-centrosymétrique, combinée à la présence de liaisons Zn-O de nature iono-covalentes, donne naissance à un moment dipolaire spontané au sein de la maille cristalline du ZnO, et, de manière corrélée, à une polarisation électrique spontanée dans l'ensemble du cristal. Cette polarisation spontanée, évaluée à -0,057 C/m² et dirigée suivant l'axe *c* du cristal [82], est à l'origine de la polarité au sein du ZnO et joue un rôle crucial à la fois dans ses propriétés piézoélectriques, mais aussi dans ses propriétés thermodynamiques [83–85]. En effet, en raison de cette polarité, les facettes cristallines formées des plans {0001} (ou plans *c*) sont chargées électriquement, définissant des surfaces polaires, alors que les facettes formées de plans perpendiculaires aux plans *c*, tels que les plans {10$\bar{1}$0} (ou plans *m*) et les plans {11$\bar{2}$0} (ou plans *a*, voir **Figure 1.3b**), sont électriquement neutres, définissant des surfaces non-polaires. Le caractère polaire ou non-polaire de ces facettes a des conséquences directes sur leurs énergies de surface et donc sur leurs stabilités thermodynamiques respectives. Ainsi, les surfaces *c* polaires sont typiquement plus instables ($\gamma_{c\text{-}Zn}$ = 2,25 J/m^2) que les surfaces *m* non polaires (γ_m = 1,12 J/m^2) [86]. Cette anisotropie dans les propriétés de surface du cristal de ZnO joue un rôle

prépondérant dans sa capacité à former des nanostructures à forts rapports de forme tels que les nanofils.

Par ailleurs, il est important de noter que dans une telle structure, la direction [0001], ou direction *c*, n'est pas équivalente à la direction à la direction [000$\bar{1}$], ou direction –*c*. En effet, les plans (0001) ou (000$\bar{1}$) ne présentent pas les mêmes charges de surface, ce qui implique des mécanismes de stabilisation et des propriétés physico-chimiques différentes [87]. Ainsi, par convention, un cristal de ZnO synthétisé suivant la direction [0001] est dit de polarité Zn, alors qu'un cristal de ZnO synthétisé suivant la direction [000$\bar{1}$] est dit de polarité O.

1.2.2 Propriétés semi-conductrices

1.2.2.1 Structure de bandes électroniques

Le ZnO est un matériau semi-conducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3,37 eV à température ambiante. Ses propriétés semi-conductrices peuvent être caractérisées plus précisément par la description de sa structure de bandes. Ces bandes électroniques représentent les valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons au sein d'un solide. Dans le cas du ZnO, le minimum global des bandes de conduction se situe au même point Γ (*i.e.* pour un vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{0}$) que le maximum global des bandes de valence, comme représenté dans le diagramme de bande de la **Figure 1.4a**, ce qui révèle la nature directe de la bande interdite. Bien que la coordination tétraédrique de la structure wurtzite entraîne une hybridation sp^3 des liaisons Zn-O, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont essentiellement formés par les orbitales 4s du Zn^{2+} et les orbitales 2p du O^{2-}, respectivement, en raison de leur nature iono-covalente [79].

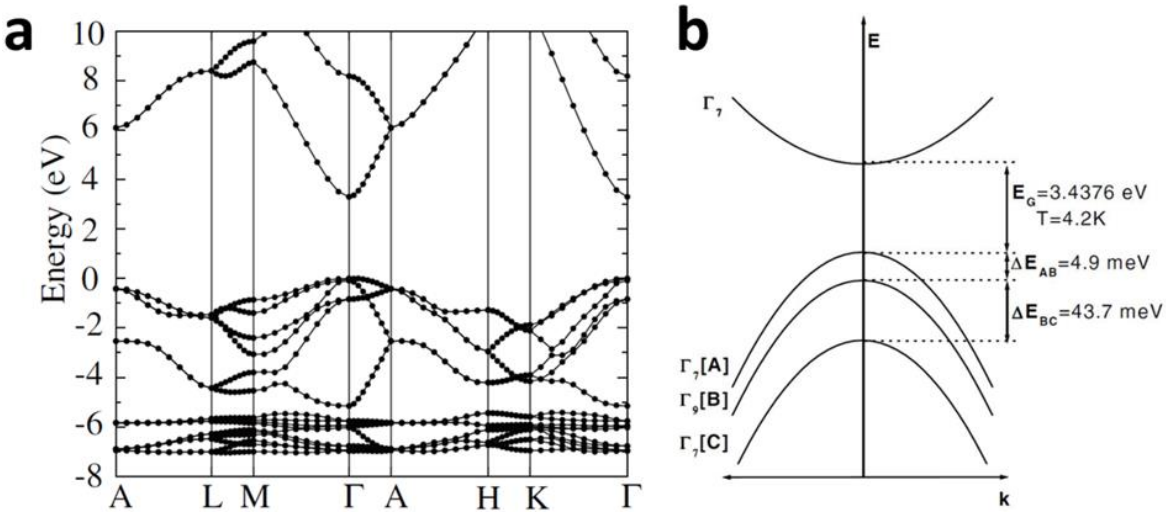

Figure 1.4 (a) Diagramme de bande théorique du ZnO calculé par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). (b) Représentation schématique du diagramme de bandes électroniques autour du point Γ. D'après (a) Janotti et Van de Walle [88], et (b) Meyer *et al.* [89].

Par ailleurs, en raison du couplage spin-orbite et de l'action du champ cristallin, le maximum de la bande de valence est composé de trois sous-bandes deux fois dégénérées, nommées A, B, et C, et respectivement de symétries Γ_7, Γ_9, et Γ_7, comme représenté dans la **Figure 1.4b**. Les bandes A et B sont relativement proches et séparées de 4,9 meV, alors que les bandes B et C sont séparées de 43,7 meV [79,89]. Par ailleurs, la courbure des bandes de conduction et de valence définit la masse effective des électrons m_e et des trous m_h, respectivement, qui peut varier en fonction de la direction du cristal considérée. Ainsi, m_e est quasiment isotrope dans le ZnO avec une valeur de $0{,}28m_0$ (avec m_0 la masse réelle de l'électron), alors que plusieurs valeurs de m_h existent en fonction de la sous-bande de valence considérée. m_h est toutefois identique et isotrope pour les bandes A et B, et égal à $0{,}59m_0$, alors que pour la bande C, m_h est égal à $0{,}31m_0$ suivant l'axe *c* du cristal, et $0{,}55m_0$ suivant une direction perpendiculaire à l'axe *c* du cristal de ZnO [79,89].

1.2.2.2 Défauts ponctuels

Un défaut cristallin caractérise toute interruption dans la périodicité d'une structure cristalline. Celui-ci peut être volumique (pore, inclusion), planaire (joint de grains, macle), linéaire (dislocation), ou ponctuel. En particulier, les défauts ponctuels peuvent modifier drastiquement les propriétés électriques et optiques d'un matériau semi-conducteur tel que le ZnO [88,90,91]. Leur description précise et la compréhension de leurs mécanismes de formation sont donc d'une importance centrale pour caractériser et contrôler les propriétés semi-conductrices des nanofils de ZnO. Il convient de distinguer les défauts ponctuels intrinsèques au cristal des défauts ponctuels extrinsèques formés par l'introduction d'impuretés.

Trois types de défauts ponctuels sont généralement rencontrés : i) les lacunes, formées par l'absence d'un atome dans le cristal (notées V_X), ii) les interstitiels formés par l'ajout d'un atome dans le cristal (notés X_i), et iii) les anti-sites ou substitutionnels, formés par la substitution d'un atome par un autre de nature différente dans le cristal (notés X_Y, avec X l'atome substituant et Y l'atome substitué). De plus, en fonction de la charge portée par le défaut, deux comportements électriques peuvent être distinguées. Si le défaut est chargé positivement, celui-ci est dit « donneur » (puisqu'il a « donné » un électron au cristal), et contribue à augmenter la conductivité du matériau en augmentant le nombre d'électrons libres dans le cristal ; le défaut agit comme un dopant de type *n*. Si le défaut est chargé négativement, celui-ci est dit « accepteur » (puisqu'il a « accepté » un électron du cristal), et contribue à augmenter la conductivité du matériau en augmentant le nombre de trous libres dans le cristal ; le défaut agit comme un dopant de type *p*. On comprend alors que, bien que les défauts ponctuels tendent généralement à augmenter la conductivité du matériau, les effets des défauts donneurs et accepteurs peuvent se compenser lorsqu'ils sont présents simultanément.

Les nanofils de ZnO présentent naturellement de nombreux défauts intrinsèques. Leurs natures exactes et leurs proportions relatives varient cependant fortement avec la technique

et les conditions de synthèse utilisées. Il est toutefois possible d'estimer la nature des défauts présents en calculant pour chacun son énergie de formation. En effet, plus un défaut possède une énergie de formation basse dans un système donné, et plus celui-ci est stable et sa probabilité de présence importante. Par ailleurs, cette énergie de formation varie avec la position du niveau de Fermi, et ce proportionnellement à la charge électrique portée par le défaut. Pour le ZnO, on distingue typiquement le cas d'une synthèse effectuée dans un environnement riche en zinc et le cas d'une synthèse effectuée dans un environnement riche en oxygène. Des calculs *ab initio* permettent alors de tracer le diagramme complet des énergies de formation de chaque défaut en fonction de la position du niveau de Fermi dans ces deux cas de figure, comme présenté dans la **Figure 1.5a,b** [92]. On remarque que dans un environnement riche en zinc, la formation de défauts donneurs V_O et Zn_i est énergétiquement favorable, de même que le défaut accepteur V_{Zn} pour un niveau de Fermi suffisamment élevé (matériau fortement dopé *n*). À l'inverse, dans un environnement riche en oxygène, les défauts accepteurs V_{Zn} et O_i deviennent énergétiquement favorables.

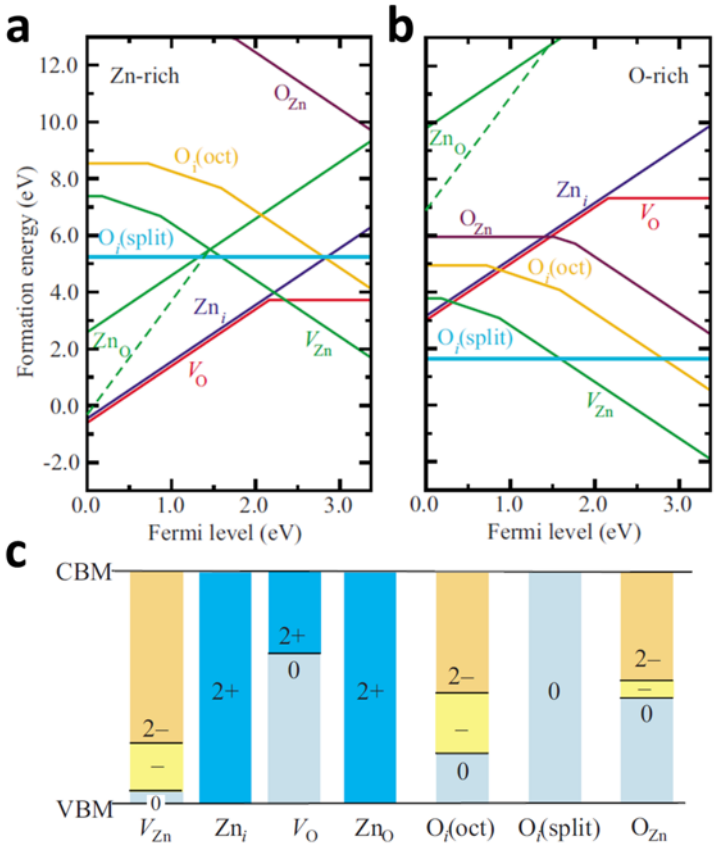

Figure 1.5 Énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans le ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi, (a) dans des conditions riches en zinc, et (b) dans des conditions riches en oxygène. (c) Transitions énergétiques associées à ces défauts ponctuels (CBM = minimum de la bande de conduction, VBM = maximum de la bande de valence). Résultats obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'après Janotti et Van de Walle [92].

Par ailleurs, en modifiant localement la structure du cristal, ces défauts modifient également localement sa structure de bandes électroniques par l'introduction de transitions énergétiques propres à l'intérieur de la bande interdite, comme illustré dans la **Figure 1.5c**. Lorsque qu'un défaut donneur (respectivement accepteur) présente des transitions énergétiques proches de la bande de conduction (respectivement de la bande de valence), celui-ci est dit « peu profond » et est susceptible d'être ionisé et donc électriquement actif à température ambiante. Dans le cas contraire, le défaut est alors dit « profond » et une activation thermique est typiquement requise pour le rendre électriquement actif. Un défaut doit donc à la fois présenter une faible énergie de formation et des transitions énergétiques peu profondes afin d'être spontanément actif électriquement dans le cristal.

Le ZnO est connu pour montrer naturellement une conductivité électrique de type *n* [88,90]. L'origine de ce dopage intrinsèque ne fait cependant pas l'objet d'un consensus dans la littérature. Plusieurs travaux expliquent ce phénomène par la présence de nombreux défauts donneurs intrinsèques tels que Zn_i et V_O [43,93,94]. Cependant, la présence de tels défauts n'est pas cohérente avec les résultats de calculs *ab initio* tels que ceux présentés **Figure 1.5** [92,95,96]. En effet, pour un cristal de ZnO fortement dopé *n* (avec typiquement $E_F > 2{,}5$ eV), les énergies de formation de Zn_i et V_O sont trop élevées pour que ces défauts puissent être thermodynamiquement stables, alors que la formation de défauts accepteurs V_{Zn} semble bien plus favorable. De plus, les défauts V_O présentent une transition énergétique profonde autour de 1 eV en-dessous du minimum de la bande de conduction, ce qui rend ces défauts électriquement inactifs à température ambiante. D'autres hypothèses ont alors été avancées afin d'expliquer l'origine du dopage *n* intrinsèque dans le ZnO, comme la création de défauts métastables, ou de complexes Zn_i-V_O [96].

Par ailleurs, plusieurs travaux ont mis en évidence le rôle prépondérant de défauts extrinsèques formées de manière non intentionnelle au cours de la synthèse du ZnO, notamment à travers l'incorporation d'hydrogène [90,95–98]. En effet, en raison de sa présence abondante dans la plupart des techniques de synthèse et sa capacité de diffusion rapide au sein du cristal, l'hydrogène peut s'incorporer massivement dans le ZnO. Des calculs *ab initio* ont montré qu'il forme préférentiellement des défauts donneurs peu profonds tels que H_i (où l'hydrogène est situé au milieu d'une liaison Zn-O en position interstitielle), H_O (où l'hydrogène est situé en position substitutionnelle d'un atome d'oxygène) ou des complexes V_{Zn}-*n*H, comme révélé dans la **Figure 1.6** [87,95,97–99]. Plusieurs preuves expérimentales ont par ailleurs pu confirmer ces résultats, notamment à l'aide de mesures spectroscopiques [100–103].

Ce dopage *n* intrinsèque et non contrôlé du ZnO est toutefois problématique car, si une forte conductivité électrique peut être recherchée pour certaines applications, il est généralement souhaitable d'être en capacité d'ajuster précisément les propriétés électriques du ZnO afin d'optimiser ses performances. Pour cela, une stratégie courante est d'ajouter intentionnellement d'autres impuretés dans le cristal de ZnO en quantité contrôlée, pour venir ainsi contrebalancer (par l'ajout d'un dopant de type *p*) ou au contraire amplifier (par l'ajout d'un dopant de type *n*) le dopage *n* dans le ZnO. Les dopants de type *n* incluent les

éléments du groupe IIIB tels que Al, Ga ou In, se substituant aux atomes de zinc, et les éléments du groupe VIIB des halogènes tels que F, Cl, Br et I, se substituant aux atomes d'oxygène. Les dopants de type *p* incluent les éléments du groupe IA tels que Li, Na, ou K, les éléments du groupe IB tels que Cu, Ag ou Au, ou des éléments du groupe VB tels que N, P, As, ou Sb [88,90,91]. Cependant, le dopage de type *p* n'est actuellement pas réalisable de manière stable et reproductible dans le ZnO, et constitue une limitation majeure pour son utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. En effet, les défauts accepteurs ne sont généralement pas stables lorsqu'ils deviennent majoritaires dans le ZnO, car d'autres défauts donneurs compensant sont créés de manière importante lorsque le niveau de Fermi se rapproche du maximum de la bande de valence. Ces défauts sont de plus faiblement actifs électriquement en raison de transitions énergétiques profondes [91,104].

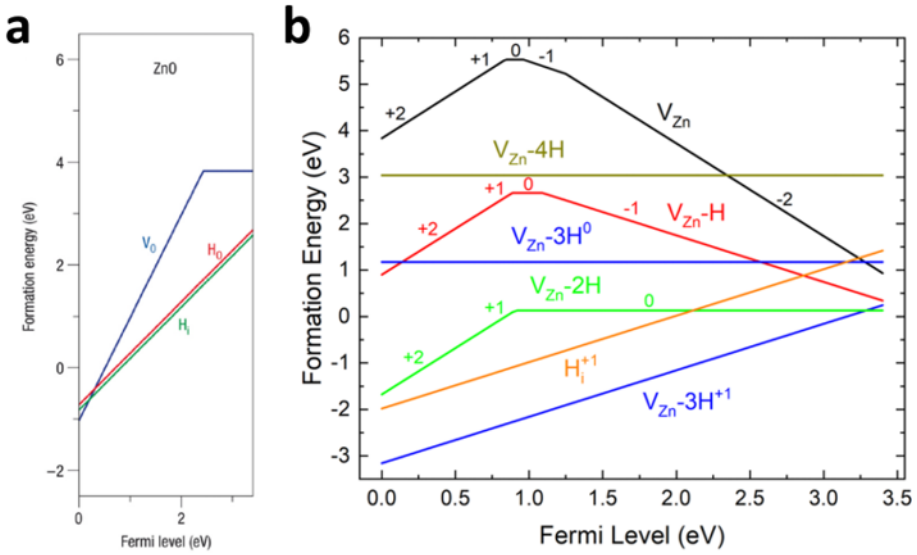

Figure 1.6 Énergies de formation des défauts liés à l'hydrogène dans le ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi. Énergies de formation (a) des défauts H_O en conditions pauvres en oxygène, et (b) des défauts H_i et de type V_{Zn}-*n*H. Résultats obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'après (a) Janotti et Van de Walle [99] et (b) Villafuerte et *al.* [98].

1.2.2.3 Propriétés électriques

En fonction de la nature et de la quantité de défauts qu'il contient, les propriétés électriques du ZnO peuvent varier drastiquement. Suivant la technique de synthèse employée, la densité d'électrons libres intrinsèques *n* varie typiquement entre 10^{16} et 10^{19} cm^{-3}, ce qui correspond à des résistivités ρ de l'ordre de 10^{-3} à 10^{1} Ω.cm [93,97,98,105]. La mobilité des électrons μ_e peut alors être déduite par la relation $\mu_e = \rho/ne$, avec e la charge élémentaire égale à $1{,}6 \times 10^{-19}$ C, et est estimée autour de 50 – 200 cm².V^{-1}.s^{-1} [93,105].

Par l'ajout de dopants extrinsèques de type *n*, il est cependant possible d'augmenter significativement la densité d'électrons libres jusqu'à 10^{21} cm^{-3} et de réduire la résistivité jusqu'à 10^{-4} Ω.cm [106]. Dans ces conditions, la densité d'électrons libres dépasse largement la concentration effective critique n_c de $4{,}2 \times 10^{18}$ cm^{-3} caractérisant la transition de Mott

séparant les comportements électriques isolant et métallique. Ainsi, pour de tels niveaux de dopage, le niveau de Fermi dépasse le minimum de la bande de conduction et le ZnO adopte un comportement métallique. La forte conductivité associée à ce ZnO fortement dopé *n* est typiquement mise à profit dans des applications nécessitant l'utilisation d'oxydes transparents conducteurs (TCO).

De manière analogue, il est possible d'augmenter la résistivité du ZnO en introduisant des dopants extrinsèques de type *p*, venant compenser l'effet des dopants intrinsèques de type *n*. Cependant, ce type de dopage est actuellement très difficile à mettre en œuvre pour les raisons évoquées précédemment. Cette limitation constitue un véritable verrou technologique dans le cadre du développement de dispositifs optoélectroniques tels que les LEDs, où l'élaboration d'homojonctions *p*-ZnO/*n*-ZnO est hautement désirable. Ainsi, de nombreux travaux se sont intéressés à la question, et ont tout de même montré la possibilité d'obtenir une conductivité de type *p* modérée dans le ZnO, avec typiquement une densité de trous libres de l'ordre de 10^{16} à 10^{18} cm^{-3}, et une mobilité des trous μ_h comprise entre 1 et 20 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [104]. Ces travaux restent toutefois largement débattus, le dopage de type *p* étant instable dans le temps et non reproductible à ce jour. De tels niveaux de dopage restent donc insuffisants pour l'utilisation du ZnO comme matériau de type *p* dans une vaste majorité de dispositifs, et une stratégie de dopage *p* fiable et efficace reste à mettre au point. Le dopage de type *p* peut néanmoins être mis à profit dans le cas où un cristal de ZnO hautement résistif est recherché, comme pour les dispositifs piézoélectriques [38]. En effet, dans ce cas, le dopage *p* modéré dans le ZnO vient simplement compenser le dopage *n* intrinsèque (avec idéalement $n \approx p$), minimisant la densité de charges libres dans le cristal. L'importance de l'utilisation de nanofils de ZnO hautement résistifs dans les nanogénérateurs piézoélectriques sera développé dans la **Section 1.3.3.2**.

1.2.3 Propriétés mécaniques et piézoélectriques

1.2.3.1 Propriétés macroscopiques

En raison de l'anisotropie de la structure wurtzite du ZnO, celui-ci présente des propriétés mécaniques et piézoélectriques différentes suivant l'axe polaire *c* et les directions non polaires *a* ou *m*. Pour décrire ces propriétés, il est possible de reprendre le formalisme détaillé dans la **Section 1.1.3** en considérant le tenseur des rigidités *c*, le tenseur des constantes piézoélectriques *e*, et le tenseur des permittivités absolues ε, tels que définis dans les équations **(1.3)** et **(1.4)**. En effet, la valeur des coefficients composants ces tenseurs sont propres à chaque matériau et permettent de caractériser avec précision la déformation mécanique et la réponse piézoélectrique dans chaque direction du cristal pour une contrainte mécanique donnée. Ils sont typiquement décrits à l'aide de la notation de Voigt et, en raison de la symétrie de la structure wurtzite, les tenseurs *c*, *e*, et ε s'expriment selon seulement 5, 3 et 2 coefficients indépendants, respectivement, sous les formes [54] :

$$c = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (c_{11} - c_{12})/2 \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

$$e = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

Les valeurs généralement admises pour chacun de ces coefficients sont listées dans le tableau suivant :

***c* (GPa)**	***e* (C/m²)**	**ε (C².N⁻¹.m⁻²)**	**κ**
c_{11} = 209,7	e_{33} = 1,22	ε_{11} = 7,77 ε_0	κ_{33} = 0,30
c_{33} = 210,9	e_{31} = -0,51	ε_{33} = 8,91 ε_0	κ_{31} = 0,13
c_{12} = 121,1	e_{15} = -0,45	/	κ_{15} = 0,26
c_{13} = 105,1	/	/	/
c_{44} = 42,5	/	/	/

Tableau 1.7 Constantes élastiques, piézoélectriques, et diélectriques du ZnO [54,107]. ε_0 représente la permittivité du vide, égale à 8,85 × 10^{-12} $C^2.N^{-1}.m^{-2}$. Les coefficients de couplage électromécanique κ ont de plus été calculés à partir de l'équation (**1.12**).

Par convention, la direction 3 correspond à l'axe polaire *c* du ZnO, alors que les directions 1 et 2 correspondent à deux axes non polaires inclus dans les plans *c*. On peut remarquer que les propriétés mécaniques et piézoélectriques peuvent être définies de manière équivalente par le tenseur des compliances *s*, et les tenseurs des constantes piézoélectriques *d*, *g*, et *h*, tels que définis dans la **Section 1.1.3**. En particulier, on peut noter la relation $d = s^E e$ liant les tenseurs *d* et *e*. Dans le cas du ZnO, le tenseur *s* s'exprime alors de manière analogue au tenseur *c* (avec 5 coefficients indépendants), et les tenseurs *d*, *g*, et *h* s'expriment de manière analogue au tenseur *e* (avec 3 coefficients indépendants). Par ailleurs, la valeur de e_{33} de 1,22 C/m^2 implique qu'une déformation dans cette direction de 4,7 % permet de créer une polarisation électrique du même ordre de grandeur que la polarisation spontanée estimée à -0,057 C/m^2 (*cf* équation (**1.4**)). De plus, à partir du tenseur des rigidités, il est possible de déduire le coefficient de poisson ν et le module d'Young *Y* suivant l'axe *c* selon les relations :

$$\nu = \frac{c_{13}}{c_{11} + c_{12}} = 0{,}318 \quad (1.16)$$

$$Y = c_{33} - \frac{2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12}} = c_{33} - 2\nu c_{13} = 144 \text{ GPa} \tag{1.17}$$

Les coefficients piézoélectriques e_{33}, e_{31}, et e_{15} traduisent l'existence de trois modes d'excitations possibles, avec respectivement les modes d'excitation longitudinale, transverse, et de cisaillement, comme illustré dans la **Figure 1.7**. Ainsi, e_{33} et e_{31} rendent compte de la polarisation induite suivant l'axe *c* par une déformation appliquée suivant le même axe, et suivant un axe perpendiculaire non polaire, respectivement. e_{15} rend compte quant à lui de la polarisation induite suivant un axe non polaire par un cisaillement appliqué autour de l'axe *c*. On peut constater que les coefficients de couplage électromécanique κ rapportés dans le **Tableau 1.7** sont plus élevés pour les modes d'excitation longitudinal et de cisaillement. Cependant, il est généralement plus facile en pratique de fournir une énergie de déformation en compression plutôt qu'en cisaillement, et c'est pourquoi le mode longitudinal est typiquement choisi pour être exploité dans des dispositifs piézoélectriques.

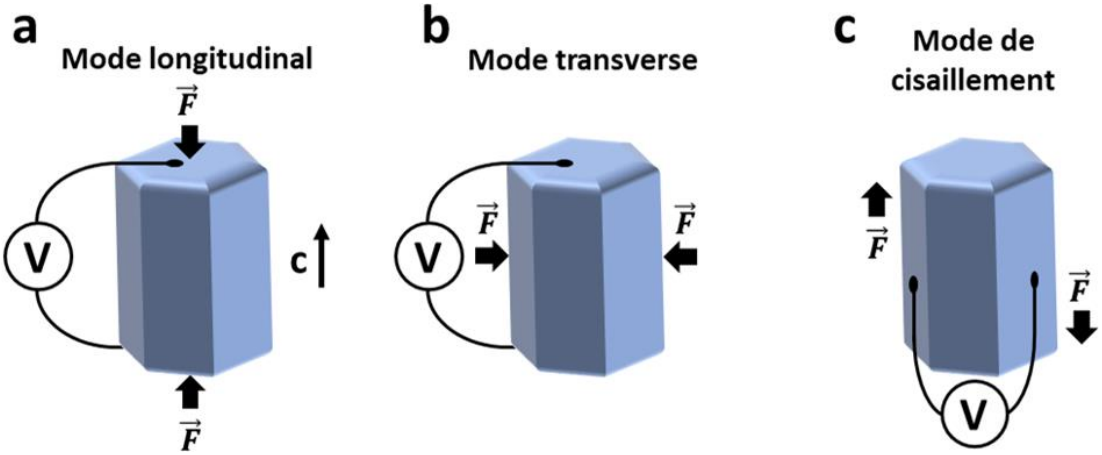

Figure 1.7 Représentation schématique des trois modes d'excitation piézoélectriques dans le ZnO : (a) le mode longitudinal (33), (b) le mode transverse (31), et (c) le mode de cisaillement (15).

1.2.3.2 Effets de la nanostructuration

La réduction des dimensions du cristal de ZnO peut drastiquement changer ses propriétés mécaniques et piézoélectriques. Plusieurs travaux ont notamment montré une augmentation significative du module d'Young suivant l'axe *c* lors de la diminution du diamètre des nanofils de ZnO [108–111]. En particulier, Agrawal *et al*. ont étudié son évolution sur une large gamme de diamètres allant de 5 à 400 nm en combinant des mesures expérimentales avec des calculs *ab initio*, comme illustré dans la **Figure 1.8a** [109]. Si le module d'Young reste relativement constant autour de sa valeur macroscopique de 140 GPa pour des diamètres de nanofils supérieurs à 100 nm, il augmente fortement en-deçà de 100 nm, pour atteindre une valeur proche de 200 GPa pour des nanofils de 5 nm de diamètre. Cette évolution est typiquement expliquée par une reconstruction des surfaces du nanofil, les rendant plus rigides que le cœur. Ainsi, en diminuant le diamètre du nanofil,

l'augmentation du rapport surface/volume entraîne une augmentation de son module d'Young moyen.

Par ailleurs, comme mentionné dans la **Section 1.1.4.5**, l'élaboration d'un matériau piézoélectrique sous forme de nanostructures, et particulièrement sous forme de nanofils, conduit de même à une augmentation de ses coefficients piézoélectriques, comme mis en évidence par divers calculs *ab initio* [72–76]. Cependant, dans le cas du ZnO, cet effet devient significatif pour des diamètres de nanofils extrêmement faibles inférieurs à 5 nm, comme illustré dans la **Figure 1.8b**, qui ne sont typiquement pas atteignables expérimentalement. Selon l'étude de Hoang *et al.*, e_{33} augmente exponentiellement avec la diminution du diamètre pour atteindre une valeur proche de 8 C/m^2 pour un nanofil de 0,6 nm de diamètre [75].

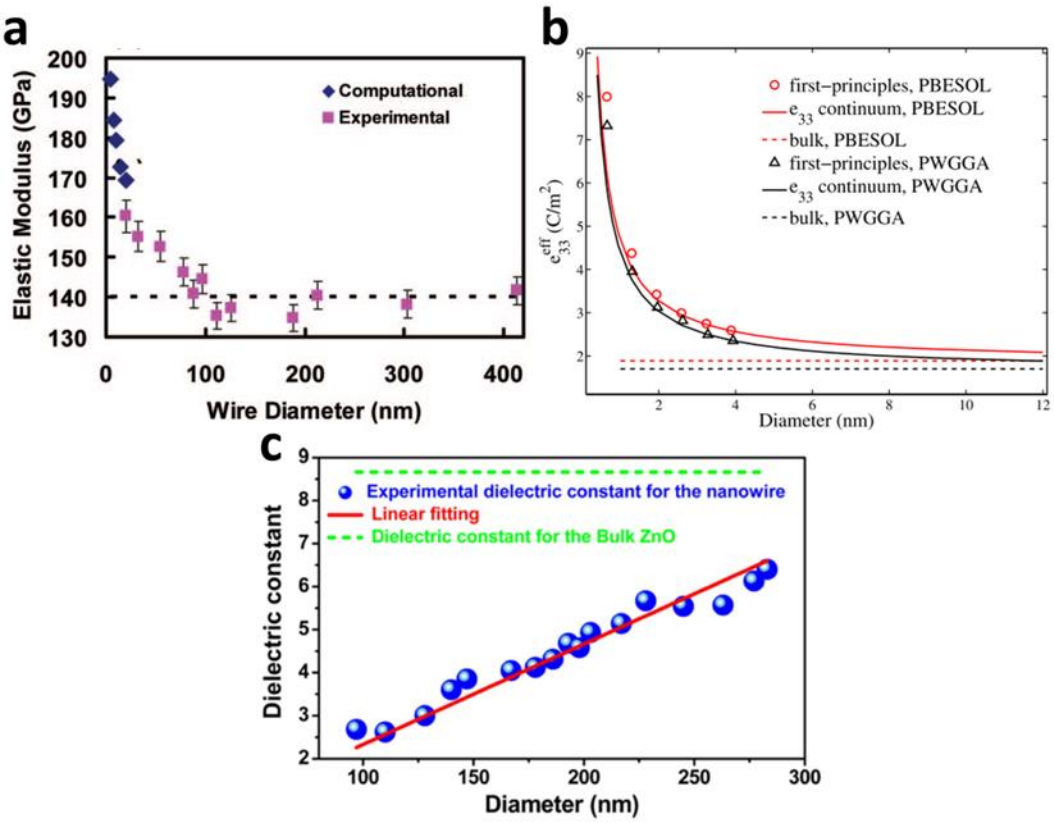

Figure 1.8 Évolutions (a) du module d'Young suivant l'axe *c*, (b) du coefficient piézoélectrique e_{33}, et (c) de la permittivité relative $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$ avec le diamètre des nanofils de ZnO. D'après (a) Agrawal *et al.* [109], (b) Hoang *et al.* [75], et (c) Yang *et al.* [112].

Enfin, les constantes de permittivité du ZnO varient également fortement avec le diamètre du nanofil, comme montré par la **Figure 1.8c**. Cet effet a été révélé dans l'étude de Yang *et al.*, où la constante de permittivité ε_{33} a été mesurée par microscopie à conductance sur des nanofils de diamètres variant entre 85 et 285 nm [112]. Ces mesures ont montré une augmentation linéaire de ε_{33} avec le diamètre des nanofils, passant de 2,7 à 6,4 ε_0 dans la gamme de diamètres étudiée, ce qui est bien plus faible que la valeur de permittivité

macroscopique de 8,9 ε_0. Pour expliquer cela, un changement des propriétés de la surface des nanofils est une fois de plus invoquée, où la forte diminution de ε_{33} serait liée à la présence d'une région de faible permittivité à la surface des nanofils.

Ainsi, en mettant en relation ces tendances avec l'expression du coefficient de couplage électromécanique κ_{33} décrite par l'équation **(1.12)**, on peut remarquer qu'une augmentation du module d'Young est défavorable à la récupération de l'énergie électrique par effet piézoélectrique, alors que l'augmentation de e_{33} et la diminution de ε_{33} agissent au contraire favorablement sur le taux d'énergie électrique récupéré. Les bonnes performances piézoélectriques des nanofils de ZnO mises en évidence expérimentalement montrent cependant que la réduction de leur diamètre a globalement un effet positif, ce qui permet de considérer ce type de nanostructure pour le développement de dispositifs piézoélectriques performants.

1.3 Les générateurs piézoélectriques à base de ZnO

Le développement de générateurs piézoélectriques permettant l'alimentation de systèmes électroniques portatifs a connu un essor important dans les années 1960 et 1970 à la suite de la popularisation des oxydes ferroélectriques hautement performants, comme le montre la publication d'un certain nombre de brevets sur le sujet durant cette période [113–116]. À l'heure actuelle, la recherche de dispositifs plus compacts, compatibles avec les contraintes associées à la mise en place de réseaux de capteurs sans fils, a conduit à l'élaboration de dispositifs aux architectures variées, et dont le volume de matériau piézoélectrique utilisé est souvent très réduit. Ainsi, on distingue généralement les microgénérateurs piézoélectriques, utilisant des couches minces piézoélectriques, et les nanogénérateurs piézoélectriques, utilisant des matériaux piézoélectriques nanostructurés.

1.3.1 Les microgénérateurs piézoélectriques

Les microgénérateurs piézoélectriques ont été principalement développés dans le contexte des technologies MEMS, visant à intégrer des systèmes électromécaniques variés dans des dispositifs microélectroniques compacts. Ce type de générateur a fait l'objet de nombreuses études à partir du début des années 2000, et reste à l'heure actuelle un sujet de recherche actif [28,34,61,117–119].

Ces microgénérateurs présentent généralement une architecture de type « *cantilever* », où une extrémité fixe est encastrée au substrat, et une extrémité libre est capable de vibrer mécaniquement, comme représenté dans la **Figure 1.9**. On distingue en outre les structures bimorphes, où deux couches piézoélectriques sont intercalées entre trois électrodes métalliques et intégrées en parallèle au circuit électrique externe (**Figure 1.9a**), et les structures unimorphes, où une simple couche piézoélectrique est connectée à deux électrodes métalliques (**Figure 1.9b**). Cependant, en raison de procédés de fabrications plus simples, les structures unimorphes sont souvent privilégiées [34].

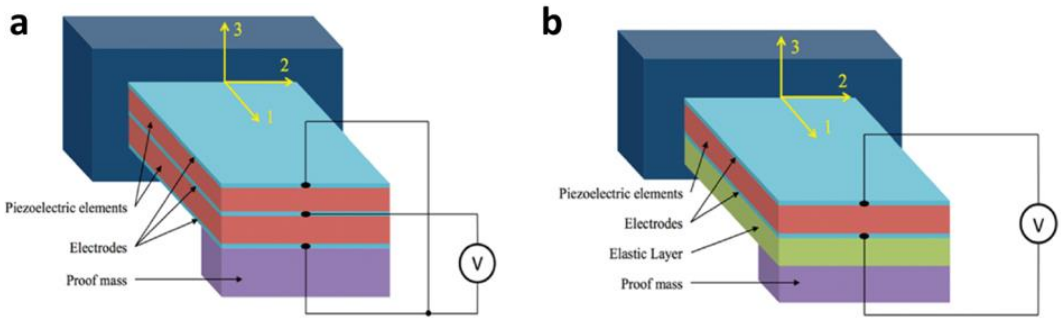

Figure 1.9 Structures basiques de microgénérateurs piézoélectriques. (a) Structure bimorphe, et (b) structure unimorphe. D'après Priya *et al.* [34].

Par ailleurs, on peut remarquer la présence d'une masse sismique à l'extrémité libre du microgénérateur, qui est typiquement ajoutée afin d'ajuster sa fréquence de résonance. En effet, la valeur de la fréquence de résonance est critique pour atteindre une puissance électrique de sortie maximale, et doit pour cela correspondre idéalement à la fréquence d'excitation appliquée au dispositif. Ainsi, des fréquences de résonance inférieures à 200 Hz sont généralement visées, ce qui coïncide avec les fréquences de vibrations mécaniques de la plupart des sources ambiantes rencontrées [120]. De plus, en raison du caractère chaotique que peuvent présenter certaines sources de vibrations, il est intéressant que le microgénérateur possède une bande passante relativement large, et soit ainsi capable de convertir efficacement une vibration mécanique en signal électrique pour une large gamme de fréquences autour de sa fréquence de résonnance.

En raison de l'architecture de type « *cantilever* » de ces microgénérateurs, ceux-ci sont déformés par flexion mécanique, ce qui induit un mode d'excitation piézoélectrique transverse (selon e_{31}). Cependant, ce mode d'excitation n'est souvent pas le plus efficace, et l'utilisation du mode longitudinal (selon e_{33}) serait, à l'instar du ZnO, plus intéressante. Pour cela, une stratégie consiste à placer les électrodes métalliques sur la même face de la couche piézoélectrique (en configuration « *top-top* ») en remplacement de la configuration « *top-bottom* » habituellement utilisée, tout en orientant l'axe piézoélectrique principal de la couche active parallèlement à celle-ci [34]. Ces deux configurations sont illustrées dans la **Figure 1.10**. On peut noter l'intérêt particulier du mode piézoélectrique longitudinal lors de l'utilisation de PZT, puisqu'il permet l'apparition d'une tension électrique jusqu'à 20 fois supérieures que pour le mode transverse avec des dimensions identiques [121].

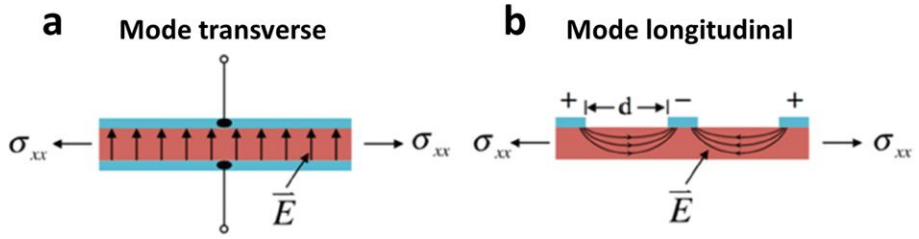

Figure 1.10 Représentation schématique des deux configurations possibles dans les microgénérateurs piézoélectriques (ici dans le cas d'une structure unimorphe), permettant l'excitation des modes piézoélectriques (a) transversal, et (b) longitudinal. Adapté de Priya *et al*. [34].

En effet, en raison de ses coefficients piézoélectriques très élevés, le PZT est un matériau largement utilisé dans les microgénérateurs piézoélectriques, où des densités de puissance surfaciques P_S de l'ordre de 10 – 100 µW/cm^2 sont typiquement obtenues [34,118,119]. Cependant, comme évoqué précédemment, ces puissances varient grandement en fonction de la fréquence d'excitation appliquée, et il est délicat de comparer des dispositifs testés sous des fréquences trop éloignées. De même, la puissance obtenue est directement dépendante de l'amplitude de la vibration mécanique incidente (*i.e.* l'accélération appliquée), ce qui complique encore la comparaison de dispositifs caractérisés sous des conditions

expérimentales différentes. Pour ces raisons, il est utile de définir une grandeur prenant en compte la fréquence ω_{exc} et l'accélération a de la vibration mécanique incidente. En faisant le constat qu'il convient de privilégier des dispositifs efficaces sous des fréquences et des amplitudes faibles afin d'être compatibles avec les sources de vibrations ambiantes, Priya *et al.* proposent d'utiliser la densité de puissance surfacique normalisée, définie comme le rapport $P_S/\omega_{exc}a^2$, et exprimée en W/(m^2.Hz.g^2). On peut de même définir son équivalent volumique $P_V/\omega_{exc}a^2$ exprimée en W/(m^3.Hz.g^2), avec P_V la densité de puissance volumique [34].

De cette manière, il est possible de mettre en relation des dispositifs issus de diverses études. Ainsi, la **Figure 1.11** synthétise les densités de puissance surfaciques et volumiques d'une sélection de microgénérateurs récemment reportés dans la littérature à base de PZT, mais aussi d'AlN ou de KNN (chaque point de donnée correspond à une étude dont la référence peut être retrouvée dans Priya *et al.* [34]). Ainsi, leurs performances varient globalement entre 10^{-3} et 10^{-2} µW/(mm^2.Hz.g^2) (**Figure 1.11a**) ou entre 10^{-3} et 10^{-1} µW/(mm^3.Hz.g^2) (**Figure 1.11b**). Bien que les meilleurs dispositifs sont obtenus par l'utilisation de couches minces de PZT, des matériaux non toxiques comme l'AlN montrent également des résultats prometteurs. En particulier, Elfrink *et al.* ont obtenu une densité de puissance volumique normalisée de 0,19 µW/(mm^3.Hz.g^2) avec ce matériau [122], ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs de l'état de l'art du PZT. Par ailleurs, plusieurs études ont rapporté la fabrication de microgénérateurs piézoélectriques à base de couches minces de ZnO [123–125]. Ceux-ci montrent cependant des performances limitées avec des densités de puissance volumiques normalisées inférieures 10^{-3} µW/(mm^3.Hz.g^2) et des puissances générées de l'ordre du microwatt.

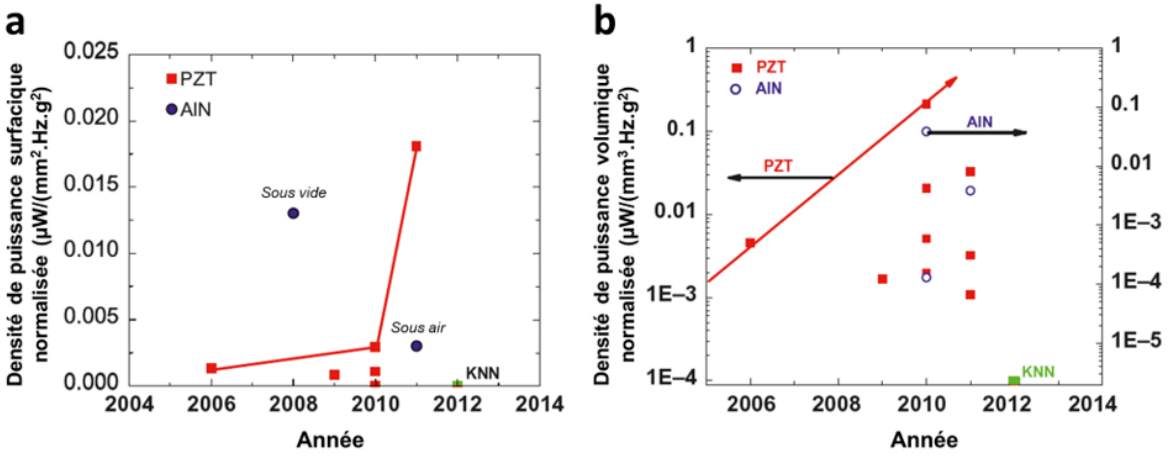

Figure 1.11 Densités de puissance (a) surfaciques et (b) volumiques normalisées de microgénérateurs piézoélectriques reportés récemment dans la littérature. Adapté de Priya *et al.* [34].

Finalement, bien que l'on puisse constater une forte progression des performances des microgénérateurs piézoélectriques durant ces dernières années, ceux-ci restent globalement trop faibles pour alimenter correctement un nœud d'un réseau de capteurs sans fil, où l'on

estime qu'une densité de puissance volumique normalisée autour de 1 - 10 μW/(mm^3.Hz.g^2) est typiquement nécessaire [34]. Néanmoins, ce type d'architecture est prometteuse et de nombreuses voies d'optimisation existent (*cf* état de l'art détaillé [34,118,119]).

1.3.2 Les nanogénérateurs piézoélectriques

Bien qu'ils possèdent des dimensions du même ordre de grandeur (≈ mm² – cm²), les nanogénérateurs piézoélectriques se distinguent des microgénérateurs piézoélectriques par l'utilisation d'un matériau nanostructuré en leur sein. Cette spécificité est motivée par les propriétés piézoélectriques particulièrement intéressantes que montrent naturellement les matériaux nanostructurés, en particulier sous forme de nanofils, comme discuté dans la **Section 1.1.4.5**. Cependant, pour être intégrés efficacement, ces nanofils nécessitent la conception et le développement d'architectures dédiées. Si les premiers démonstrateurs n'étaient constitués que d'un seul nanofil sollicité en flexion, les nanogénérateurs actuels sont typiquement constitués d'un ensemble important de nanofils, pouvant être intégrés latéralement ou verticalement dans le dispositif final [36,38–41,126–128].

1.3.2.1 Premiers démonstrateurs

La première démonstration de l'utilisation de nanofils en tant que nanogénérateur piézoélectrique a été réalisée en 2006 par Wang et Song [129]. Pour cela, un réseau de nanofils de ZnO synthétisés perpendiculairement au substrat a été scanné en mode contact avec une pointe AFM recouverte de platine. Ainsi, la pointe AFM vient déformer un à un les nanofils par flexion, et un courant électrique est généré selon le mécanisme décrit dans la **Figure 1.12**. La présence de platine sur la pointe AFM permet l'apparition d'une barrière Schottky lorsqu'elle est en contact avec le nanofil de ZnO, comme représenté dans le diagramme de bandes de la **Figure 1.12a**. Lorsque la pointe met en flexion le nanofil piézoélectrique, un champ de potentiel asymétrique apparaît, modifiant le profil de la bande de conduction. De plus, le potentiel localement positif au niveau de la zone de contact de la pointe entraîne une migration d'électrons depuis la masse vers la pointe (**Figure 1.12b**). Lorsque la pointe atteint le centre du nanofil, le potentiel au niveau de la zone de contact devient nul et les électrons accumulés dans la pointe retournent vers la masse (**Figure 1.12c**). Enfin, lorsque la pointe atteint la zone du nanofil en compression, le potentiel au niveau de la zone de contact devient positif, permettant une élévation du profil de la bande de conduction et le passage d'électrons libres présents dans le nanofil vers le circuit externe (**Figure 1.12d**) [126].

En utilisant ce principe, des puissances de l'ordre de 0,5 – 5 pW et des tensions de 10 – 45 mV peuvent être générées à partir d'un seul nanofil de ZnO [129,130]. Plusieurs études ont par la suite repris la stratégie développée par ces travaux en testant d'autres matériaux piézoélectriques. Ainsi, des nanogénérateurs piézoélectriques similaires ont été rapportés à partir de nanofils de matériaux III-V tels que l'AlN, le GaN, l'AlGaN et l'InN [131–134], de

matériaux II-VI comme le CdS [135] ou d'oxydes ferroélectriques comme le PZT [136]. En particulier, les nanofils d'InN présentent une réponse piézoélectrique impressionnante avec une tension générée pouvant aller jusqu'à 1 V [132]. Par ailleurs, d'autres travaux font état de nanogénérateurs piézoélectriques à nanofil unique où celui-ci est intégré horizontalement sur le substrat entre deux électrodes métalliques, et où la déformation est appliquée à travers l'étirement du substrat [137–140]. Ceci a pu être réalisé avec divers matériaux tels que le ZnO [137], le $BaTiO_3$ [138], le PZT [139], ou le PVDF [140], donnant typiquement lieu à des tensions autour de 20 – 50 mV, et jusqu'à 120 mV pour le PZT.

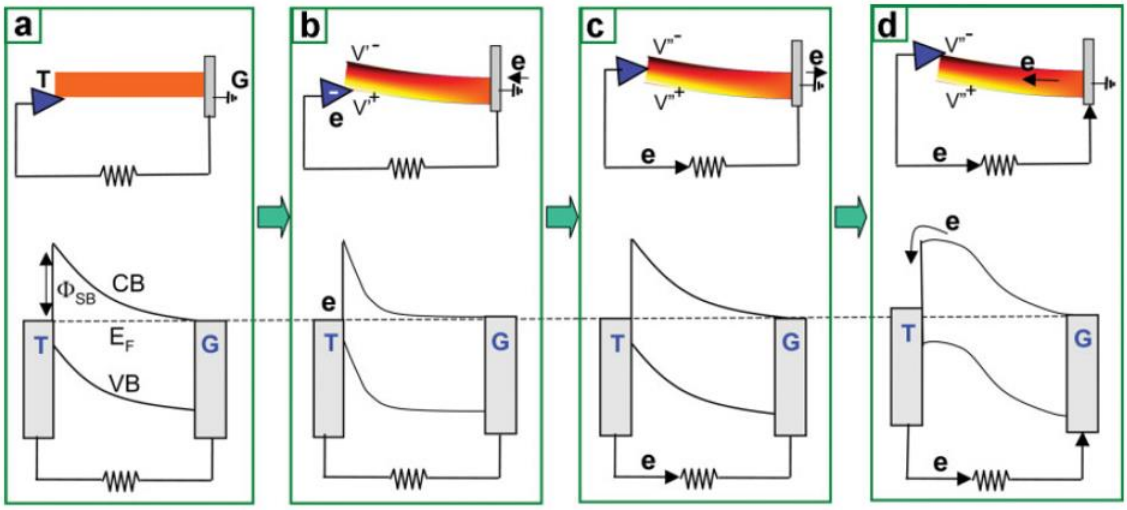

Figure 1.12 Représentation schématique du mécanisme de génération d'un courant électrique à partir de la flexion d'un nanofil piézoélectrique par une pointe AFM. (a) Le nanofil est au repos, (b) la pointe déforme le nanofil et est en contact avec la zone en tension (potentiel positif), (c) la pointe se déplace jusqu'au centre du nanofil (potentiel nul), et (d) la pointe arrive à l'autre extrémité du nanofil en compression (potentiel négatif). D'après Z.L. Wang [126].

1.3.2.2 Nanogénérateurs intégrés latéralement

L'utilisation de nanogénérateurs piézoélectriques devient particulièrement intéressante lorsque ceux-ci contiennent un grand nombre de nanofils pouvant être excités simultanément sous l'effet d'une simple vibration mécanique. De nombreux nanogénérateurs de ce type ont ainsi pu être élaborés durant ces 15 dernières années, que l'on peut globalement regrouper en deux familles, suivant si le réseau de nanofils est intégré latéralement ou verticalement par rapport au substrat dans le dispositif final. On parle alors de LING (pour *laterally integrated nanogenerator* en anglais) et de VING (pour *vertically integrated nanogenerator* en anglais), respectivement.

Les nanogénérateurs intégrés latéralement comprennent des réseaux de nanofils dont l'axe principal est parallèle au substrat et qui sont idéalement alignés entre eux. Les premières mentions de ce type de nanogénérateurs datent de 2010 dans deux études publiées par le groupe de Z.L. Wang, où des nanofils de ZnO ont été utilisés [141,142]. Bien que les structures finales de ces dispositifs sont similaires, deux stratégies distinctes sont employées pour obtenir un réseau de nanofils bien aligné et correctement contacté électriquement

(**Figure 1.13**). Xu *et al*. ont directement synthétisé les nanofils alignés suivant l'axe *c* parallèlement au substrat par dépôt en bain chimique, suivant une technique précédemment développée par Qin *et al*. [143]. Dans un second temps, des bandes métalliques en or ont été déposées par lithographie afin de contacter les différentes rangées de nanofils de ZnO ainsi formées, comme illustré dans les **Figure 1.13a,b,c** [141]. Zhu *et al*. ont quant à eux transféré les nanofils synthétisés verticalement sur un substrat initial vers un substrat distinct selon le montage expérimental détaillé dans la **Figure 1.13d**, permettant d'obtenir un réseau de nanofils avec un bon alignement horizontal. Les contacts métalliques ont ensuite été déposés selon une méthode semblable que précédemment (**Figure 1.13e,f**) [142]. Ces nanogénérateurs ont de plus été intégrés sur des substrats flexibles en Kapton, permettant une déformation importante de ces dispositifs (**Figure 1.13g**). Xu *et al*. et Zhu *et al*. ont ainsi montré des tensions générées de 1,26 V et 2,03 V pour des déformations appliquées de 0,19 % et 0,1 %, respectivement [141,142].

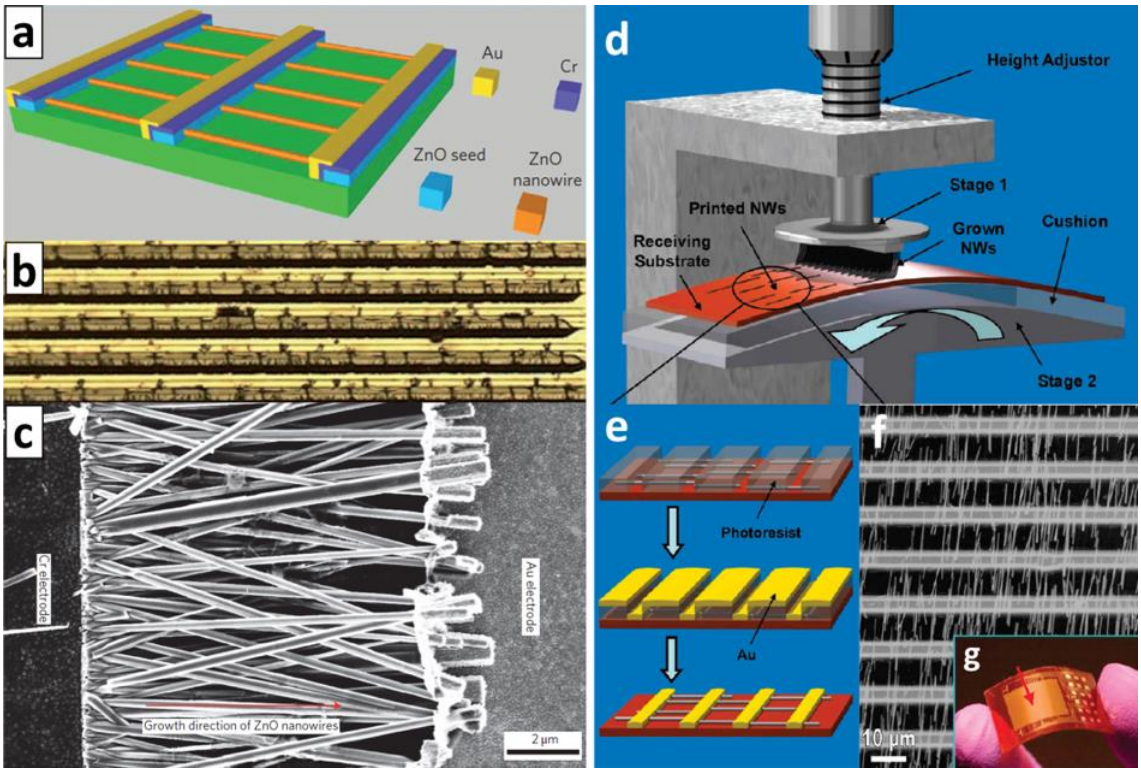

Figure 1.13 Nanogénérateurs intégrés latéralement à partir de nanofils de ZnO. (a) Représentation schématique de l'architecture du nanogénérateur élaboré par Xu *et al*. [141]. (b) Image au microscope optique du nanogénérateur où plusieurs rangées de nanofils sont visibles. (c) Image MEB d'une rangée de nanofils où les électrodes métalliques sont visibles. (d) Montage expérimental utilisé par Zhu *et al*. [142] pour transférer des nanofils de ZnO synthétisés verticalement vers un substrat flexible, afin d'obtenir un réseau de nanofils aligné horizontalement. (e) Procédé de fabrication des électrodes métalliques. (f) Image MEB du nanogénérateur obtenu par ce procédé. (g) Image du nanogénérateur intégré sur substrat flexible. Adapté de (a-c) Xu *et al*. [141], et (d-g) Zhu *et al*. [142].

Par la suite, plusieurs groupes ont élaboré des nanogénérateurs piézoélectriques à partir de nanofibres de PZT [144,145], de KNN [53,146], de PVDF [147–149], ou de PVDF-TrFE [150],

en mettant à profit leur possibilité de mise en forme par électrofilage (ou *electrospinning*). L'alignement des différentes nanofibres est alors obtenu par le contrôle précis de la direction de dépôt par électrofilage, ce qui peut être typiquement réalisé à travers l'utilisation d'un porte-substrat contrôlé par ordinateur. De plus, un fort champ électrique (> 10 kV) est appliqué durant l'électrofilage, permettant la polarisation des nanofibres dans la direction souhaitée et augmentant ainsi leur alignement par interactions électrostatiques. Cependant, certains travaux font état de nanogénérateurs comprenant des nanofibres orientées aléatoirement sur le substrat [148–150]. Parmi ce type de nanogénérateurs, on peut remarquer les performances remarquables obtenus par Wu *et al.*, où une tension de 6 V a été obtenue à partir de nanofibres de PZT [145], et par Fang *et al.*, où une tension de 2,2 V a été obtenue à partir de nanofibres de PVDF [148]. Pour plus d'informations sur ce sujet, une discussion détaillée de ces travaux a été réalisée par Chang *et al.* [128].

Le tableau suivant résume les performances d'une sélection de nanogénérateurs piézoélectriques intégrés latéralement discutés dans cette section :

Référence	Matériau	V_{max} (V)	f_{exc} (Hz)	Commentaires
Xu *et al.* [141]	ZnO	1,26	< 1	0,19 %, Flexible
Zhu *et al.* [142]	ZnO	2,03	< 1	0,1 %, Flexible
Chen *et al.* [144]	PZT	0,71	39,8	$7{,}5.10^{-5}$ %
Wu *et al.* [145]	PZT	6	< 1	Flexible
Kang *et al.* [146]	KNN	0,3	< 1	Flexible
Fang *et al.* [148]	PVDF	2,2	5	34 mm/s
Lee *et al.* [149]	PVDF	0,78	100	Flexible
Mandal *et al.* [150]	PVDF-TrFE	0,4	5,3	0,2 MPa

Tableau 1.8 Tensions de sorties V_{max} et fréquences d'excitation f_{exc} de nanogénérateurs piézoélectriques intégrés latéralement. La colonne « commentaires » recense la déformation (%), la pression (MPa), ou la vitesse d'impact (mm/s) de la vibration mécanique lorsqu'elles sont indiquées, et mentionne les cas où le dispositif est intégré sur un substrat flexible.

1.3.2.3 Nanogénérateurs intégrés verticalement

Les nanogénérateurs intégrés verticalement comprennent des réseaux de nanofils dont l'axe principal est perpendiculaire au substrat. En raison de sa facilité de mise en œuvre, ce type d'architecture est largement employé dans la littérature, et les travaux rapportant de tels dispositifs sont ainsi nombreux [39,41].

Historiquement, les premiers nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement sont directement inspirés des travaux précurseurs réalisés sur nanofils uniques, et sont donc conçus pour déformer le réseau de nanofils qu'ils contiennent en flexion. La première mention de ce type de nanogénérateur date de 2007, par la publication de l'étude publiée par Wang et *al.* [151]. Ce premier dispositif est constitué d'un réseau de nanofils de ZnO

intégré entre deux électrodes métalliques, où l'électrode supérieure mobile est capable de déformer les nanofils en raison de son profil en « zigzag » fortement rugueux (**Figure 1.14a**). Le nanogénérateur est alors mis en contact avec un bain à ultrasons générant des vibrations mécaniques de hautes fréquences (≈ 41 kHz), et permettant d'obtenir une tension relativement faible de 1 mV. Par la suite, plusieurs travaux se sont inspirés de cette étude en intégrant cette électrode en « zigzag » dans des structures plus complexes [152–154]. En particulier, Xu *et al.* ont obtenu une tension de 62 mV en empilant verticalement quatre nanogénérateurs présentant chacun une électrode en « zigzag » [152]. Une autre stratégie permettant de déformer simultanément tous les nanofils en flexion consiste à intégrer deux réseaux de nanofils face-à-face, l'un étant recouvert d'une électrode métallique, comme illustré dans la **Figure 1.14b,c** [155–158]. Qin *et al.* ont notamment utilisé cette approche de manière originale, en intégrant des nanofils de ZnO autour de deux microfibres entrelacées [155]. Par ailleurs, Saravanakumar *et al.* ont obtenu des tensions allant jusqu'à 30 V en empilant verticalement deux nanogénérateurs de ce type (formés ainsi de quatre réseaux de nanofils de ZnO) sur un substrat flexible [158]. Ces performances exceptionnelles sont notamment expliquées par les grandes déformations rendues possibles par la flexibilité du substrat, ainsi que de la combinaison d'effets piézoélectriques des nanofils de ZnO, et triboélectriques du PDMS utilisé comme matrice.

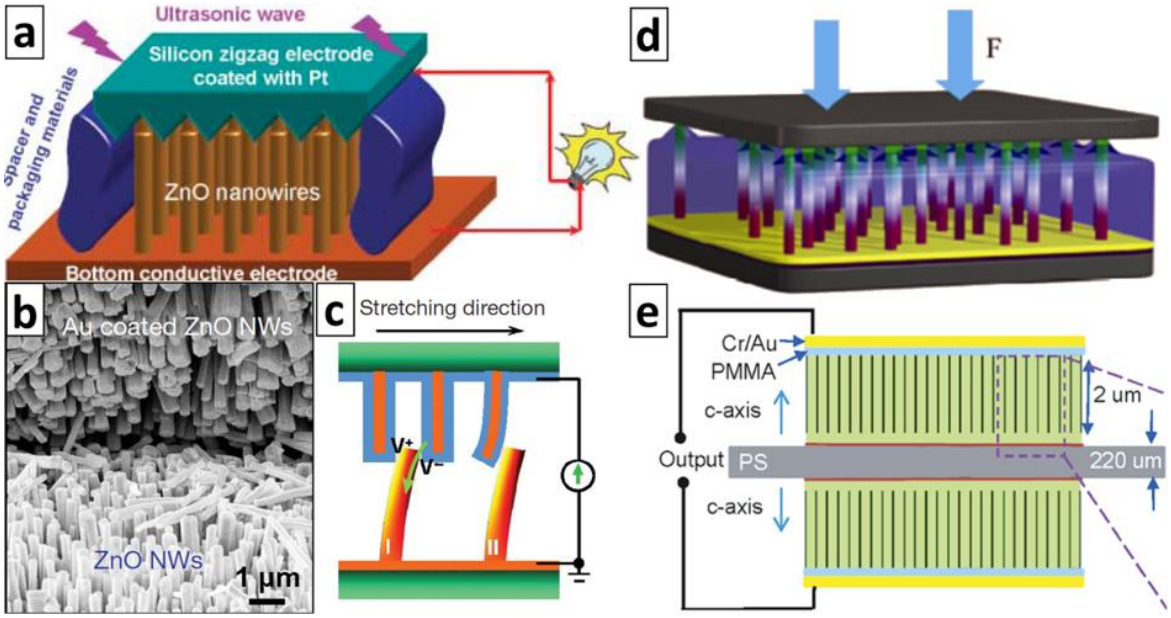

Figure 1.14 Nanogénérateurs intégrés verticalement à partir de nanofils de ZnO. (a) Représentation schématique de l'architecture du nanogénérateur élaboré par Wang *et al.* [151], où les nanofils sont déformés en flexion par une électrode mobile en « zigzag ». (b) Image MEB du nanogénérateur élaboré par Qin *et al.* [155] présentant deux réseaux de nanofils de ZnO face-à-face, dont l'un est recouvert d'or. (c) Représentation schématique du fonctionnement de ce type de nanogénérateur, où le réseau de nanofils métallisé déforme en flexion le second réseau de nanofils. (d) Représentation schématique du nanogénérateur élaboré par Xu *et al.* [141], permettant la déformation des nanofils en traction/compression. (e) Représentation schématique du nanogénérateur élaboré par Hu *et al.* [159,160], où deux dispositifs sont intégrés de part et d'autre d'un substrat flexible. D'après (a) Wang *et al.* [151], (b,c) Qin *et al.* [155], (d) Xu *et al.* [141], (e) Hu *et al.* [159].

De manière alternative, il est possible de concevoir des structures où le réseau de nanofils est déformé par traction/compression. En raison de la relative simplicité des structures mettant en jeu ce type de déformation, cette stratégie a fait l'objet de nombreux travaux, et est actuellement majoritairement adoptée pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement. Un des premiers exemples d'une telle structure a été décrite par Xu *et al*. en 2010, où le nanogénérateur piézoélectrique est simplement composé d'un réseau de nanofils de ZnO intercalé entre deux électrodes métalliques et immergé dans un polymère souple, comme illustré dans la **Figure 1.14d** [141]. Dans cette configuration, la matrice polymère permet d'augmenter la robustesse du dispositif tout en permettant la déformation des nanofils. Les auteurs ont ainsi montré la génération d'une tension d'environ 50 mV pour une contrainte en compression de 6,25 MPa.

Un nombre conséquent de travaux ont rapporté les performances de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO comprenant des structures similaires [159–186]. On peut noter néanmoins que l'encapsulation des nanofils dans une matrice polymère souple n'est réalisée que pour une partie de ces dispositifs, et correspond aux cas où le réseau de nanofils n'est pas suffisamment dense [141,167,168], ou lorsqu'un contact capacitif est recherché avec l'électrode supérieure [159,160,169,173–175,178,181–183,186]. Le rôle de cette matrice polymère dans la structure du nanogénérateur sera discuté plus en détail dans la **Section 1.3.3**. Parmi les nanogénérateurs intégrés sur substrats rigides, on peut noter les résultats remarquables obtenus par Zhu *et al*. [169], qui ont élaboré un dispositif de 1 cm^2 générant une tension allant jusqu'à 37 V. Un tel résultat a été obtenu par l'intégration d'un réseau dense de nanofils de ZnO par croissance sélective, où seulement certaines zones prédéfinies du substrat étaient disponibles pour la croissance des nanofils. Ce contrôle de la position du réseau a pour but de limiter l'écrantage du potentiel piézoélectrique par les charges libres présentes dans les nanofils, détériorant les performances du dispositif. La problématique autour de cet effet d'écrantage sera de même discutée plus en détail dans la **Section 1.3.3**. De plus, en reliant en série neuf de ces nanogénérateurs, Zhu *et al*. ont généré une tension maximale de 58 V pour une densité de puissance record de 0,78 W/cm^3 [169].

Par ailleurs, en raison de son fort attrait applicatif, un nombre conséquent de nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement ont été intégrés sur des substrats flexibles [159,160,162–166,172,178,180,183,185], ce qui est notamment rendu possible par la capacité de synthèse des nanofils de ZnO par des procédés basses températures (< 100 °C). Lee *et al*. ont par exemple fabriqué un nanogénérateur sur un substrat en Kapton générant une tension de 0,35 V, ce qui leur a permis d'alimenter un capteur d'ions Hg^{2+} et une LED associée de manière autonome [166]. Hu *et al*. ont par ailleurs élaboré un nanogénérateur à partir d'un substrat souple en polyester générant une forte tension allant jusqu'à 20 V, et permettant d'alimenter une montre digitale sur de courtes périodes [160]. Pour cela, les auteurs ont adopté une structure originale en combinant deux nanogénérateurs intégrés de manière symétrique de part et d'autre du substrat, comme illustré dans la **Figure 1.14e**. Par la suite, Shin *et al*. ont élaboré un nanogénérateur flexible comprenant des nanofils de ZnO orientés aléatoirement et dopés au lithium [172]. En raison de ce dopage, les nanofils

présentent des propriétés ferroélectriques permettant d'aligner les dipôles électrostatiques par l'application d'un champ électrique, ce qui rend l'alignement cristallographique des différents nanofils non nécessaire. Par cette technique, les auteurs ont rapporté des hautes tensions allant jusqu'à 30 V pour un dispositif de 3,5 × 3,5 cm^2, et même jusqu'à 180 V pour un dispositif de grande taille de 10 × 10 cm^2. Plus récemment, Dahiya *et al*. ont élaboré un nanogénérateur flexible en encapsulant complètement le réseau de nanofils dans du parylène C, et générant des tensions allant jusqu'à 9 V [183].

Enfin, bien que la grande majorité des nanogénérateurs sont à base de nanofils de ZnO, plusieurs travaux rapportent l'utilisation de nanostructures ou de matériaux différents [187–192]. Ainsi, on recense des nanogénérateurs à base de nanoparticules [187] ou de nanofeuilles [188] de ZnO, mais aussi à base de nanofils de PZT [189], de $NaNbO_3$ [190], de KNN [191], ou de GaN [192].

Le tableau suivant résume les performances d'une sélection de nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement discutés dans cette section :

Référence	Matériau	V_{max} (V)	f_{exc} (Hz)	Mode	Commentaires
Xu *et al*. [152]	ZnO	62 mV	41 kHz	Flexion	/
Saravanakumar *et al*. [158]	ZnO	30 V	< 1 Hz		Flexible
Xu *et al*. [141]	ZnO	50 mV	2 Hz	Compression	6,25 MPa
Lee *et al*. [166]	ZnO	0,35 V	2 Hz		Flexible
Hu *et al*. [160]	ZnO	20 V	< 1 Hz		0,12 %, Flexible
Zhu *et al*. [169]	ZnO	37 V	2,5 Hz		1 MPa
Shin *et al*. [172]	ZnO	30 V	< 1 Hz		Flexible
Dahiya *et al*. [183]	ZnO	9 V	5 Hz		0,11 MPa, Flexible
Sun *et al*. [187]	ZnO*	7,5 V	3 Hz		Flexible
Xu *et al*. [189]	PZT	0,7 V	< 1 Hz		/
Jung *et al*. [190]	$NaNbO_3$	3,2 V	< 1 Hz		0,23 %, Flexible
Kang *et al*. [191]	KNN	0,38 V	3 – 10 Hz		9,8 N
Lu *et al*. [192]	GaN	0,2 V	3 Hz		1,5 N

Tableau 1.9 Tensions de sorties V_{max}, fréquences d'excitation f_{exc}, et modes de vibration de nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement. La colonne « commentaires » recense la déformation (%) ou la pression (MPa) de la vibration mécanique lorsqu'elles sont indiquées, et mentionne les cas où le dispositif est intégré sur un substrat flexible. (*) Tous les matériaux indiqués sont élaborés sous forme de nanofils, sauf pour Sun *et al*., où des nanoparticules de ZnO sont utilisées [187].

Parmi toutes les structures de nanogénérateurs décrites dans cette section, celle illustrée dans la **Figure 1.14d**, où les nanofils sont intégrés verticalement entre deux électrodes métalliques et encapsulés dans un polymère souple, semble être la plus simple à mettre en

œuvre, tout en présentant des performances relativement bonnes. Pour ces raisons, c'est cette architecture qui est choisie dans le cadre de cette thèse pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO.

1.3.3 Stratégies d'optimisations des nanogénérateurs piézoélectriques

De nombreux facteurs peuvent affecter les performances des nanogénérateurs piézoélectriques. Dans le cadre d'une architecture intégrée verticalement telle que celle décrite dans la **Figure 1.14d**, deux facteurs vont essentiellement déterminer le bon fonctionnement du dispositif : i) la nature des interfaces entre les nanofils et les deux électrodes métalliques, et ii) les propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO. Il convient donc ici d'identifier quelles sont les conditions maximisant les performances du nanogénérateur, à partir desquelles les différentes stratégies d'optimisation seront élaborées.

1.3.3.1 Enjeux des interfaces nanofils/électrodes

Comme discuté dans la **Section 1.1.2**, la génération d'un courant électrique dans le circuit externe au nanogénérateur ne peut se faire qu'à la condition qu'aucun courant ne puisse traverser le réseau de nanofils. Pour cette raison, la nature des interfaces entre les électrodes métalliques et les nanofils joue un rôle crucial pour le fonctionnement du dispositif. Dans le cas de nanofils semi-conducteurs comme le ZnO, on peut distinguer les interfaces de types i) ohmique, ii) Schottky, et iii) capacitif, qui se différentient par la configuration de leurs structures de bandes électroniques, comme illustrées dans la **Figure 1.15**.

Lorsque le métal et le semi-conducteur sont directement mis en contact, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur se déforment au niveau de l'interface en raison du réalignement du niveau de Fermi. L'amplitude et le sens de cette déformation sont alors directement liés à la différence entre les travaux de sortie (énergie nécessaire pour extraire un électron du solide) du métal et du semi-conducteur, ϕ_M et ϕ_S, respectivement. Dans le cas d'un semi-conducteur de type *n* (tel que le ZnO), si l'on a $\phi_M < \phi_S$, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur se déforment vers le bas, et une interface de type ohmique se forme (**Figure 1.15a**). Les électrons libres du métal peuvent alors facilement se déplacer vers le semi-conducteur en raison de la faible barrière énergétique associée à cette interface. Ce type d'interface n'est donc pas souhaitable dans le cadre de l'élaboration de nanogénérateurs piézoélectriques. À l'inverse, si l'on a $\phi_M > \phi_S$, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur se déforment vers le haut, et une interface de type Schottky se forme (**Figure 1.15b**). En raison de l'importante barrière énergétique ϕ_B associée à cette interface, les électrons libres du métal ne peuvent alors plus se déplacer vers le semi-conducteur, ce qui rend ce type d'interface particulièrement intéressant. Par ailleurs, en

insérant un matériau diélectrique présentant une très large bande interdite, il est possible de former une interface capacitive, bloquant de même efficacement le passage du courant électrique dans le nanofil semi-conducteur (**Figure 1.15c**).

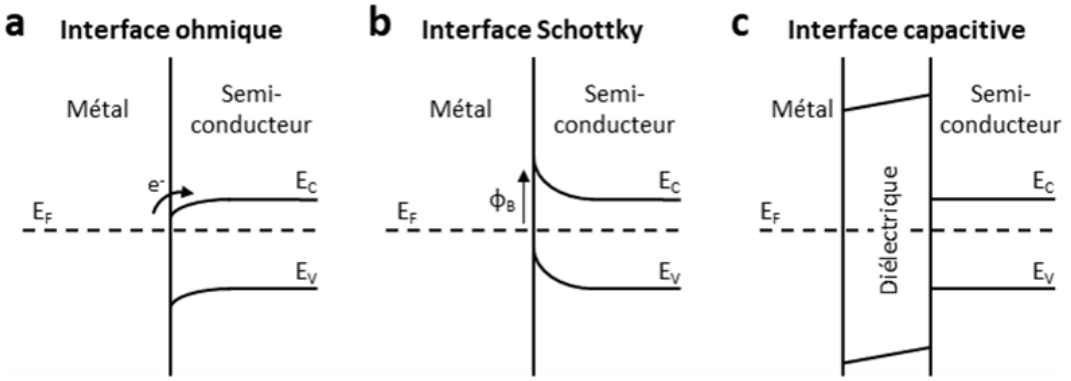

Figure 1.15 Représentations schématiques des structures de bandes électroniques des trois types d'interfaces métal/semi-conducteur : (a) interface ohmique, (b) interface Schottky, et (c) interface capacitive. E_F, E_C, et E_V sont respectivement les énergies associées au niveau de Fermi, à la bande de conduction, et à la bande de valence. ϕ_B représente la hauteur de la barrière Schottky.

Ainsi, la présence d'interfaces de type Schottky ou capacitif dans les nanogénérateurs piézoélectriques est primordiale. La formation d'une interface de type Schottky est directement associée à la nature du métal constituant l'électrode, qui est déterminée par la valeur de son travail de sortie ϕ_M. En particulier, plusieurs métaux tels que l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt), ou le palladium (Pd) ont montré la possibilité de former une interface de type Schottky de manière reproductible lorsqu'ils sont associés au ZnO, avec des hauteurs de barrière Schottky ϕ_B autour de 0,4 – 0,8 eV [193,194]. Néanmoins, les mesures expérimentales montrent une grande variabilité dans les valeurs de ϕ_B, puisqu'elles peuvent être fortement influencées par les états de surface du métal et du ZnO [194], qui doivent donc être rigoureusement contrôlés.

L'intégration d'interfaces de type Schottky ou capacitif dans les nanogénérateurs piézoélectriques peut être typiquement réalisée selon deux stratégies illustrées dans la **Figure 1.16**, qui se distinguent essentiellement par l'épaisseur relative de la matrice polymère par rapport à la longueur des nanofils de ZnO. Ainsi, dans les deux cas, un contact direct est privilégié entre l'électrode inférieure et les nanofils, puisqu'il présente l'intérêt pratique de pouvoir utiliser directement cette couche pour la nucléation du réseau de nanofils. Dans le cas où une structure de type métal/nanofil/métal est utilisée (**Figure 1.16a**), l'épaisseur de la matrice polymère est plus petite que la longueur des nanofils, de sorte que l'extrémité supérieure des nanofils est en contact direct avec l'électrode supérieure. Ainsi, dans cette configuration, les deux interfaces métal/nanofil peuvent être soit Schottky, soit ohmique en fonction du métal choisi pour chaque électrode. Bien qu'une seule interface de type Schottky ne soit nécessaire pour le bon fonctionnement du dispositif, la présence de deux interfaces de type Schottky de part et d'autre des nanofils est généralement souhaitable afin de limiter plus encore le risque de courants de fuite, et augmenter ainsi les performances du dispositif.

Tian *et al*. ont par exemple montré que la présence de deux interfaces de type Schottky conduit à la multiplication par deux de la tension générée par le nanogénérateur en comparaison au cas où une seule interface Schottky est présente [167].

Dans le cas où une structure de type métal/nanofil/condensateur est utilisée (**Figure 1.16b**), l'épaisseur de la matrice polymère est plus grande que la longueur des nanofils, de sorte que l'extrémité supérieure des nanofils n'est pas en contact avec l'électrode supérieure, formant de fait une interface capacitive. Ainsi, dans cette configuration, la nature de l'électrode supérieure n'a pas d'importance. De même, bien que la présence d'une interface de type Schottky au niveau de l'électrode inférieure n'est pas requise pour le bon fonctionnement du dispositif, celui-ci est tout de même souhaitable afin de limiter plus encore les courants de fuite dans les nanofils. Par ailleurs, dans cette configuration, plusieurs travaux ont montré par calculs *ab initio* la possibilité d'optimiser les performances du nanogénérateur en utilisant deux matériaux aux propriétés mécaniques et diélectriques différentes afin de former la matrice encapsulant les nanofils [42,195,196]. Ainsi, idéalement, la partie de la matrice située autour des nanofils doit être souple et présenter une faible permittivité diélectrique (tel que le PMMA, le PDMS, ou le parylène C) [195], alors que la partie de la matrice située au-dessus des nanofils doit être rigide et présenter une permittivité diélectrique plus élevée (tel que l'Al_2O_3 ou le Si_3N_4) [196]. Enfin, on peut noter qu'en raison de sa plus grande facilité de mise en œuvre, les structures métal/nanofil/condensateur sont plus couramment utilisées dans la littérature [159,160,169,173–175,178,181–183,186].

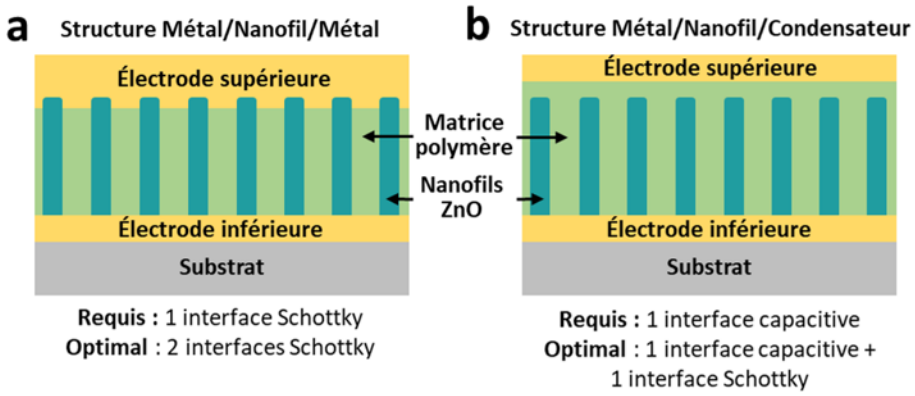

Figure 1.16 Représentations schématiques des structures (a) métal/nanofil/métal et (b) métal/nanofil/condensateur permettant le blocage efficace du courant électrique dans le réseau de nanofils. Au moins une des interfaces électrode/nanofil doit être de types Schottky ou capacitif. Idéalement, toutes les interfaces électrode/nanofil sont de types Schottky ou capacitif.

1.3.3.2 Propriétés morphologiques et électriques des nanofils

Les nanofils de ZnO, en permettant la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, constituent l'élément central du nanogénérateur piézoélectrique. C'est pourquoi il est crucial de comprendre dans quelle mesure ses propriétés morphologiques et électriques peuvent influer sur les performances du dispositif. Ainsi, plusieurs travaux se sont intéressés à ce sujet, et ont notamment montré par des calculs utilisant la méthode des éléments finis

les rôles importants de la longueur, du diamètre, de la verticalité, de la densité surfacique, et de la résistivité électrique des nanofils de ZnO (**Figure 1.17**) [42,171,195–198].

Tout d'abord, Hinchet *et al*. ont calculé l'évolution des performances d'un nanogénérateur en fonction de la longueur et du diamètre des nanofils de ZnO, comme montré dans la **Figure 1.17a** [196]. Ils ont pour cela considéré un réseau de nanofils encapsulé dans du PMMA avec une fraction volumique de 0,5, et avec une couche isolante de Si_3N_4 afin de former un contact capacitif avec l'électrode supérieure. On remarque ainsi une forte augmentation de l'efficacité du dispositif de 0,5 à 1,6 % lorsque la longueur des nanofils augmente jusqu'à 500 nm, puis une augmentation plus modérée jusqu'à 1,8 % au-delà. L'augmentation de la longueur des nanofils dans la direction d'excitation mécanique conduit en effet à la génération d'un champ électrique plus intense, ce qui est bénéfique pour les performances du dispositif. Par ailleurs, on remarque une augmentation considérable de l'efficacité lors de la diminution du diamètre des nanofils, qui atteint 1,7 % pour 25 nm de diamètre. En effet, la diminution du diamètre des nanofils permet d'exalter davantage leur effet piézoélectrique à travers l'augmentation de leur rapport surface/volume, comme détaillé dans la **Section 1.1.4.5**. Ainsi, ces résultats montrent l'importance d'élaborer des nanofils de ZnO présentant un rapport longueur/diamètre (*i.e*. un rapport de forme) le plus élevé possible.

Par la suite, Tao *et al*. se sont intéressés à l'effet de la verticalité des nanofils de ZnO sur les performances du nanogénérateur (**Figure 1.17b**) [42]. En effet, si les nanofils sont en principe intégrés perpendiculairement au substrat, il est en pratique très difficile d'obtenir un réseau de nanofils parfaitement aligné, et il est important de connaître dans quelle mesure ceci peut impacter le nanogénérateur. Ainsi, en considérant une matrice en PMMA/Si_3N_4 similaire à l'étude précédente, les auteurs ont montré qu'il existe tout de même une certaine tolérance dans l'alignement des nanofils sur le substrat, puisque la tension qu'ils génèrent reste supérieure à 95 % de leur valeur maximale pour des angles d'inclinaison par rapport à la normale au substrat allant jusqu'à 10°. Néanmoins, cette tension chute rapidement au-delà de 10° d'inclinaison. Ceci est lié au fait que, pour de telles inclinaisons, le nanofil devient excité à la fois en mode longitudinal (*i.e*. selon e_{33}) et en mode transverse (*i.e*. selon e_{31}). Puisque l'on a $e_{33} > e_{31}$ pour le ZnO, ceci se traduit par un effet piézoélectrique plus faible. Il est donc important de maîtriser la synthèse de réseaux de nanofils relativement bien alignés verticalement.

Doumit *et al*. ont étudié l'effet de la fraction volumique occupée par le ZnO au sein d'une matrice polymère en parylène C (**Figure 1.17c**) [195]. Le diamètre des nanofils étant considéré constant égal à 50 nm, la variation de cette fraction volumique est équivalente à la variation de la densité surfacique des nanofils de ZnO sur le substrat. Ainsi, les auteurs ont montré une tension générée maximale dans cette configuration pour une fraction volumique d'environ 0,13. On peut par ailleurs noter que par une approche similaire, Hinchet *et al*. ont identifié une fraction volumique optimale d'environ 0,4 dans le cas où une matrice en PMMA est utilisée [196]. L'existence d'un optimum dans la densité du réseau de nanofils peut être expliquée à travers la présence de deux mécanismes en compétition. En raison des propriétés

mécaniques et diélectriques très différentes que présentent les nanofils de ZnO et la matrice polymère qui les entoure, l'augmentation de la densité de nanofils entraîne à la fois une augmentation globale de la rigidité de la couche composite ainsi formée, et une augmentation de sa permittivité diélectrique. Ainsi, plus le réseau de nanofils est dense, et plus il est difficile à déformer (l'énergie mécanique stockée est moindre), mais plus il présente une capacité importante (l'énergie électrique stockée est augmentée) [196]. Ces résultats montrent qu'il est crucial d'être capable de contrôler la densité surfacique du réseau de nanofils de ZnO lors de sa synthèse.

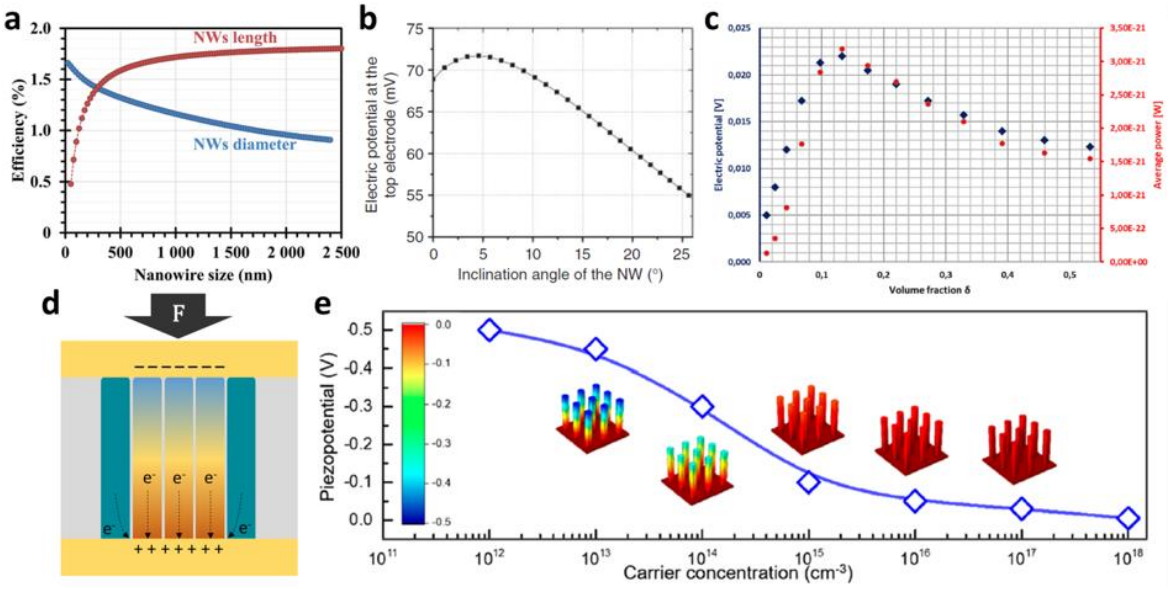

Figure 1.17 Évolutions des performances d'un nanogénérateur piézoélectrique en fonction des propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO, obtenues par calculs *ab initio*. (a) Évolution de l'efficacité d'un nanogénérateur en fonction de la longueur et du diamètre des nanofils de ZnO, d'après Hinchet *et al.* [196]. (b) Évolution du potentiel électrique généré par un nanofil de ZnO en fonction de son angle d'inclinaison par rapport à la normale au substrat, d'après Tao *et al.* [42]. (c) Évolution du potentiel électrique et de la puissance moyenne générée par un nanogénérateur en fonction de la fraction volumique de ZnO au sein d'une matrice de parylène C, d'après Doumit *et al.* [195]. (d) Représentation schématique de l'effet d'écrantage du potentiel piézoélectrique par les électrons libres des nanofils. (e) Évolution du potentiel électrique généré par un nanogénérateur en fonction de la densité de porteurs libres au sein des nanofils de ZnO, d'après Tian *et al.* [198]. Les géométries utilisées dans chaque étude peuvent être retrouvées dans les références correspondantes.

Par ailleurs, l'effet d'écrantage est parfois invoqué pour expliquer la diminution de la performance du nanogénérateur piézoélectrique lorsque la densité de nanofils est trop élevée [169,180]. Cet effet résulte du nombre important d'électrons libres naturellement présents dans les nanofils de ZnO (*cf* **Section 1.2.2**) qui, sous l'effet du champ électrique généré par effet piézoélectrique, viennent migrer vers l'électrode chargée positivement, comme illustré dans la **Figure 1.17d**. En migrant de la sorte, ils viennent partiellement compenser le potentiel électrique généré, et ainsi abaisser les performances du nanogénérateur. Pour des densités de nanofils élevées, des électrons libres issus de nanofils non sollicités mécaniquement peuvent alors participer à l'écrantage du potentiel électrique positif au

voisinage de la zone comprimée, ce qui abaisse d'autant plus les performances du dispositif. Il est toutefois possible de limiter l'effet d'écrantage ayant lieu dans des réseaux de nanofils denses en ayant recourt à une croissance localisée, comme rapporté par Zhu *et al*. et Yang *et al*. [169,180]. Cette approche, qui sera discutée plus longuement dans la **Section 1.4.2.2**, consiste à définir des zones de croissance spécifiques pour les nanofils en déposant un masque sur le substrat par lithographie. Le choix judicieux de la position des nanofils permet alors de réduire significativement l'effet d'écrantage.

Une autre stratégie visant à réduire cet effet d'écrantage consiste à directement réduire le nombre de charges libres dans les nanofils de ZnO. Pour cela, des calculs utilisant la méthode des éléments finis ont été réalisés par plusieurs auteurs, ayant pour but d'estimer les performances du nanogénérateur en fonction de la densité de charges libres dans les nanofils [171,196–198]. En particulier, Tian *et al*. ont montré un effet significatif de ces charges libres, puisque seulement 10^{15} charges par cm^3 sont suffisantes pour réduire le potentiel électrique généré de 80 %, comme illustré dans la **Figure 1.17e** [198]. Hinchet *et al*. ont par ailleurs reporté une diminution plus modérée d'environ 70 % du potentiel électrique généré pour une densité de charges libres de 10^{16} cm^{-3} [196]. En comparaison, on estime que la densité d'électrons libres naturellement présents dans le ZnO est de l'ordre de 10^{16} – 10^{19} cm^{-3} (*cf* **Section 1.2.2**). Ces résultats mettent en perspective l'importance du contrôle de la densité de charges libres dans les nanofils, pour ainsi augmenter leur résistivité électrique autant que possible. Pour cela, on peut globalement distinguer deux approches, qui consistent à : i) changer les propriétés de surface des nanofils, que ce soit par l'ajout de nanoparticules [170,179,199], ou par un traitement de surface spécifique [160], permettant de former une zone de déplétion suffisamment grande, ii) introduire un élément dopant de type *p* compensant le dopage de type *n* intrinsèque [171,185].

En résumé, nous avons pu voir que les propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO jouent un rôle majeur dans les performances des nanogénérateurs piézoélectriques. En particulier, les calculs utilisant la méthode des éléments finis montrent que des performances optimales sont obtenues pour des nanofils avec des rapports de forme élevés (typiquement supérieurs à 10), présentant une bonne verticalité (avec un angle d'inclinaison inférieur à 10 °), et avec une forte résistivité électrique (avec une densité de charges libres inférieure à 10^{16} cm^{-3}). De plus, le réseau de nanofils doit présenter une densité surfacique optimale, dont la valeur dépend de la nature de la matrice polymère utilisée. Le contrôle de ces propriétés est donc une problématique centrale afin d'obtenir des nanogénérateurs piézoélectriques efficaces.

1.4 Élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique

Les nanofils de ZnO peuvent être synthétisés par une grande variété de techniques physiques ou chimiques, telles que le transport en phase vapeur [200], l'évaporation thermique [201], l'épitaxie par jet moléculaire [202], l'ablation laser pulsé [203], le dépôt chimique en phase vapeur standard ou aux organométalliques [204,205], le dépôt électrochimique [206], ou encore le dépôt en bain chimique [207]. Parmi ces techniques, le dépôt en bain chimique (ou CBD pour *chemical bath deposition* en anglais) suscite un intérêt particulier en tant que procédé bas coût et basse température, et pouvant être implémenté sur n'importe quel type de substrats rigides ou flexibles [44,45,208]. L'emploi d'un solvant aqueux répond par ailleurs aux exigences de la chimie verte. Ainsi, en raison de ces avantages et de l'expertise du LMGP dans ce domaine, le dépôt en bain chimique est choisi comme technique de synthèse pour l'élaboration des nanofils de ZnO au cours de cette thèse. Nous proposons donc dans cette section une description précise du processus de formation des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique, ainsi qu'un état de l'art détaillant les stratégies de contrôle des propriétés morphologiques et électriques des nanofils par cette technique.

1.4.1 Le dépôt en bain chimique

Les premières mentions de l'élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique remontent à 1984 par Fujita *et al*. [209], puis à 1990 par Vergés *et al*. [210]. Cependant, ces travaux rapportent la formation de nanofils en suspension dans le bain chimique (*i.e*. formés par croissance homogène), qui ne permettent pas d'obtenir un réseau de nanofils orientés depuis un substrat. Par la suite, Vayssieres *et al*. ont rapporté en 2001 la première démonstration de la formation d'un tel réseau de nanofils de ZnO orienté depuis un substrat (*i.e*. formés par croissance hétérogène) par dépôt en bain chimique [207,211], ouvrant ainsi la voie à un nouveau champ de recherches pour l'élaboration de ZnO par voie liquide.

1.4.1.1 Principe général

La synthèse de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique est schématiquement décrite par la **Figure 1.18**. Un substrat est typiquement immergé dans un réacteur scellé comprenant une solution aqueuse de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) et d'hexaméthylènetétramine ($(CH_2)_6N_4$, HMTA) (**Figure 1.18a**). Afin de promouvoir la nucléation des nanofils sur le substrat, celui-ci est généralement recouvert au préalable d'une couche d'amorce. En chauffant le bain chimique ainsi formé à une température comprise entre 60 et 100 °C, il est alors possible d'activer la précipitation du ZnO à la fois de manière hétérogène depuis le substrat, et de manière homogène au sein du bain chimique (**Figure 1.18b**). Afin d'éviter le redépôt parasite de nanofils formés en solution sur le substrat, sa face de croissance est placée vers le bas au

moyen d'un support inerte en verre. De plus, en raison de l'anisotropie de sa structure cristalline, les facettes polaires du ZnO avec une énergie de surface élevée sont beaucoup moins stables et plus réactives que ses facettes non polaires possédant par ailleurs l'énergie de surface la plus faible (*cf* **Section 1.2.1**) [86]. Suivant des arguments thermodynamiques et cinétiques, ceci favorise la croissance selon l'axe polaire *c* du cristal, permettant ainsi la formation spontanée de ZnO sous forme de nanofils.

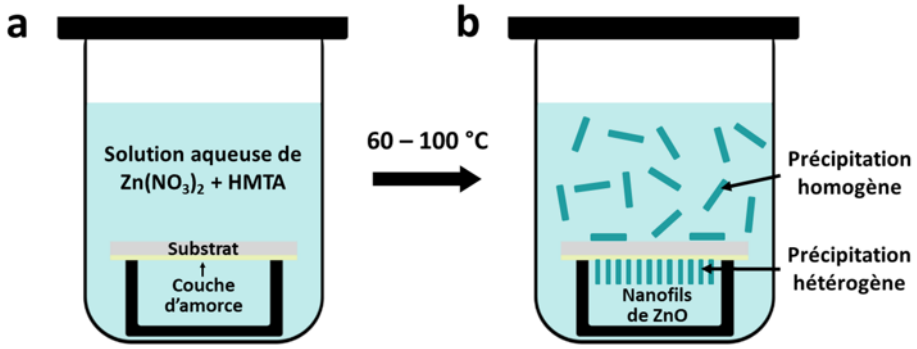

Figure 1.18 Représentations schématiques de la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. (a) Un substrat recouvert d'une couche d'amorce est immergé dans un réacteur scellé comprenant une solution aqueuse de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. (b) Après chauffage du bain chimique, les nanofils de ZnO précipitent à la fois de manière hétérogène depuis le substrat, et de manière homogène depuis la solution.

1.4.1.2 Description du milieu réactionnel

La précipitation des nanofils de ZnO dans un tel système est typiquement décrite par les réactions chimiques suivantes [208] :

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \leftrightarrow 6HCHO + 4NH_3 \quad (1.18)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + HO^- \quad (1.19)$$

$$Zn(NO_3)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- \quad (1.20)$$

$$Zn^{2+} + 2HO^- \leftrightarrow ZnO_s + H_2O \quad (1.21)$$

D'une part, le HMTA s'hydrolyse et produit du formaldéhyde (HCHO) et de l'ammoniac (NH_3) selon la réaction **(1.18)**. L'ammoniac formé s'hydrolyse à son tour en formant des ions ammonium (NH_4^+) et hydroxyde (HO^-) selon la réaction **(1.19)**. D'autre part, le nitrate de zinc se solubilise en ions Zn^{2+} et NO_3^- selon la réaction **(1.20)**. La formation de ZnO solide a alors lieu par la réaction des ions Zn^{2+} et HO^- selon la réaction **(1.21)**. Il est important de noter que les réactions **(1.18)** et **(1.21)** ne sont que partielles. L'hydrolyse partielle du HMTA a pour conséquence la stabilisation du pH dans le bain chimique, à travers l'équilibre dynamique de la concentration des ions HO^-, qui sont simultanément générés par le HMTA (à travers l'hydrolyse du NH_3) et consommés par la précipitation du ZnO. Le HMTA joue donc le rôle de tampon dans la solution. Ensuite, la précipitation partielle du ZnO implique que les ions Zn^{2+} présentent une certaine solubilité en solution aqueuse, que l'on peut quantifier par leur

concentration d'équilibre en solution $[Zn^{2+}]_{eq}$. Il est donc crucial de s'assurer que la concentration initiale d'ions Zn^{2+} introduite $[Zn^{2+}]_i$ est supérieure à cette concentration d'équilibre, pour ainsi avoir une solution sursaturée et une précipitation du ZnO.

De plus, on peut définir le rapport de sursaturation S_r tel que $S_r = [Zn^{2+}]_i/[Zn^{2+}]_{eq}$. Ce rapport de sursaturation varie fortement avec la concentration des précurseurs, la température, et le pH du bain chimique, mais reste généralement supérieur à 1 dans les conditions expérimentales usuellement utilisées. Cependant, sa valeur est d'une importance capitale dans la croissance des nanofils, puisqu'il impacte directement les proportions de ZnO précipitant de façons homogène et hétérogène, comme illustré dans la **Figure 1.19**. En effet, pour des rapports de sursaturation élevés supérieurs à S_r^{**}, le fort déséquilibre chimique liée à la réaction **(1.21)** entraîne une précipitation homogène rapide dans tout le bain chimique, ne laissant pas la possibilité d'une nucléation hétérogène depuis le substrat. À l'inverse, pour des rapports de sursaturation suffisamment bas inférieurs à S_r^{*}, le faible déséquilibre chimique liée à la réaction **(1.21)** ne permet pas d'apporter l'énergie suffisante pour la formation homogène d'un nucléus de ZnO (où la formation de surfaces solides est trop coûteuse énergétiquement), alors qu'elle peut être suffisante pour la formation hétérogène d'un nucléus de ZnO (où l'assistance du substrat permet d'abaisser l'énergie de formation requise) [44]. Il est important de noter que les valeurs de S_r^{*} et S_r^{**} ne sont typiquement pas connues, et qu'il est ainsi crucial d'ajuster les conditions expérimentales de croissance afin d'atteindre des rapports de sursaturation suffisamment faibles favorisant la nucléation hétérogène des nanofils de ZnO, et permettant de former un réseau de nanofils suffisamment dense sur le substrat.

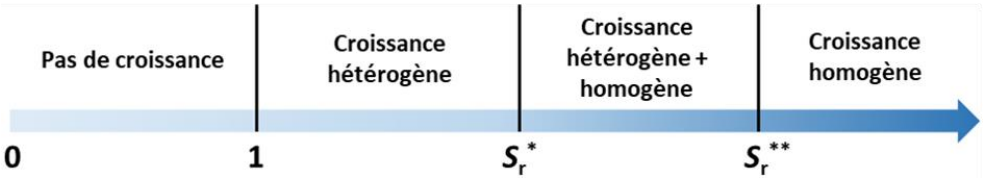

Figure 1.19 Représentation schématique de l'impact du rapport de sursaturation S_r des ions Zn^{2+} sur la nature homogène ou hétérogène de la croissance des nanofils de ZnO.

Par ailleurs, bien que le $Zn(NO_3)_2$ se dissocie naturellement en solution aqueuse en formant des cations Zn^{2+}, certaines conditions expérimentales peuvent conduire à l'apparition d'autres espèces Zn(II) stables en solution. En particulier, la modification du pH du bain par ajout d'ammoniaque conduit à la formation de complexes ammonium de type $Zn(NH_3)_n^{2+}$ [212,213], et une étape de dissociation supplémentaire $Zn(NH_3)_n^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + nNH_3$ est alors nécessaire avant la précipitation du ZnO. La connaissance des espèces Zn(II) présentes dans le bain chimique pour différentes conditions de synthèse peut s'avérer importante pour la compréhension des mécanismes physico-chimiques en jeu lors de la croissance des nanofils. Cet aspect sera discuté plus en détail au cours du **Chapitre 4**, notamment à travers le calcul de diagrammes de spéciation.

De plus, il est établi que les ions Zn^{2+} forment des complexes hydratés en solution aqueuse de la forme $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ [214–217]. Ceci implique qu'une étape de déshydratation est requise avant leur incorporation au sommet des nanofils de ZnO en croissance. Cependant, une seconde étape intermédiaire est parfois mentionnée, où la cristallisation du ZnO se produit de manière indirecte à travers la formation d'une phase d'hydroxyde de zinc selon les réactions [218] :

$$Zn^{2+} + 2HO^- \leftrightarrow Zn(OH)_2 \tag{1.22}$$

$$Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnO_s + H_2O \tag{1.23}$$

Bien que la présence d'une telle phase d'hydroxyde de zinc soit avancée par plusieurs études [218–220], McPeak *et al*. ont montré par des mesures *in situ* de spectroscopie d'absorption que cette phase n'est pas présente dans des conditions usuelles de croissance, et que la cristallisation du ZnO s'effectue bien directement à partir de la déshydratation des complexes $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ [221].

On peut par ailleurs mentionner la fonction complexe et controversé du HMTA lors de la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. En effet, si son rôle de tampon de pH permettant une production progressive d'ions HO^- est bien établi [218,222], certains auteurs ont avancé qu'il pourrait de plus favoriser l'allongement des nanofils de ZnO en s'adsorbant sur leurs plans *m* non-polaires et inhibant ainsi la croissance radiale des nanofils [223–225]. Cependant, les mesures expérimentales directes réalisées par McPeak *et al*. dans des conditions particulières (*e.g*. faible concentration) par spectroscopie n'ont pas révélé de HMTA à la surface des nanofils de ZnO [226]. Malgré cela, Parize *et al*. ont clairement montré une diminution du diamètre et de la densité surfacique des nanofils avec l'augmentation de la concentration en HMTA dans le bain chimique, révélant l'action inhibiteur du HMTA à la fois sur la croissance radiale et sur la nucléation des nanofils depuis la couche d'amorce [225].

1.4.1.3 La couche d'amorce

Comme mentionné précédemment, une couche d'amorce est généralement déposée sur le substrat préalablement à la synthèse des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Cette couche a pour but de favoriser la nucléation hétérogène des nanofils depuis le substrat qui, pour cela, doit permettre une minimisation de l'énergie de formation du nucléus de ZnO [227]. Ainsi, la présence d'une couche d'amorce permet de s'affranchir des propriétés du substrat, rendant possible la synthèse de nanofils de ZnO depuis n'importe quel matériau rigide ou flexible.

Plus les propriétés cristallines de la couche d'amorce sont proches de celles du ZnO, et plus l'énergie de formation des nanofils sur cette couche est basse [227]. En partant de ce constat, il devient logique de considérer une couche d'amorce de même nature que les nanofils dont il favorise la nucléation afin de maximiser le taux de nucléation sur le substrat. C'est pourquoi des couches d'amorce en ZnO sont typiquement utilisées pour la synthèse de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique [228–237]. Ces couches d'amorce peuvent être

formées par divers procédés sol-gel [228–233], par pulvérisation cathodique [234,235], par ablation laser pulsé [236], ou par ALD (*Atomic Layer Deposition*) [237], leur conférant une microstructure polycristalline constituée de grains nanométriques. De telles couches permettent alors d'obtenir un réseau de nanofils relativement dense, avec typiquement plus de 50 nanofils/µm^2 et présentant des longueurs et des diamètres généralement compris entre 0,5 – 1,5 µm et 50 – 100 nm, respectivement [225,233]. La nécessité de l'utilisation d'une couche d'amorce est bien illustrée par Cui *et al*. dans le cas où un substrat en Si (111) est utilisé (**Figure 1.20**) [238]. En effet, lorsque la couche d'amorce est absente (**Figure 1.20a**), la synthèse par dépôt en bain chimique conduit à la formation d'un réseau de nanofils de ZnO présentant une très faible densité et un alignement vertical médiocre en raison du très fort désaccord cristallin entre le Si et le ZnO. Cependant, lorsque des nanoparticules de ZnO sont préalablement déposées sur le substrat (**Figure 1.20b**), on observe la formation d'un réseau beaucoup plus dense de nanofils.

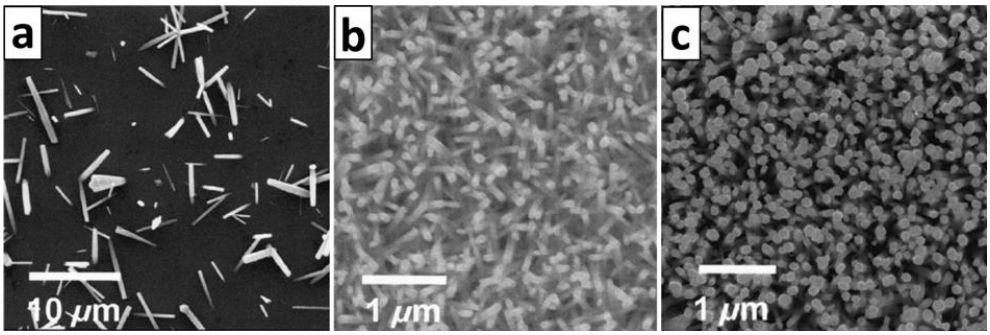

Figure 1.20 Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique pendant 8 h à 90 °C avec une concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 10 mM, depuis (a) un substrat Si (111), (b) une couche d'amorce de ZnO (nanoparticules de 10 nm), et b) une couche d'amorce en or (couche mince de 5 nm d'épaisseur). D'après Cui *et al*. [238].

Par ailleurs, dans le cadre de l'élaboration de nanogénérateurs piézoélectriques, il est intéressant de synthétiser les nanofils de ZnO directement depuis la couche métallique formant l'électrode inférieure, comme décrit dans la **Figure 1.16**. Pour cela, il est nécessaire de considérer un métal permettant à la fois la formation d'une interface de type Schottky avec les nanofils de ZnO (*cf* **Section 1.3.3.1**) et leur nucléation lors de leur synthèse par dépôt en bain chimique. Le ZnO forme généralement une interface de type Schottky avec plusieurs métaux tels que l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt), ou le palladium (Pd) [193,194]. Parmi ceux-ci, l'or est particulièrement prometteur puisque diverses études ont montré l'obtention de réseaux de nanofils relativement denses lorsqu'il est utilisé en tant que couche d'amorce, tel que celui présenté **Figure 1.20c** [141,165,167,168,174,238–248]. De plus, des mesures électriques sous nano-pointes par microscopie par effet tunnel ont révélé expérimentalement la nature Schottky de l'interface entre l'or et le ZnO dans le cas de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique [249]. L'or étant généralement texturé selon la direction <111> lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince, la nucléation du ZnO y est typiquement expliquée par la similarité des plans (111) de l'or dans la structure cubique à face centrée et

des plans polaires (0001) du ZnO dans la structure wurtzite [239,241]. Quelques travaux ont par ailleurs rapporté la croissance de nanofils à partir de couches d'amorce en argent [246,250], bien que ce matériau s'oxyde facilement. Ainsi, un intérêt particulier est apporté à la synthèse de nanofils de ZnO à partir de couches d'amorce en or au cours de cette thèse.

1.4.2 Contrôle morphologique des nanofils de ZnO

Comme détaillé dans la **Section 1.3.3.2**, il est crucial de pouvoir maîtriser les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO afin d'obtenir des nanogénérateurs piézoélectriques efficaces. Dans le cadre d'une croissance spontanée par dépôt en bain chimique, la morphologie des nanofils est influencée par de nombreux paramètres, typiquement liés aux propriétés de la couche d'amorce ou à celles du bain chimique, qu'il convient donc de maîtriser. Cependant, un certain contrôle de la morphologie peut de même être atteint à travers une croissance localisée, où les nanofils ne peuvent se former que sélectivement sur le substrat. Cette section présente ainsi les différentes approches permettant l'optimisation de la morphologie des nanofils de ZnO par croissances spontanée ou localisée.

1.4.2.1 Croissances spontanées

Tout d'abord, de nombreux travaux ont montré l'impact prépondérant des propriétés structurales de la couche d'amorce sur celles des nanofils de ZnO [251–261]. En particulier, Guillemin *et al.* ont révélé que l'orientation cristalline et la polarité des nanoparticules composant la couche d'amorce en ZnO sont directement transférées aux nanofils de ZnO, ce qui est expliqué par la nucléation du nanofil par homoépitaxie [258–260]. Ceci implique qu'une verticalité optimale des nanofils de ZnO peut être obtenue grâce à des nanoparticules de ZnO fortement texturées selon l'axe polaire *c*. Par ailleurs, la taille des nanoparticules, ainsi que la rugosité et la porosité de la couche d'amorce peuvent fortement influencer le diamètre et la densité des nanofils de ZnO [257–259]. Bien que le rôle de la couche d'amorce sur les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO est relativement bien compris lorsque des nanoparticules de ZnO sont utilisées, peu d'études se sont attachées à la compréhension des mécanismes de nucléation de ces nanofils à partir de couches d'amorce en or, pourtant critiques lors de l'élaboration de nanogénérateurs piézoélectriques. L'état de l'art autour de cette problématique sera discuté plus en détail dans la **Section 2.1.1** du **Chapitre 2**.

La morphologie des nanofils de ZnO dépend en outre fortement des conditions de synthèse durant le dépôt en bain chimique (**Figure 1.21**). Plusieurs travaux ont mis en évidence l'influence de la concentration des précurseurs de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA [224,225,237,262–269], de la température [237,266,267,269,270], du temps de croissance [224,229,237,262–266,268,269,271–273], et du pH du bain [212,213,254,266,268,271,274] sur la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés à partir d'une couche d'amorce de ZnO. Une augmentation de la concentration des précurseurs est typiquement associée à l'augmentation du volume de ZnO déposé sur le substrat et donc à des nanofils de plus

grande taille (**Figure 1.21a**). On peut cependant noter une chute du rapport de forme au-delà d'une certaine concentration en raison d'un phénomène de coalescence des nanofils [263,266]. L'augmentation du temps de croissance est de même associée à l'augmentation de la taille des nanofils (**Figure 1.21b**). Une saturation est cependant observée typiquement pour des temps élevés en raison d'une déplétion du bain en réactifs chimiques [224,262,266,271]. L'augmentation de la température entraîne une accélération de la précipitation de ZnO, ce qui se traduit par une augmentation de leur rapport de forme (**Figure 1.21c**). Enfin, l'augmentation du pH (à travers l'ajout d'ammoniaque ou de soude) conduit à une très forte variation de la morphologie des nanofils de ZnO en raison de la modification du rapport de sursaturation des ions Zn^{2+} (*cf* **Section 1.4.1.2**). Lorsque le pH est modifié par l'ajout d'ammoniaque, les nanofils ne sont généralement formés que pour certaines fenêtres précises de pH (*i.e.* pour des valeurs de pH à température ambiante autour de 6 – 7, et autour de 10 – 11, **Figure 1.21d**), correspondant aux conditions où la sursaturation est suffisamment faible pour permettre la nucléation hétérogène depuis le substrat [212,213]. Encore une fois, bien que les résultats concernant la synthèse de nanofils réalisée depuis une couche d'amorce en ZnO sont nombreux, peu d'études se sont intéressées à l'influence de ces paramètres de croissance lorsque qu'une couche d'amorce en or est utilisée. L'état de l'art autour de cette problématique précise sera discuté dans la **Section 2.2.1** du **Chapitre 2**.

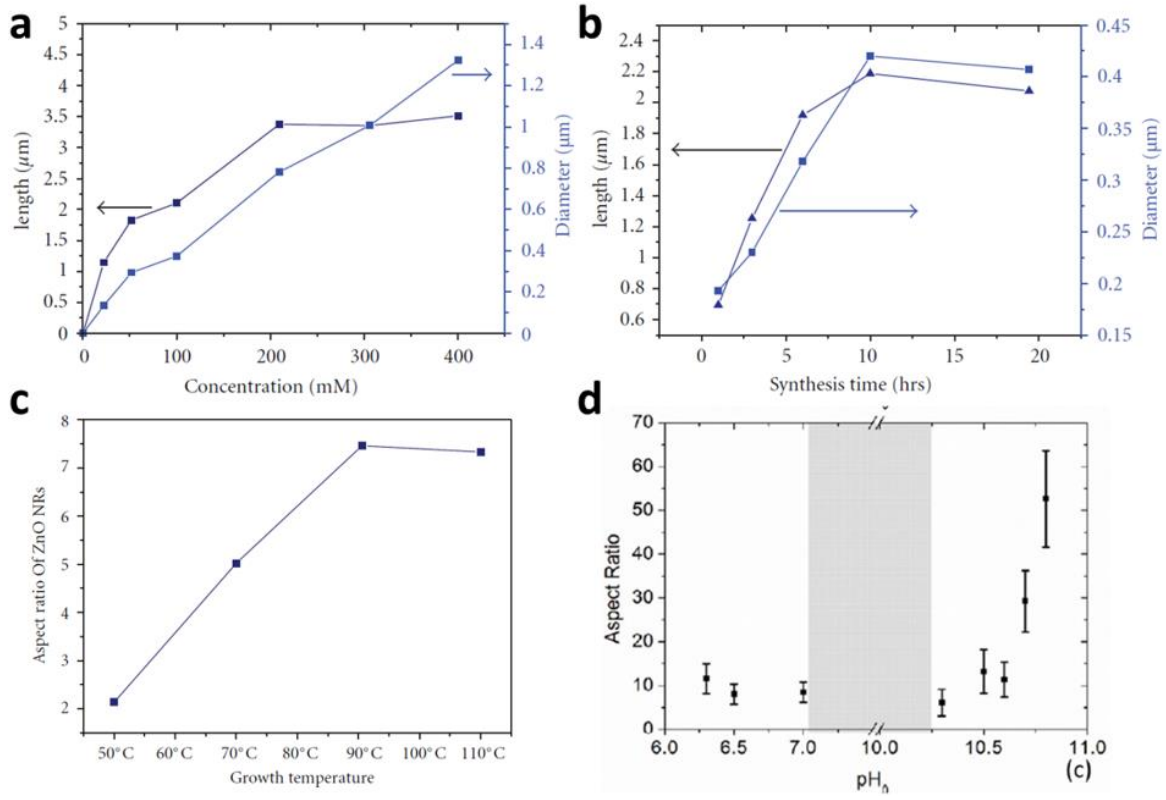

Figure 1.21 Évolutions des propriétés morphologiques des nanofils de ZnO synthétisés à partir de couches d'amorce en ZnO en fonction (a) de la concentration des précurseurs de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA (t = 5 h, T = 90 °C, pH = 6,6), (b) du temps de croissance (C = 100 mM, T = 90 °C, pH = 6,6), (c) de la température de synthèse (t = 5 h, C = 100 mM, pH = 6,6), et (d) du pH initial du bain chimique (t = 3 h, C = 30 mM, T = 90 °C). D'après (a-c) Amin *et al.* [266], et (d) Verrier *et al.* [212].

Il est par ailleurs possible de modifier considérablement le rapport de forme des nanofils de ZnO en ajoutant certains additifs dans le bain chimique. Par exemple, le polyéthylènimine ($H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$, PEI) [167,254,265,271,272,275,276] et l'éthylènediamine ($C_2H_4(NH_2)_2$) [222,277] augmentent significativement le rapport de forme des nanofils en raison de leur adsorption sur les plans *m* non polaires inhibant la croissance radiale des nanofils. À l'inverse, les ions citrate ($C_3H_5O(COO)_3^{3-}$) diminuent significativement le rapport de forme des nanofils en raison de leur adsorption sur les plans *c* polaires inhibant la croissance axiale des nanofils [278,279]. Plus généralement, Joo *et al*. ont montré la possibilité de moduler le rapport de forme des nanofils à travers l'introduction de divers éléments métalliques dans le bain chimique [280]. En formant des complexes chargés négativement (cas des éléments Al, Ga, ou In) ou positivement (cas des éléments Cd, Cu, Mg, ou Ca) en solution, ces éléments s'adsorbent préférentiellement sur les plans *c* ou *m*, respectivement, inhibant ainsi la croissance radiale ou axiale des nanofils de ZnO.

1.4.2.2 Croissances localisées

Une autre stratégie permettant le contrôle de la morphologie des nanofils de ZnO est d'avoir recours à une croissance localisée assistée par lithographie. Ceci consiste à placer sur la couche d'amorce une couche de résine photo- ou électrosensible et d'y former des motifs de tailles et de positions contrôlées par une technique de lithographie adaptée. La nucléation des nanofils est alors limitée par la zone définie par les motifs durant le dépôt en bain chimique [45]. On distingue le cas où un seul motif est suffisamment grand pour permettre la nucléation de plusieurs nanofils (on parle de croissance sélective), et le cas où les motifs sont suffisamment petits pour ne contenir qu'un seul nanofil chacun (on parle de croissance sélective de surface). En pratique, le second cas est bien plus intéressant puisqu'il permet en principe à la fois le contrôle de la position et du diamètre de chaque nanofil de ZnO.

On recense un certain nombre de travaux utilisant la croissance localisée de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique, que ce soit par croissance sélective [143,169,180,281–288], ou par croissance sélective de surface [256,279,289–308]. Ils font pour cela appel à diverses techniques comme la photolithographie [143,169,180,281,282,289], la lithographie à interférence laser [283,290–292], la lithographie par faisceau d'électrons [256,284,293–302], la lithographie par nano-impression [285,303–306], la lithographie sub-microsphère [307,308], l'impression par microcontact [286,287], ou encore l'impression par jet d'encre [288].

Tout d'abord, la photolithographie est une technique relativement intéressante permettant l'obtention rapide de couches lithographiées sur de grandes surfaces. La croissance localisée de nanofils de ZnO assistée par photolithographie s'effectue typiquement selon plusieurs étapes détaillée dans la **Figure 1.22a**. Premièrement, après dépôt de la couche d'amorce sur le substrat, une résine photosensible y est déposée par enduction centrifuge (*spin coating*). Un masque comprenant des zones opaques et transparentes formant les motifs d'intérêt est ensuite apposé sur l'échantillon. L'ensemble

est par la suite exposé à une lampe UV, permettant, après développement, le transfert des motifs du masque vers la résine, rendant la couche d'amorce accessible dans ces motifs. Enfin, les nanofils sont synthétisés par dépôt en bain chimique dans les zones délimitées par les motifs et la résine est retirée. Bien que cette technique soit relativement facile à mettre œuvre, elle est limitée par sa résolution spatiale de l'ordre de quelques centaines de nanomètre en raison du phénomène de diffraction apparaissant pour des motifs de cette taille. Ainsi, la photolithographie est généralement utilisée pour la croissance sélective des nanofils de ZnO, où les zones délimitées par chaque motif comprennent un nombre important de nanofils [143,169,180,281,282], comme illustré dans la **Figure 1.22b** [180]. Bien que la morphologie des nanofils ne soit pas précisément contrôlée, le découpage du réseau en diverses zones micrométriques s'est révélé bénéfique pour les performances des nanogénérateurs piézoélectriques d'après les travaux de Yang *et al.* et Zhu *et al.* [169,180].

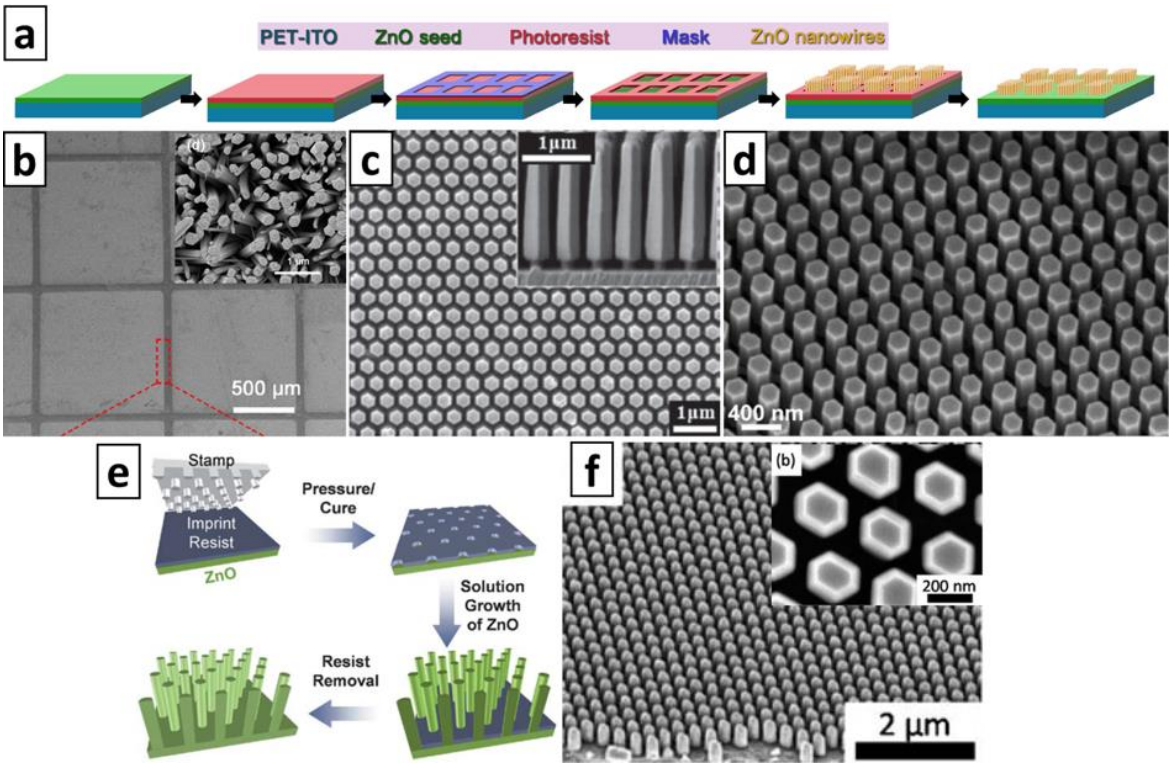

Figure 1.22 Croissances localisées de nanofils de ZnO. (a) Procédé de fabrication de nanofils de ZnO par croissance sélective assistée par photolithographie, selon Yang *et al.* [180]. (b) Image MEB en vue de dessus d'un réseau de nanofils typiquement obtenu par ce procédé. L'insert montre une image à fort grossissement du réseau, révélant que la morphologie des nanofils n'est pas contrôlée localement. (c) Image MEB en vue de dessus du réseau de nanofils obtenu par Kim *et al.* par croissance sélective de surface assistée par lithographie à interférence laser [292]. L'insert montre une vue de coupe de ce même réseau. (d) Image MEB en vue de dessus du réseau de nanofils obtenu par Consonni *et al.* par croissance sélective de surface assistée par lithographie à faisceau d'électrons [300]. (e) Procédé de fabrication de nanofils de ZnO par croissance sélective de surface assistée par lithographie par nano-impression, selon Richardson *et al.* [303]. (f) Image MEB en vue inclinée d'un réseau de nanofils typiquement obtenu par ce procédé. L'insert montre une image à fort grossissement du réseau. D'après (a,b) Yang *et al.* [180], (c) Kim *et al.* [292], (d) Consonni *et al.* [300], et (e,f) Richardson *et al.* [303].

La lithographie à interférence laser est une autre technique de lithographie optique permettant également l'obtention rapide de couches lithographiées sur de grandes surfaces, et qui en outre ne requiert pas l'utilisation de masque. Pour cela, la résine photosensible déposée sur le substrat est exposée simultanément à deux sources laser distinctes, générant deux signaux lumineux en interférence. Deux expositions successives sont alors requises, où une rotation de 90° est appliquée au substrat lors de la seconde exposition, afin d'obtenir un réseau de trous uniforme après développement de la résine. Bien que la résolution spatiale soit de même limitée à quelques centaines de nanomètres pour cette technique, plusieurs travaux ont montré l'obtention de réseaux de nanofils par croissance sélective de surface avec une très bonne uniformité structurale, comme révélé par la **Figure 1.22c** [290–292].

Par ailleurs, la lithographie par faisceau d'électrons est une technique substituant les sources optiques conventionnelles par un faisceau d'électrons focalisé et fortement énergétique. Cette technique est particulièrement intéressante en raison de son excellente résolution spatiale inférieure à 10 nm, ce qui explique le nombre de travaux relativement important faisant état de croissance sélective de surface assistée par cette technique [256,293–302]. Outre la nature électronique de la source, une autre différence majeure de cette technique par rapport aux lithographies optiques est la nature très localisée de l'exposition du substrat en raison de la forte focalisation du faisceau. Pour former le motif souhaité dans son intégralité, il est alors nécessaire de piloter précisément le faisceau électronique au-dessus du substrat, typiquement à l'aide d'une interface informatique. Ceci présente à la fois l'avantage d'une grande liberté dans la forme des motifs souhaités (tout en s'affranchissant de masques), et l'inconvénient d'un temps total d'exposition relativement long. Ainsi, cette technique est souvent réservée à l'exposition de zones de petites tailles (< 1 mm^2) [299,301]. Cette technique permet donc l'obtention de réseaux de nanofils ordonnés avec une très bonne uniformité structurale, et avec un très bon contrôle de leur morphologie pour des diamètres supérieurs à 100 nm, comme révélé par la **Figure 1.22d** [293,299–301].

Enfin, la nano-impression est une autre technique de lithographie prometteuse, permettant également l'obtention de réseaux de nanofils par croissance sélective de surface [303–306]. Les motifs sont ici créés dans la résine par l'application d'une pression mécanique d'un masque dur contenant les motifs, comme illustré dans la **Figure 1.22e** [303]. Ce masque dur est lui-même généralement formé par lithographie par faisceau d'électrons. Cette technique permet l'obtention de réseaux de nanofils avec un contrôle morphologique comparable à celui obtenu par lithographie par faisceau d'électrons, où des diamètres d'environ 100 nm sont typiquement atteints, comme révélé par la **Figure 1.22f** [303–306]. Il présente cependant l'avantage supplémentaire de pouvoir être déployé sur de plus grandes surfaces, ce qui en fait une technique particulièrement intéressante pour le développement de dispositifs.

Une fois de plus, parmi les nombreux travaux montrant la possibilité de réaliser une croissance localisée des nanofils de ZnO, peu se sont intéressés au cas une couche d'amorce en or est utilisée, qui est pourtant essentielle pour le développement de nanogénérateurs

piézoélectriques. L'état de l'art concernant l'utilisation de croissance localisée à partir de couches d'amorce en or sera discuté dans la **Section 5.2.1** du **Chapitre 5**.

1.4.3 Dopage compensatoire des nanofils de ZnO

En raison de leurs nombreux défauts ponctuels, les nanofils de ZnO présentent une densité élevée d'électrons libres (10^{16} – 10^{19} cm^{-3}), leur conférant une conductivité intrinsèque de type *n* (*cf* **Section 1.2.2**). Dans le cas de nanofils synthétisés par dépôt en bain chimique, cette densité de charges libres est typiquement supérieure à 10^{18} cm^{-3} en raison de nombreux défauts créés par l'incorporation massive d'hydrogène, et les nanofils présentent un comportement électrique quasi-métallique avec des résistivités de l'ordre de 10^{-3} – 10^{-1} Ω.cm [97,98]. Or, l'écrantage du potentiel piézoélectrique généré sous sollicitations mécaniques par les charges libres des nanofils de ZnO est un problème majeur limitant le développement de nanogénérateurs piézoélectriques efficaces (*cf* **Section 1.3.3.2**). Ainsi, afin d'obtenir des nanofils hautement résistifs, il convient d'identifier i) les éléments capables de former des défauts dopants de type *p* compensatoires dans le cristal de ZnO, et ii) une stratégie permettant leur incorporation et leur activation lors de l'élaboration des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique.

De manière générale, les éléments des colonnes IA (Li, Na, K), IB (Cu, Ag, Au), ou VB (N, P, As, Sb) sont considérés comme des candidats potentiels pour le dopage de type *p* des nanofils de ZnO (*cf* **Section 1.2.2.2**) [88,90,91]. En partant de ce constat, plusieurs travaux ont tenté d'élaborer des nanofils par dépôt en bain chimique dopés par ces éléments [171,172,309–320], généralement par l'ajout d'un additif contenant l'élément dopant dans le bain. Il reste cependant difficile d'obtenir un dopage *p* stable et reproductible, puisque les différents éléments dopants peuvent présenter des difficultés i) à s'incorporer dans les nanofils de ZnO, ii) à effectivement former des défauts de type *p* au sein du cristal de ZnO, et iii) à s'activer électriquement.

Parmi les éléments de la colonne IA, le lithium (Li) est l'élément le plus prometteur en raison des divers résultats expérimentaux encourageants [171,172,309,310]. En effet, Sohn *et al*. et Shin *et al*. ont montré que l'élaboration de nanofils de ZnO dans un bain chimique contenant une concentration équimolaire en $Zn(NO_3)_2$, en HMTA, et en $LiNO_3$ permet une forte augmentation des performances des nanogénérateurs piézoélectriques, où la tension générée peut être multipliée par un facteur d'environ 50 [171,172]. Ce type de dopage est rendu possible par les niveaux d'énergie accepteur relativement peu profonds que présentent les éléments Li, Na et K, de 90, 170, et 320 meV lorsqu'ils sont situés en substitution du zinc dans le ZnO, respectivement [91]. Cependant, les éléments Li et Na sont connus pour former également des défauts donneurs stables en site interstitiel compensant le dopage *p* qu'ils induisent, comme révélé par les calculs *ab initio* effectués par Lee et Chang présentés dans la **Figure 1.23** [321]. Il est toutefois possible de remarquer que dans le cas d'une synthèse dans un environnement riche en oxygène tel que le dépôt en bain chimique (**Figure 1.23b**),

les défauts accepteurs Li_{Zn}^{-} et Na_{Zn}^{-} restent les plus favorables énergétiquement, même lorsque le ZnO devient fortement résistif ($E_F \approx 1{,}7$ eV). Ceci explique ainsi les résultats encourageants mentionnés précédemment dans le cas d'un dopage des nanofils de ZnO par le lithium. Il existe cependant un manque de données expérimentales quant à l'utilisation de sodium (Na) ou de potassium (K) pour le dopage des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique.

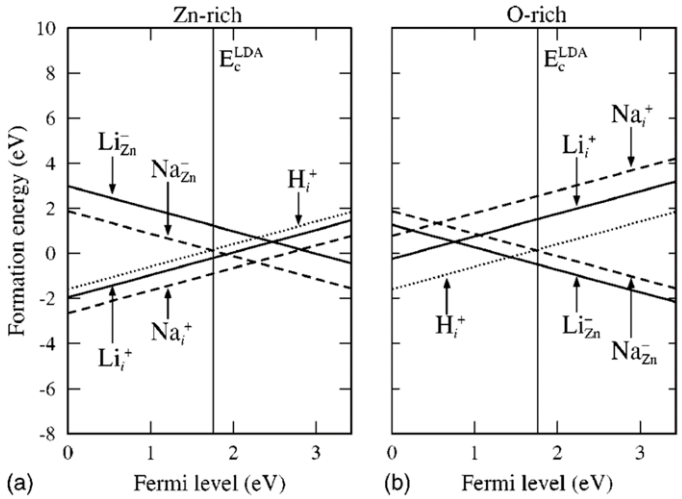

Figure 1.23 Énergies de formation des défauts ponctuels induits par le lithium (Li) et le sodium (Na) dans le ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi, (a) dans des conditions riches en zinc, et (b) dans des conditions riches en oxygène, d'après les calculs *ab initio* réalisés par Lee et Chang [321].

Une autre voie consiste à utiliser des éléments de la colonne VB, où le dopage de type *p* dans le ZnO est en principe généré par la substitution de l'oxygène par l'élément dopant. Cependant, les mécanismes à l'œuvre sont en réalité plus complexes, ce qui rend le dopage par ce type d'élément en pratique difficile [91]. Parmi ces éléments, le dopage par l'azote (N) a été le plus étudié en raison de sa taille atomique proche de celle de l'oxygène, bien que peu d'études ont été effectuées dans le cadre de l'élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique [311,312]. Yang *et al.* ont ainsi rapporté l'obtention de nanofils contenant jusqu'à 4 at% d'azote par un recuit à 530 °C dans une atmosphère N_2 [311]. Le dopage par l'azote des nanofils de ZnO reste toutefois délicat en raison de la profondeur importante du défaut accepteur N_O situé à environ 1,3 eV au-dessus du maximum de la bande de valence [322], mais aussi en raison de sa faible solubilité et de la formation de défauts donneurs $(N_2)_O$ compensant régulièrement rapportées [91]. Par ailleurs, le phosphore (P), l'arsenic (As), et l'antimoine (Sb) présentent des niveaux accepteurs profonds supérieurs à 900 meV lorsqu'ils sont situés en substitution de l'oxygène dans le ZnO. Ils restent cependant des candidats intéressants pour le dopage *p* dans le ZnO, puisque des calculs *ab initio* ont montré leur capacité à former des complexes accepteurs peu profonds du type X_{Zn}-$2V_{Zn}$ (avec X = P, As, ou Sb), présentant des énergies de transition autour de 150 – 180 meV [323,324]. D'un point de vue expérimental, Pradel *et al.* ont notamment mis au point des homojonctions *p*-*n* par

l'élaboration de nanofils cœur-coquille en ZnO, où le dopage *p* a été réalisé à l'antimoine par l'ajout de glycolate d'antimoine ($C_4H_7O_7Sb$) dans le bain chimique [313].

Les éléments de la colonne IB tel que le cuivre (Cu), l'argent (Ag), et l'or (Au) constituent également des candidats prometteurs pour le dopage de type *p* des nanofils de ZnO, bien qu'ils présentent des énergies de transition relativement élevées de 0,7, 0,4, et 0,5 eV, respectivement, lorsqu'ils sont situés en substitution du zinc dans le ZnO [325]. Ces éléments présentent toutefois l'avantage majeur de ne pas former de défauts donneurs compensatoires [325]. Parmi ceux-ci, le cuivre est particulièrement intéressant en raison de sa taille atomique proche de celle du zinc facilitant son incorporation dans le ZnO. Ainsi, de nombreuses études ont rapporté l'élaboration de nanofils de ZnO contenant du cuivre par dépôt en bain chimique [314–320], et c'est pour ces raisons que cet élément est choisi pour le dopage des nanofils de ZnO dans le cadre cette thèse. Un état de l'art détaillé centré sur le dopage au cuivre des nanofils de ZnO sera discuté dans la **Section 4.1** du **Chapitre 4**. Par ailleurs, le dopage de nanofils de ZnO par l'argent a pu être rapporté expérimentalement par dépôt électrochimique [326,327].

Enfin, on peut mentionner la possibilité de doper le ZnO simultanément avec deux éléments de nature différentes, dont l'un est l'azote (N), et l'autre un élément donneur (Al, Ga, ou In) ; on parle de codopage. L'élément donneur permet alors d'augmenter significativement l'incorporation de l'azote dans le ZnO, générant ainsi un dopage de type *p* [328]. Il est par ailleurs possible d'utiliser diverses terres rares comme dopant afin de modifier directement les propriétés diélectriques et piézoélectriques des nanofils de ZnO [36].

Ainsi, les différentes stratégies visant à contrôler les propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique présentées dans cette section doivent être prises en compte pour l'intégration de réseaux de nanofils optimisés dans des nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement, et sont donc amenées à être mises en œuvre dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 2

Mécanismes de formation de nanofils de ZnO depuis une couche d'amorce en or

Sommaire

2.1 Rôle de la morphologie de la couche d'amorce polycristalline en or.....81

2.1.1 État de l'art.....81

2.1.2 Caractérisations structurales de la couche d'amorce en or.....83

2.1.3 Effet de la structure de la couche d'amorce en or sur la morphologie des nanofils de ZnO.....87

2.1.4 Mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO.....91

2.1.5 Résumé de l'étude.....93

2.2 Rôle des propriétés du bain chimique.....95

2.2.1 État de l'art.....95

2.2.2 Mode opératoire.....96

2.2.3 Rôle de la concentration des précurseurs.....98

2.2.4 Rôle de la température du bain chimique.....107

2.3 Conclusion.....115

Le contrôle des propriétés morphologiques des nanofils de ZnO est cruciale pour la réalisation de nanogénérateurs piézoélectriques performants capables d'alimenter des systèmes autonomes jusqu'à une puissance de l'ordre du milliwatt [41]. En particulier, ces dispositifs nécessitent le développement de réseaux de nanofils suffisemment denses (*i.e.* avec un taux de recouvrement autour de 0,4) [196], présentant une bonne verticalité (*i.e.* avec un angle d'inclinaison moyen inférieur à 10 °) [42], et des rapports de forme importants supérieurs à 10 [196] (*cf* **Section 1.3.3.2** du **Chapitre 1**). Dans le cadre de la croissance par dépôt en bain chimique (CBD), les propriétés microstructurales de la couche d'amorce ont un fort impact sur les mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO dans le cas où une couche d'amorce polycristalline en ZnO est utilisée [258], permettant un contrôle relatif de leur morphologie. Néanmoins, la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques nécessite, de préférence pour la formation d'un contact Schottky, l'utilisation de couches d'amorce métalliques, par exemple en or, où les phénomènes physico-chimiques liant les différentes conditions de croissance aux propriétés morphologiques des nanofils de ZnO sont encore mal connus.

Le premier objectif de cette thèse est donc d'élucider les mécanismes en jeu lors de la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO synthétisés par CBD à partir de couches d'amorce en or, et ainsi de donner un éclairage sur les conditions optimales de croissance des nanofils de ZnO en vue de réaliser un nanogénérateur piézoélectrique. En particulier, la première étude montre l'influence de la microstructure de la couche d'amorce en or sur celles des nanofils de ZnO, et met en évidence la présence de deux populations de nanofils aux orientations distinctes. La seconde étude s'attache à étudier l'influence des caractéristiques principales du bain chimique, à savoir sa concentration en précurseurs et sa température. Le rôle prépondérant de la surstaturation du bain y est notamment mis en évidence.

2.1 Rôle de la morphologie de la couche d'amorce polycristalline en or

L'utilisation d'une couche d'or comme couche d'amorce lors de la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique est largement privilégiée, mais encore peu employée, dans le cadre de la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques. En effet, cette couche d'or permet de jouer le rôle d'électrode inférieure dans le dispositif final, tout en assurant le blocage des courants de fuite en formant un contact Schottky avec les nanofils de ZnO [41]. Néanmoins, les mécanismes de nucléation de ces nanofils depuis de telles couches ont été peu étudiés. En particulier, peu de données existent sur le rôle exact de la microstructure de la couche d'or sur la nucléation des nanofils de ZnO, qui joue pourtant un rôle crucial sur leurs propriétés morphologiques telles que leurs dimensions (*i.e.* longueur, diamètre), leur positionnement, leur densité et leur verticalité.

C'est dans ce cadre que nous proposons ici une étude déterminant l'impact des caractéristiques morphologiques de la couche d'amorce en or sur celles des nanofils de ZnO, et permettant d'en déduire plus généralement les mécanismes de nucléation du ZnO mis en œuvre. Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans *Nanotechnology* [329].

2.1.1 État de l'art

La présence d'une couche d'amorce déposée sur le substrat préalablement à la croissance des nanofils de ZnO par CBD est indispensable à l'obtention de réseaux de nanofils suffisamment denses, indépendamment de la nature du substrat [228]. Si l'utilisation de couches d'amorce en or est privilégiée pour l'intégration des nanofils de ZnO dans des dispositifs piézoélectriques, celle-ci est, de manière plus générale, préférentiellement constituée de grains de ZnO de taille nanométrique. En effet, de telles couches permettent d'obtenir facilement des réseaux de nanofils avec des densités relativement élevées (> 50 nanofils/μm^2) [233].

2.1.1.1 Croissance depuis une couche d'amorce polycristalline en ZnO

Ainsi, les mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO depuis des couches d'amorce polycristalline en ZnO ont fait l'objet de plusieurs études et sont maintenant bien compris [258,257,330,259,260]. Celles-ci ont notamment conduit à la mise en évidence de la nucléation des nanofils de ZnO par homoépitaxie (**Figure 2.1a**), indiquant une dépendance forte des propriétés structurales des nanofils sur celles des nanoparticules de la couche d'amorce [257,258]. En particulier, il a été montré que l'orientation [258,330] et la polarité [260] du ZnO sont transférées des nanoparticules aux nanofils. Ainsi, puisque les nanofils de ZnO croissent spontanément selon la direction <0001>, une couche d'amorce fortement texturée dans la direction <0001> est nécessaire à l'obtention d'un réseau de nanofils avec

une bonne verticalité. De plus, la taille des nanoparticules de ZnO influence directement la nature du site de nucléation, la densité et la verticalité des nanofils [257,258]. Deux cas de figure peuvent être distingués : i) lorsque les nanoparticules ont un diamètre moyen inférieur à 10 nm (**Figure 2.1b**), les nanofils nucléent au niveau des joints de grains et présentent une forte désorientation par rapport à la normale au substrat, ii) lorsque les nanoparticules ont un diamètre moyen supérieur à 50 nm (**Figure 2.1c**), les nanofils nucléent sur les surfaces libres des grains et présentent une très bonne verticalité [257].

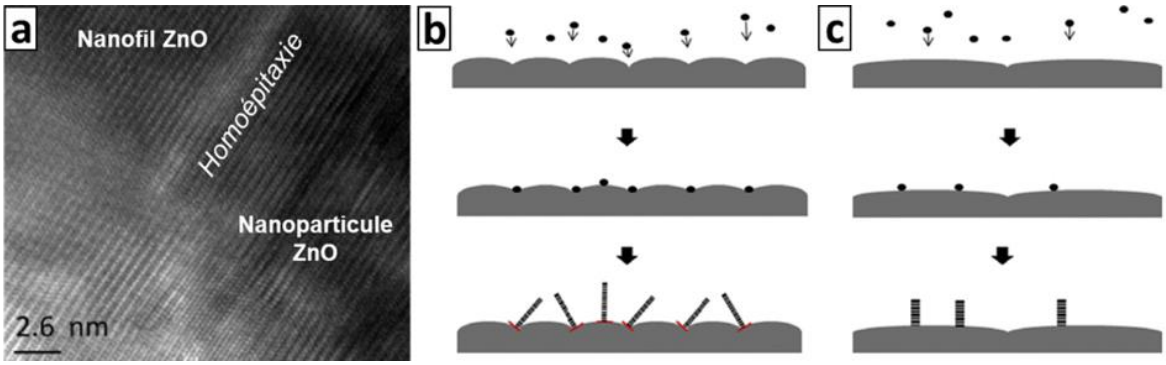

Figure 2.1 (a) Image HRTEM mettant en évidence la croissance par homoépitaxie d'un nanofil de ZnO depuis une nanoparticule de ZnO. Adapté à partir de Guillemin *et al.* [258]. (b,c) Représentations schématiques des mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO sur une couche d'amorce polycristalline en ZnO, dans le cas où la nucléation s'effectue (b) au niveau des joints de grains et (c) au niveau des surfaces libres des grains. D'après Chen et Wu [257].

2.1.1.2 Croissance depuis une couche d'amorce polycristalline en or

La possibilité de faire croître en solution des nanofils de ZnO depuis des couches d'amorce polycristallines en or a été montrée dans diverses études [141,165,167,168,174,239–248]. Par ailleurs, de tels réseaux de nanofils ont pu être intégrés avec succès dans des nanogénérateurs piézoélectriques [141,165,167,168,174]. Néanmoins, malgré l'importance du contrôle morphologique des nanofils de ZnO dans ces dispositifs, la compréhension de leurs mécanismes de formation depuis une couche d'amorce en or est encore largement incomplète. En conséquence, l'impact des propriétés structurales de cette couche d'amorce sur la morphologie des nanofils n'est pas connu. L'or est typiquement déposé sur le substrat par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique, conférant à la couche une structure polycristalline dont les grains sont fortement texturés selon la direction <111>. La nucléation des nanofils de ZnO sur ces nano-grains d'or est communément expliquée par la similarité des plans (111) de l'or, possédant une structure cubique à face centrée, et des plans (0001) du ZnO, possédant une structure wurtzite (**Figure 2.2a**). Ainsi, malgré une différence importante de paramètres de maille de 12,7 % entre ces plans, leur similarité permettrait l'hétéroépitaxie locale du ZnO sur l'or [239,241]. De plus, Shen *et al.* ont observé la région interfaciale entre le nano-grain d'or et le nanofil de ZnO (**Figure 2.2b**), qui s'est révélée être de très bonne qualité structurale, accréditant l'hypothèse d'une nucléation du ZnO par hétéroépitaxie [331]. Cependant, aucune preuve expérimentale directe n'a permis à ce jour de

révéler clairement la relation structurale à l'interface. Une nucléation du ZnO par hétéroépitaxie impliquerait une très forte influence des propriétés microstructurales de la couche d'amorce en or sur les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO.

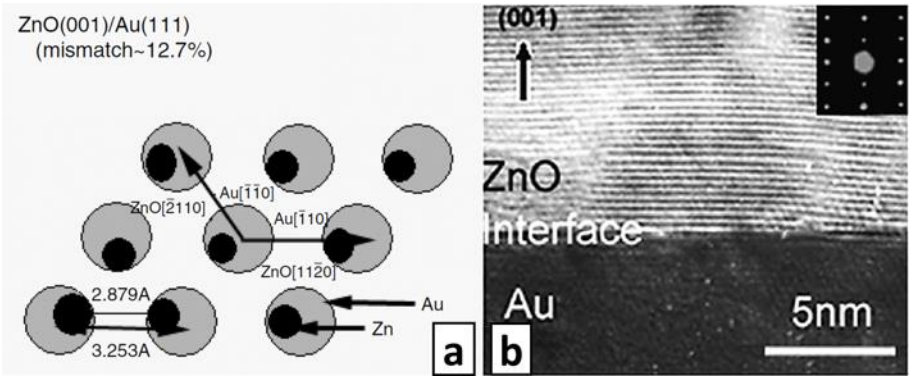

Figure 2.2 (a) Représentation schématique de la relation entre l'orientation des plans (111) de l'or et celle des plans (0001) du ZnO. D'après Cao *et al.* [241]. (b) Image HRTEM de la région interfaciale entre un nano-grain d'or et un nanofil de ZnO. D'après Shen *et al.* [331].

Dans ce contexte, il est crucial de pouvoir élucider les mécanismes de formation des nanofils de ZnO depuis des couches d'amorces polycristallines en or afin de contrôler précisément leur morphologie et ainsi améliorer les performances des nanogénérateurs piézoélectriques.

2.1.2 Caractérisations structurales de la couche d'amorce en or

Dans le cadre de cette étude, les propriétés structurales de la couche d'amorce polycristalline en or sont modifiées en faisant varier son épaisseur sur une gamme allant de 5 à 100 nm. La croissance des nanofils de ZnO par CBD est ensuite effectuée dans des conditions strictement identiques, afin d'isoler les seuls effets provenant de cette couche d'or. Enfin, les relations structurales entre la couche d'amorce et les nanofils sont caractérisées par microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (TEM).

2.1.2.1 Mode opératoire

La préparation des différentes couches d'amorce en or s'est faite selon plusieurs étapes, effectuées en salle blanche à la Plateforme des Technologies Avancées (PTA). Tout d'abord, des *wafers* en silicium (100) (ρ = 10 – 20 Ω.cm) servant de substrats ont été immergés dans une solution tampon de type BOE d'acide fluorhydrique (HF) puis rincés à l'eau déminéralisée, permettant le retrait de la couche native d'oxyde de silicium. Ensuite, ces substrats ont été placés dans un évaporateur sous vide (< 10^{-6} Torr) à température ambiante où une couche de titane de 10 nm a été déposée à une vitesse de 0,1 nm.s^{-1}. Enfin, dans le but de former la couche d'amorce en or, un dépôt d'or d'épaisseur variable a été effectué à une

vitesse de 0,25 nm.s^{-1}. Dans cette configuration, la couche de titane permet une adhésion renforcée de la couche d'or sur le substrat. Par cette approche, une série de 5 échantillons a été réalisée, comprenant des couches d'amorce en or de 5, 10, 20, 50 et 100 nm d'épaisseur, respectivement.

Les caractéristiques structurales de ces couches ont ensuite été déterminées par des mesures par AFM et DRX (**Figure 2.3** et **Figure 2.4**), présentées dans le **Tableau 2.1.** Les mesures par AFM ont été effectuées avec un microscope Bruker Innova en mode *tapping* en utilisant des pointes OTESPA-R3 (Bruker) ayant un diamètre de pointe de 7 – 10 nm. Les tailles moyennes des nano-grains ont été extraites en utilisant le logiciel Gwyddion et déduites à partir du maximum de l'ajustement de type log-normal de la distribution des tailles. Pour les caractérisations par DRX, des mesures θ-2θ suivant la configuration de type Bragg-Brentano standard ont été enregistrées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant la radiation Cu Kα_1 (λ = 0,15406 nm). La gamme d'acquisition a été scannée de 35 à 85 ° (en échelle 2θ) avec un pas de 0,01 ° et un temps de 3 s par pas. Les mesures en mode *rocking curves* ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens D500 utilisant la radiation Cu Kα moyenne (λ = 0,1544 nm). L'appareil est équipé d'un goniomètre 4 cercles (*i.e.* pour ω, 2θ, φ et χ), de fentes de Soller à 2,5 °, d'un filtre en nickel (Ni) et d'un détecteur à scintillation. Les *rocking curves* ont été enregistrées autour du pic de diffraction Au (111) selon le fichier ICDD 00-004-0784. ω a été varié entre 5 et 35 ° avec un pas de 0,1 ° et un temps de 2,5 s par pas.

2.1.2.2 Caractérisations par AFM

Les images AFM présentées sur la **Figure 2.3** montrent que les couches d'amorce en or obtenues sont polycristallines et composées d'un ensemble de nano-grains qui est clairement visible pour des couches d'une épaisseur supérieure à 20 nm. La rugosité quadratique moyenne (RMS) des couches d'amorce en or est comprise entre 0,15 et 1,27 nm et augmente continuellement avec l'épaisseur de la couche, indiquant une surface relativement lisse. La taille moyenne des nano-grains des couches d'amorce en or, reportée dans le **Tableau 2.1**, suit la même tendance et augmente continuellement de 35,5 ± 1,5 à 49,1 ± 1,5 nm lorsque l'épaisseur augmente de 5 à 100 nm.

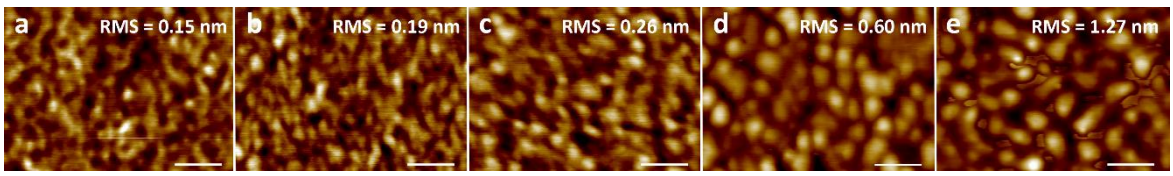

Figure 2.3 Images AFM des couches d'amorces en or avec une précision sur la rugosité quadratique moyenne (RMS) correspondante pour une épaisseur de (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 20 nm, (d) 50 nm, et (e) 100 nm. La barre d'échelle représente 100 nm.

2.1.2.3 Caractérisations par DRX

Les diagrammes de DRX en mode θ-2θ présentés sur la **Figure 2.4a** montrent par ailleurs que les couches d'amorce en or présentent une très forte texture suivant la direction <111> quelle que soit son épaisseur, comme révélé par les pics de diffraction (111) et (222) de l'or très prononcés à 38,4 et 81,9 °, respectivement. Aucun pic de diffraction additionnel n'apparaît sur les diffractogrammes. Ceci montre que la très grande majorité des nano-grains est orientée selon la direction <111> dès les premières étapes du dépôt. Cette forte texturation est communément expliquée comme la conséquence de la minimisation de l'énergie libre de la couche d'amorce en or qui se réduit ici à la contribution de l'énergie de surface pour des épaisseurs si faibles [332], puisque les plans denses {111} ont l'énergie de surface la plus basse au sein de la structure cubique $Fm\bar{3}m$ de l'or [333]. En revanche, aucune contribution de la sous-couche de titane n'est révélée par les diffractogrammes. À partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (111) de l'or, il est de plus possible d'en déduire la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire à la surface par l'équation de Debye-Scherrer suivante [334] :

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.1}$$

où θ est l'angle de Bragg expérimental du pic de diffraction Au (111), β la largeur à mi-hauteur du pic corrigée de l'élargissement expérimental, K un facteur de forme égal à 0,9, et λ la longueur d'onde du rayonnement X égal à 0,15406 nm. Les tailles moyennes des cristallites pour chaque épaisseur d'or sont reportées dans le **Tableau 2.1**. Comme attendu, celles-ci augmentent continuellement de 5,5 ± 0,1 à 69,0 ± 8,2 nm lorsque l'épaisseur de la couche d'amorce en or augmente de 5 à 100 nm. Ces valeurs ne correspondent pas aux valeurs extraites depuis les images AFM, qui donnent la taille moyenne des nano-grains dans le plan de la surface, ce qui pourrait être en partie lié à un effet de convolution entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon. Lorsque l'épaisseur augmente de 5 à 20 nm, les tailles moyennes des grains et des cristallites gardent une valeur proche, ce qui indique que les couches d'amorce en or sont composées d'une seule couche de nano-grains avec une forme relativement sphérique. Lorsque l'épaisseur augmente encore jusqu'à 100 nm, la taille moyenne des cristallites devient plus grande que la taille moyenne des nano-grains, mais bien plus petite que l'épaisseur des couches d'amorce en or. Ceci montre d'une part que les grains s'allongent et suivent une forme colonnaire lorsque l'épaisseur est augmentée au-delà de 50 nm, et d'autre part que les couches d'amorce en or sont composées d'un empilement de plusieurs couches de nano-grains.

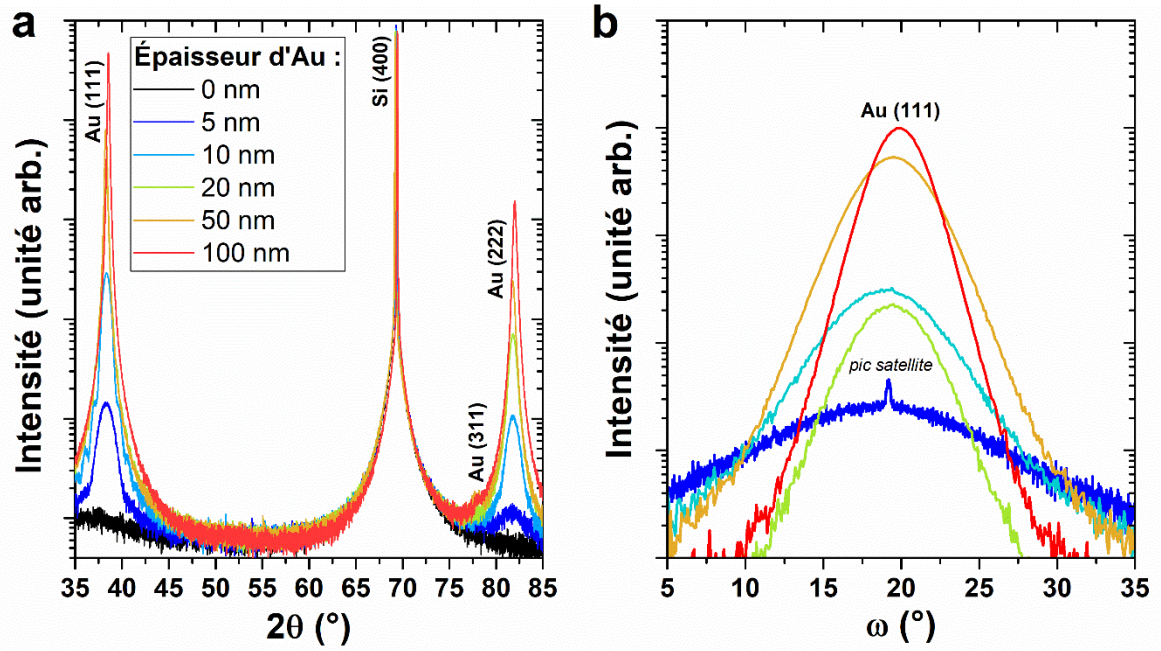

Figure 2.4 Diagrammes de DRX collectés sur les couches d'amorce en or de 5 à 100 nm d'épaisseur. (a) Scans θ-2θ, (b) *rocking curves* centrées sur le pic de diffraction Au (111).

Épaisseur d'or (nm)	RMS (nm)	Taille de grain (nm)	Taille de cristallite (nm)	Mosaïcité du plan (111)
5	0,15	35,5 ± 1,5	5,5 ± 0,1	6,9 ± 0,2
10	0,19	36,3 ± 1,5	9,6 ± 0,3	3,2 ± 0,1
20	0,26	38,6 ± 1,5	18,5 ± 0,9	2,4 ± 0,1
50	0,60	47,8 ± 1,4	41,5 ± 2,6	2,3 ± 0,1
100	1,27	49,1 ± 1,5	69,0 ± 8,2	1,6 ± 0,1

Tableau 2.1 Propriétés structurales des couches d'amorce en or de 5 à 100 nm d'épaisseur.

Les diagrammes de DRX collectés dans la configuration *rocking curves* autour du pic de diffraction Au (111) de l'or sont présentés dans la **Figure 2.4b**. À partir de ces diffractogrammes, la mosaïcité du plan (111) de l'or, qui est définie comme la désorientation moyenne de ce plan par rapport à la parallèle au substrat, peut être déduite expérimentalement à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (111) de l'or. Ces valeurs de mosaïcité sont ainsi reportées dans le **Tableau 2.1** pour chaque épaisseur d'or. Celle-ci décroît de 6,9 ± 0,2 à 1,6 ± 0,1 ° lorsque l'épaisseur de la couche d'amorce en or croît de 5 à 100 nm. Cette tendance indique que les couches d'amorce en or s'ordonnent progressivement durant le dépôt, conférant aux grains une meilleure orientation selon la direction <111>. En outre, il est possible de remarquer un pic satellite de diffraction (111) de l'or plus étroit collecté sur la couche d'amorce en or de 5 nm d'épaisseur. Ceci pourrait indiquer qu'un volume d'or de faible mosaïcité est présent en plus grande quantité

qu'attendu. Ainsi, soit plus de nano-grains ont une faible mosaïcité, soit les nano-grains avec une plus basse mosaïcité se développent plus rapidement.

2.1.3 Effet de la structure de la couche d'amorce en or sur la morphologie des nanofils de ZnO

2.1.3.1 Mode opératoire

Sur chaque échantillon de la série présentant une couche d'amorce en or d'épaisseur variable comprise entre 5 et 100 nm, la croissance des nanofils de ZnO par CBD a ensuite été effectuée dans des conditions strictement identiques : les échantillons ont été immergés pendant 3 h dans un bain de croissance chauffé à 90 °C, et constitué d'une solution aqueuse comprenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. La structure morphologique des nanofils de ZnO obtenus a ensuite été caractérisée par MEB (**Figure 2.5**) et par des figures de pôle par rayons X (**Figure 2.6**), permettant d'en déduire leurs dimensions et morphologies caractéristiques (*i.e.* longueur, diamètre, densité, verticalité) reportés dans le **Tableau 2.2** et le **Tableau 2.3**. Les images MEB ont été acquises sur un MEB à effet de champ FEI Quanta 250. Les diamètres et longueurs moyens des nanofils de ZnO ont été déterminés à partir de mesures sur plusieurs dizaines de nanofils révélés par les images MEB en vue de coupe alors que leurs densités moyennes ont été évaluées à partir du comptage de plusieurs centaines de nanofils sur des images MEB en vue de dessus. Les figures de pôle par rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre Siemens D500 utilisant la radiation Cu Kα moyenne (λ = 0,1544 nm). L'appareil est équipé d'un goniomètre 4 cercles (*i.e.* pour ω, 2θ, φ et χ), de fentes de Soller à 2,5 °, d'un filtre en nickel (Ni) et d'un détecteur à scintillation. Les figures de pôle par rayons X ont été enregistrées autour du pic de diffraction (0002) du ZnO selon le fichier ICDD 00-036-1451. Elles ont été reconstruites à partir de multiples scans φ (allant de 0 à 360 °) à plusieurs angles χ (allant de 0 à 90 °).

2.1.3.2 Caractérisations par MEB

Les images MEB collectées sur toute la série d'échantillons présentées sur la **Figure 2.5** révèlent que la croissance de nanofils de ZnO par CBD a pu avoir lieu quelle que soit l'épaisseur de la couche d'amorce polycristalline en or. Les nanofils présentent de plus une section hexagonale, qui est typiquement liée à leur structure wurtzite orientée selon l'axe polaire *c*. Les évolutions du diamètre moyen des nanofils, de leur longueur moyenne, de leur densité moyenne, et du volume déposé de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche d'amorce en or sont reportées dans le **Tableau 2.2**. Lorsque l'épaisseur des couches d'amorce en or augmente de 5 à 100 nm, la densité moyenne des nanofils de ZnO diminue continuellement de 5,7 ± 1,4 à 1,9 ± 0,9 nanofils/μm^2. Au contraire, leur longueur moyenne augmente jusqu'à saturation de 1,8 ± 0,2 à 2,4 ± 0,2 µm. Leur diamètre moyen n'est quant à lui que très peu affecté par la variation d'épaisseur de la couche d'amorce en or, et reste

compris entre 150 ± 40 et 190 ± 50 nm. Ceci entraîne de même un rapport de forme relativement stable compris entre 10,6 ± 4,9 et 14,0 ± 5,1. Le volume déposé de ZnO est aussi globalement constant autour de 0,10 – 0,20 $\mu m^3/\mu m^2$. En comparaison, les nanofils de ZnO synthétisés dans des conditions de croissance identiques depuis des couches d'amorce polycristalline en ZnO ont typiquement une densité bien plus élevée d'environ 50 – 100 nanofils/μm^2, et des longueurs et diamètres moyens plus faibles autour de 0,8 – 1,4 µm et 50 – 100 nm, respectivement [225,258].

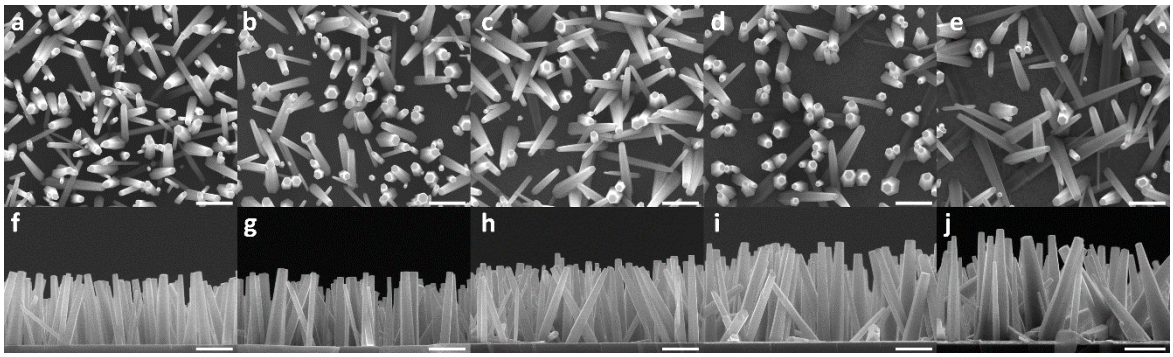

Figure 2.5 Images MEB en vue de dessus et en vue de coupe des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 90 °C sur des couches d'amorce en or de (a), (f) 5, (b), (g) 10, (c), (h) 20, (d), (i) 50, et (e), (j) 100 nm d'épaisseur, respectivement. La barre d'échelle représente 1 µm.

Épaisseur d'or (nm)	Diamètre moyen (nm)	Longueur moyenne (µm)	Rapport de forme	Densité moyenne (μm^{-2})	Volume déposé ($\mu m^3/\mu m^2$)
5	150 ± 40	1,8 ± 0,2	12,0 ± 4,5	5,7 ± 1,4	0,15 ± 0,07
10	170 ± 60	1,8 ± 0,2	10,6 ± 4,9	5,0 ± 0,8	0,17 ± 0,06
20	150 ± 40	2,1 ± 0,2	14,0 ± 5,1	3,8 ± 0,8	0,12 ± 0,05
50	190 ± 50	2,4 ± 0,3	12,6 ± 4,9	3,6 ± 1,0	0,20 ± 0,09
100	180 ± 50	2,4 ± 0,2	13,3 ± 4,8	1,9 ± 0,9	0,10 ± 0,06

Tableau 2.2 Propriétés structurales des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 90 °C sur des couches d'amorces en or de 5 à 100 nm d'épaisseur.

Les tendances inverses décrites dans le cas présent par la densité et la longueur moyenne des nanofils pour un volume déposé de ZnO stable sont typiques d'une croissance limitée par la diffusion des espèces réactives dans le bain [258,335]. En effet, selon ce mode de croissance, le flux limité d'espèces réactives arrivant au front de croissance impose un volume déposé de ZnO constant quelle que soit la densité de nanofils. Ainsi, une densité plus faible entraîne *a fortiori* une longueur moyenne de nanofils plus élevée, comme observé dans le cas présent. Néanmoins, si la longueur des nanofils de ZnO est directement dépendante du mode de croissance des nanofils, ce n'est pas le cas de leur densité, dont les variations sont principalement liées au processus de nucléation, lui-même relié aux caractéristiques

microstructurales de la couche d'amorce en or. Ainsi, on peut constater que, étonnamment, la nucléation des nanofils de ZnO est favorisée pour des couches d'amorce en or très fines (< 10 nm), puisque celles-ci permettent d'obtenir des réseaux de nanofils de densités plus élevées.

2.1.3.3 Figures de pôle par rayons X

Dans le but d'estimer quantitativement l'alignement vertical des nanofils de ZnO, des figures de pôle par rayons X collectées sur le pic de diffraction (0002) ont été effectuées, et sont présentées pour chaque épaisseur de couche d'amorce en or sur la **Figure 2.6a-e**. L'angle d'inclinaison moyen des nanofils de ZnO par rapport à la normale au substrat est déduit de ces figures de pôle en considérant la moitié de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (0002), et est reporté dans le **Tableau 2.3**. Il apparaît que l'angle d'inclinaison moyen des nanofils de ZnO décroît de 7,01 ± 0,55 ° à environ 3 °, lorsque l'épaisseur de la couche d'amorce en or croît de 5 à 100 nm. Ainsi, la verticalité des nanofils de ZnO s'améliore lorsque l'on augmente l'épaisseur de la couche d'amorce en or. De plus, ces valeurs sont étonnamment basses en comparaison de ce qui est typiquement obtenu dans la croissance de nanofils de ZnO par CBD depuis une couche d'amorce polycristalline de ZnO, le plus faible angle d'inclinaison moyen rapporté dans ce cas étant d'environ 6 ° [259]. Ceci montre qu'une grande majorité de nanofils, constituant une population primaire, présente une très bonne verticalité par rapport à la normale au substrat. Par ailleurs, on peut noter que l'angle d'inclinaison moyen de cette population primaire suit des valeurs très proches de celles de la mosaïcité des plans (111) d'or, suggérant une corrélation entre l'orientation des nano-grains d'or et celle des nanofils de ZnO.

De façon intéressante, outre le pic de diffraction (0002) principal centré en χ = 0 °, un pic de diffraction secondaire centré en $\chi \approx 25$ ° avec une intensité homogène selon toutes les directions φ est clairement montré sur les **Figure 2.6a-e**. Les intensités moyennes correspondantes, normalisées et intégrées selon toutes les directions φ, sont présentées en **Figure 2.6f**. Elles révèlent que le pic secondaire de diffraction apparaît quelle que soit l'épaisseur de la couche d'amorce d'or. Les positions de ces pics secondaires sont listées dans le **Tableau 2.3**. Ainsi, aux côtés de la population primaire majoritaire de nanofils de ZnO présentant une bonne verticalité, se tient une population secondaire minoritaire de nanofils avec un angle d'inclinaison moyen compris entre 15,7 ± 0,3 ° et 26,1 ± 0,2 ° suivant l'épaisseur de la couche d'or. L'intensité constante du pic secondaire observée selon φ indique que cette population ne possède pas d'orientation préférentielle dans le plan du substrat. Ainsi, la présence de ces deux populations de nanofils de ZnO aux orientations distinctes suggère deux mécanismes de nucléation différents depuis les couches d'amorce d'or.

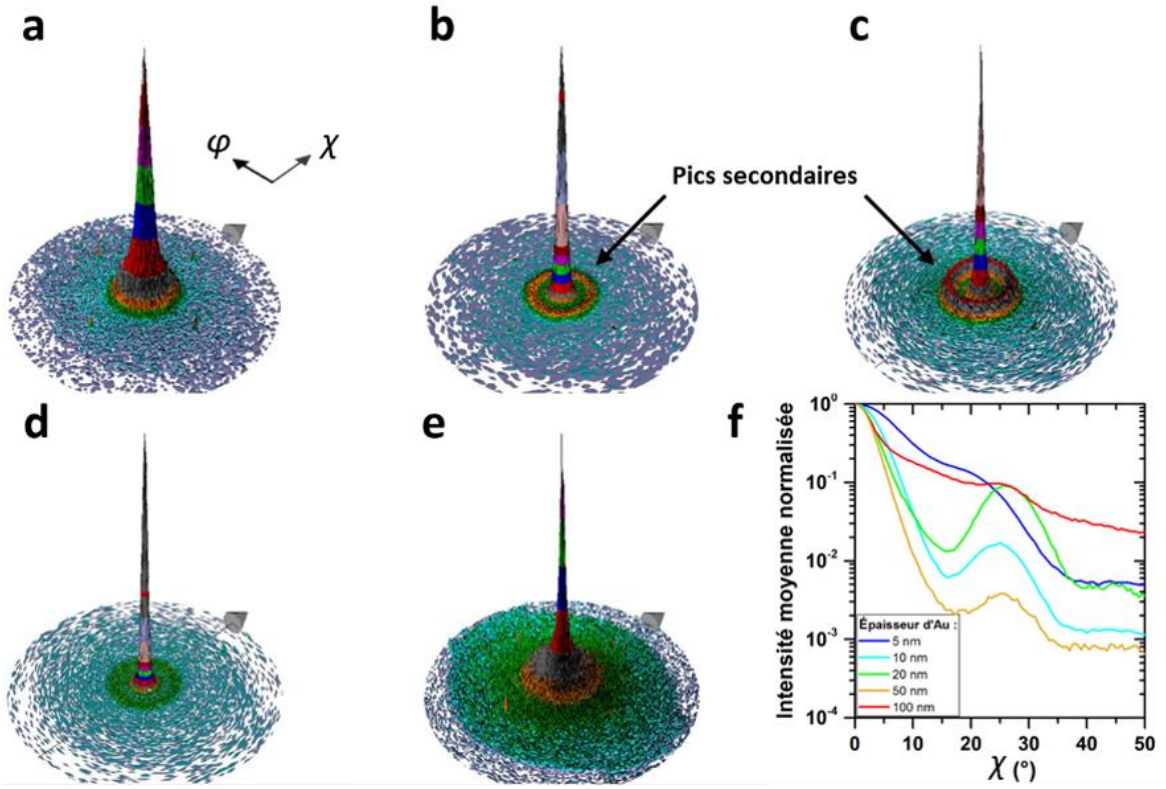

Figure 2.6 Figures de pôle par rayons X collectées autour du pic de diffraction (0002) des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 90 °C sur des couches d'amorce en or de (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 50, and (e) 100 nm d'épaisseur, respectivement. (f) Intensité moyenne normalisée intégrée le long de l'angle φ de la figure de pôle correspondante.

Épaisseur d'or (nm)	**Angle d'inclinaison des nanofils de ZnO (°)**	
	Population primaire	Population secondaire
5	7,01 ± 0,55	15,7 ± 0,3
10	4,16 ± 0,38	24,5 ± 0,5
20	3,13 ± 0,61	26,1 ± 0,2
50	2,87 ± 0,19	25,5 ± 0,2
100	3,08 ± 0,60	26,0 ± 0,5

Tableau 2.3 Angles d'inclinaison des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 90 °C sur des couches d'amorces d'or de 5 à 100 nm d'épaisseur. L'angle d'inclinaison de la population primaire des nanofils de ZnO correspond à la moitié de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction principal (0002), alors que l'angle d'inclinaison de la population secondaire correspond à la valeur de χ pour laquelle le pic secondaire atteint son maximum d'intensité.

2.1.4 Mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO

2.1.4.1 Mise en évidence du processus de nucléation de la population primaire de nanofils de ZnO

Afin d'identifier les mécanismes de nucléation du ZnO sur les couches d'amorce en or, des caractérisations avancées au TEM ont été effectuées. Les échantillons ont été préparés par sonde ionique focalisée (FIB) dans un microscope FIB-MEB Zeiss NVision40. Les images TEM conventionnelles et de haute résolution (HRTEM) (**Figure 2.7** et **Figure 2.8**) ont ensuite été réalisées dans un microscope JEOL-JEM 2010 opérant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 0,19 nm. Par ailleurs, une analyse de phase géométrique (GPA) a été effectuée selon la direction <0002> du nanofil de ZnO [336,337]. Un masque Gaussien avec une taille de 0,5 g a été utilisé pour sélectionner la fréquence g. Le masque GPA a été placé au niveau des taches de diffraction des plans (111) de l'or et (0002) du ZnO, comme illustré sur la **Figure 2.8b**. La région de référence a été sélectionnée dans la couche d'amorce en or, fixant ainsi le champ de déformation dans cette zone à zéro. De cette manière, le champ de déformation e_{zz} selon l'axe *c* a été calculé et reconstruit dans la carte des déformations présentée en **Figure 2.8c**.

Une image TEM conventionnelle montrant l'empilement des couches jusqu'au nanofil de ZnO dans le cas où 10 nm de titane et 20 nm d'or ont été déposés sur le substrat de silicium est présentée sur la **Figure 2.7a**. Par ailleurs, on peut voir que la sous-couche en titane est constituée de cristaux nanométriques, comme révélé par l'image HRTEM en **Figure 2.7b**.

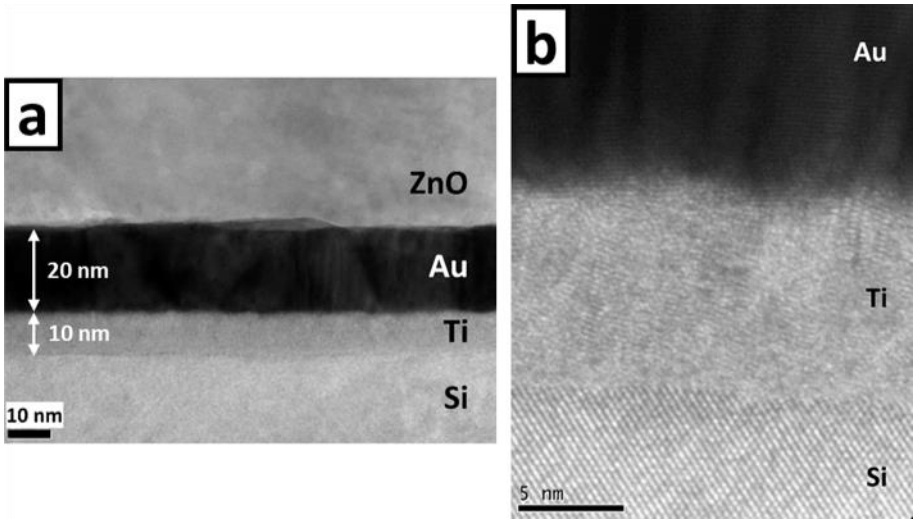

Figure 2.7 (a) Image TEM à faible grandissement montrant l'empilement des différentes couches depuis le substrat en silicium jusqu'au nanofil de ZnO, (b) Image HRTEM montrant la structure morphologique et les interfaces entre la couche d'amorce en or, la sous-couche de titane et le substrat en silicium.

La région interfaciale entre un nano-grain d'or, orienté selon la direction <111>, et un nanofil de ZnO, orienté selon la direction *c*, est présentée sur la **Figure 2.8**. On peut clairement constater depuis l'image HRTEM et son traitement par transformée de Fourier (**Figure 2.8a,b**), que les plans (111) de l'or et (0002) du ZnO sont quasiment parallèles entre eux. Ainsi, ce résultat montre que le nanofil de ZnO croît sur le nano-grain d'or par hétéroépitaxie. Par ailleurs, la carte de déformation reconstruite par GPA montre que la magnitude du champ de déformation e_{zz} selon l'axe *c* est d'environ 10 % dans le nanofil de ZnO par rapport à celle du nano-grain d'or (**Figure 2.8c**). Ceci est très proche du désaccord de paramètre de maille attendu entre l'or et le ZnO pour ces plans, puisque l'on a $\Delta d/d = \frac{d_{0002}-d_{111}}{d_{111}} = 10{,}54$ % où d_{111} et d_{0002} sont les distances inter-réticulaires des plans (111) de l'or et (0002) du ZnO, respectivement. La déformation épitaxiale entre le grain d'or et le nanofil de ZnO est donc complètement relâchée, ce qui est vraisemblablement accompli élastiquement par les parois des nanofils et plastiquement par la création de défauts étendus à l'interface (*i.e.* dislocations de *misfit*). Ces résultats montrent que la population primaire de nanofils de ZnO nuclée sur les plans libres (111) des nano-grains d'or à travers un mécanisme d'hétéroépitaxie, comme déjà suggéré dans [239,241]. L'hétéroépitaxie entre le ZnO et l'or est ainsi possible, malgré le grand désaccord de maille impliqué. Il s'agit en revanche d'une épitaxie dite non cohérente car relâchée au niveau de l'interface. Liu *et al.* ont par exemple rapporté l'hétéroépitaxie de nanoparticules d'or sur les facettes latérales de nanofils de ZnO et ont observé une relation d'épitaxie entre les plans semi-polaires (1$\bar{1}$01) du ZnO et les plans (002) d'or malgré un désaccord de maille de 17,4 % [338]. De plus, ce processus de nucléation par hétéroépitaxie implique que l'orientation des nanofils de ZnO est directement subordonnée à celle des plans (111) des nano-grains de la couche d'amorce en or, ce qui confirme la forte corrélation observée entre les valeurs de l'angle moyen d'inclinaison des nanofils et celles de la mosaïcité des plans (111) des nano-grains d'or.

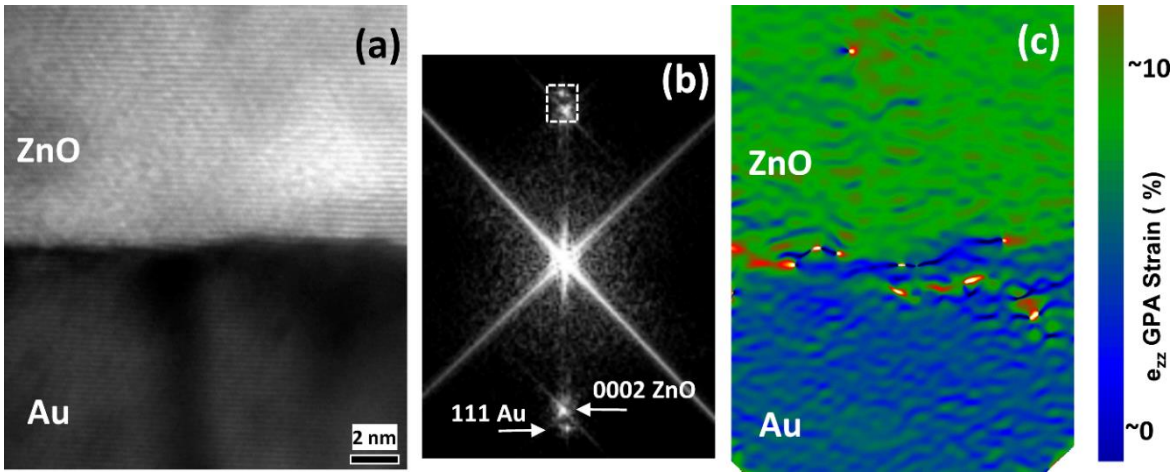

Figure 2.8 (a) Image HRTEM de la région interfaciale entre un nano-grain (111) d'or et un nanofil de ZnO orienté suivant l'axe *c*. (b) Traitement par transformée de Fourier. La zone rectangulaire indique la position du masque GPA. (c) Carte de déformation reconstruite par GPA, dans laquelle le champ de déformation a été considéré comme nul dans la couche d'amorce en or.

2.1.4.2 Processus de nucléation de la population secondaire de nanofils de ZnO

La population secondaire minoritaire de nanofils de ZnO, avec un angle d'inclinaison moyen compris entre 15,7 ± 0,3 et 26,1 ± 0,2 ° par rapport à la normale au substrat suivant l'épaisseur de la couche d'amorce en or, est supposée suivre un mécanisme de nucléation distinct de la population primaire majoritaire. Cette forte désorientation pourrait être causée par la formation de germes de nanofils sur des nano-grains d'or présentant une facette distincte du plan (111) parallèle à la surface. Dans le but de minimiser l'énergie de surface, les grains d'or forment typiquement des creux aux joints de grains, qui à leur tour peuvent mener à la formation de facettes sur les bords des grains en raison de l'anisotropie du cristal [332]. Ces facettes peuvent avoir différentes orientations possibles ([100], [211], [332], ...), dépendant essentiellement de la taille de grain mais aussi de l'amplitude de la déformation dans la couche d'amorce [339]. Une de ces facettes possibles est orientée selon la direction [211], qui a un angle d'inclinaison de 19,5 ° par rapport à la direction [111]. Cet angle est cohérent avec l'angle d'inclinaison moyen des nanofils de ZnO de la population secondaire, si l'on prend en compte la mosaïcité des nano-grains d'or qui peuvent induire une variabilité sur la distribution des angles mesurés. Ceci suggère fortement que ces nanofils de ZnO nucléent sur les facettes (211) des nano-grains d'or, comme représenté schématiquement dans la **Figure 2.9**. Les proportions variables des populations primaire et secondaire des nanofils de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche d'amorce en or pourraient résulter de l'influence de la taille des grains sur la présence des facettes (211).

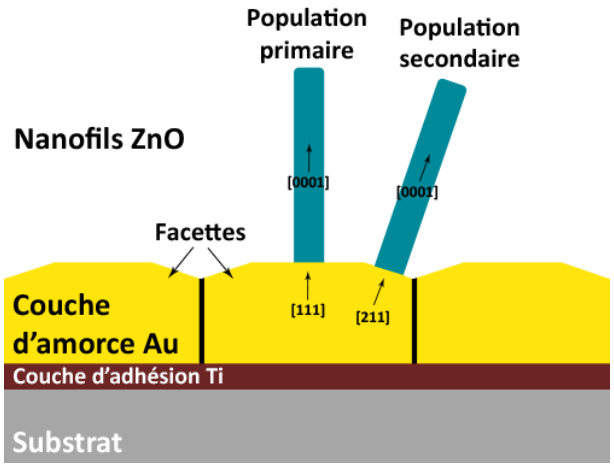

Figure 2.9 Représentation schématique des populations primaire et secondaire de nanofils de ZnO. La population primaire croît sur les facettes (111) des nano-grains d'or alors que la population secondaire croît sur les facettes (211) des nano-grains d'or.

2.1.5 Résumé de l'étude

La formation des nanofils de ZnO synthétisés par CBD sur des couches d'amorce polycristallines en or déposées par évaporation sous vide a été étudiée pour des épaisseurs

comprises entre 5 et 100 nm. Les couches d'amorce en or sont composées de grains de taille nanométrique fortement texturés selon la direction <111>, comme montré par les mesures AFM et DRX. En augmentant son épaisseur de 5 à 100 nm, la rugosité de la couche d'amorce en or et la taille moyenne des nano-grains augmentent, alors que la mosaïcité des plans (111) d'or est fortement réduite. Par ailleurs, les nanofils de ZnO montrent des densités plus élevées (> 5 nanofils/μm^2) lorsque l'épaisseur de la couche d'amorce en or est inférieure à 10 nm. A l'inverse les figures de pôle par rayons X ont révélé que la verticalité moyenne de la population primaire de nanofils de ZnO s'améliore lorsque la couche d'amorce en or s'épaissit, l'angle d'inclinaison moyen atteignant environ 3 ° pour des couches d'or supérieures à 20 nm d'épaisseur. De plus, ces figures de pôle ont montré que le réseau de nanofils de ZnO est composé de deux populations de nano-objets aux morphologies propres. La population primaire majoritaire de nanofils de ZnO, présentant un bon alignement vertical selon l'axe *c*, est formée par hétéroépitaxie sur les plans libres (111) des nano-grains d'or, comme révélé par les caractérisations TEM. La population secondaire minoritaire de nanofils de ZnO a un angle d'inclinaison moyen d'environ 20 ° par rapport à la normale au substrat, ce qui provient vraisemblablement de la nucléation des nanofils sur les facettes (211) d'or formées sur les bords des nano-grains.

Ainsi, de la même manière que lors de la croissance de nanofils de ZnO par CBD depuis des couches d'amorces formées de nanoparticules de ZnO, une relation forte existe entre les propriétés structurales des couches d'amorce polycristallines en or et celles des nanofils de ZnO. En particulier, la nucléation de la population primaire de nanofils par hétéroépitaxie induit un lien direct entre l'orientation des nano-grains d'or et celle des nanofils de ZnO. De plus, le nombre de sites de nucléation disponibles sur la couche d'amorce en or varie considérablement avec sa morphologie, entraînant de forts changements dans la densité des nanofils de ZnO. Dans le cadre du développement de nanogénérateurs piézoélectriques, des réseaux de nanofils de ZnO relativement denses et présentant une bonne verticalité sont souhaités. Néanmoins, cette étude nous a montré qu'un compromis doit être trouvé entre, d'une part, des réseaux de nanofils de ZnO plus denses atteints pour des épaisseurs de couche d'amorce en or épaisses (> 20 nm), et d'autre part, des meilleures verticalités atteintes pour des épaisseurs de couche d'amorce en or très fines (< 10 nm). En outre, la population secondaire de nanofils de ZnO, présente quelle que soit l'épaisseur de la couche d'amorce en or, n'est pas souhaitable en raison de sa forte désorientation par rapport à la normale au substrat [42]. Ainsi, la seule optimisation de la couche d'amorce en or n'est pas suffisante pour l'obtention d'un réseau de nanofils présentant des propriétés morphologiques optimales dans le cadre de son intégration dans des nanogénérateurs piézoélectriques. D'autres paramètres de croissance, telles que la température du bain chimique ou sa concentration en précurseurs, doivent alors être également considérées. Pour cela, nous choisissons de fixer l'épaisseur de la couche d'amorce en or à 50 nm dans la suite de ce chapitre.

2.2 Rôle des propriétés du bain chimique

Comme nous avons pu le voir lors de l'étude de la structure de la couche d'amorce en or, les variations des différentes propriétés morphologiques des nanofils de ZnO (*i.e.* leur longueur, diamètre, densité et verticalité) sont généralement fortement interdépendantes. Afin d'optimiser simultanément ces propriétés, il est alors nécessaire de définir plusieurs degrés de liberté supplémentaires en identifiant d'autres paramètres influençant la morphologie des nanofils de ZnO lors de leur croissance par CBD. Les propriétés du bain chimique, telles que sa composition ou sa température, jouent typiquement un rôle central dans la formation et l'allongement des nanofils [243,244]. Dans ce cadre, nous proposons à présent de déterminer l'influence de i) la concentration des précurseurs ($Zn(NO_3)_2$ et HMTA) présent dans le bain chimique et de ii) la température du bain sur la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés depuis des couches d'amorce en or. De plus, en nous appuyant sur des simulations thermodynamiques, des éléments de compréhension sont donnés sur les mécanismes en jeu lors de la variation de ces conditions de croissance.

2.2.1 État de l'art

Divers travaux ont déjà mis en évidence l'influence des paramètres du bain chimique sur la croissance des nanofils de ZnO par CBD depuis une couche d'amorce en or. Parmi ceux-ci, l'influence de la concentration des précurseurs [243,244], de la température du bain chimique [167,243,244], du temps de croissance [167,243,244], mais aussi l'influence de la présence d'additifs [167,244,247,248], ont notamment été étudiées. Xu *et al.* ont montré une forte variation de la densité des nanofils de ZnO avec la concentration des précurseurs (**Figure 2.10a**) [243] : cette densité croît jusqu'à un maximum supérieur à 1 nanofil/µm² atteint pour une concentration de 5 mM, puis décroît ensuite légèrement pour des concentrations plus élevées. De plus, l'augmentation du pourcentage de la surface recouverte par les nanofils de ZnO sur toute la gamme de concentration étudiée (jusqu'à 100 mM) indique une augmentation importante du diamètre des nanofils. Par ailleurs, cette même étude a montré qu'il existe un optimum de température pour la croissance des nanofils de ZnO situé autour de 70 °C (**Figure 2.10b**) [243], pour lequel les nanofils de ZnO montrent une bonne verticalité ainsi qu'une densité et des rapports de forme maximisés. De manière similaire, Tian *et al.* ont révélé que cet optimum de température se situe autour de 80 °C [167]. Par une approche statistique et la mise en place de plans d'expériences, Xu *et al.* ont effectué une optimisation simultanée de plusieurs paramètres (concentration des précurseurs, température et temps de croissance) afin de maximiser le rapport de forme des nanofils de ZnO [244]. Leurs travaux montrent que des conditions optimales sont obtenues lorsque 1 mM de précurseurs est porté à une température de 80 °C pendant 30 h, donnant lieu à la formation de nanofils de ZnO avec un rapport de forme de 22,3 (**Figure 2.10c**). En comparaison, les rapports de forme typiquement obtenus sans optimisation particulière des

conditions de croissance se situent autour de 10 – 14, comme montré dans la **Section 2.1.3.2**. Enfin, on peut noter l'effet important de l'ajout d'ammoniaque (NH_4OH) dans le bain chimique, amenant à des variations de densités des nanofils de ZnO sur deux ordres de grandeur, comme révélé par Boubenia *et al.* [248].

Ainsi, de ces résultats se dégagent des gammes de concentration et de température préférentielles pour la croissance de nanofils de ZnO par CBD depuis une couche d'amorce en or, qui se situent respectivement autour de 1 – 5 mM et 70 – 80 °C. Néanmoins, ces études systématiques ne permettent pas de comprendre les mécanismes physico-chimiques à l'œuvre durant la croissance des nanofils de ZnO par CBD pouvant expliquer l'origine des variations morphologiques observées.

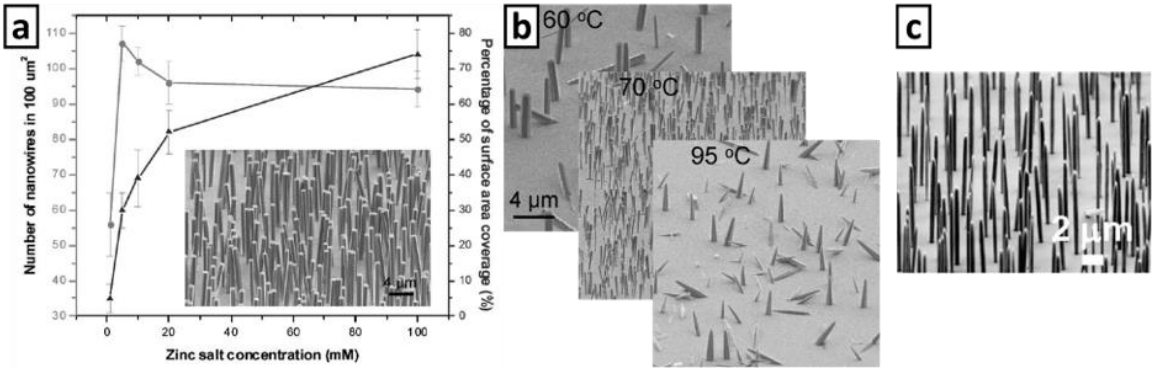

Figure 2.10 (a) Évolutions de la densité de nanofils de ZnO (ligne avec les points de donnée circulaires) et du pourcentage de la surface recouverte par les nanofils de ZnO (ligne avec les points de donnée triangulaires) en fonction de la concentration des précurseurs pour une zone de 100 μm^2. L'insert montre une image typique de nanofils de ZnO synthétisés avec 5 mM de précurseurs. D'après Xu *et al.* [243]. (b) Images MEB en vue inclinée de nanofils de ZnO synthétisés à 60, 70, et 95 °C, respectivement. Adapté à partir de Xu *et al.* [243]. (c) Image MEB en vue inclinée de nanofils de ZnO synthétisés avec 1 mM de précurseurs, à 80 °C, pendant 30 h, et présentant un rapport de forme de 22,3. D'après Xu *et al.* [244].

2.2.2 Mode opératoire

Afin d'étudier l'influence de la concentration des précurseurs et de la température du bain chimique sur les mécanismes de formation des nanofils de ZnO, deux séries d'échantillons distinctes ont été réalisées. Ces échantillons ont été préparés à partir de substrats en silicium (100). Sur chacun d'eux, une sous-couche d'adhésion de 10 nm de titane et une couche d'amorce en or, dont l'épaisseur est ici fixée à 50 nm, ont été déposées par évaporation sous vide suivant la même procédure que celle décrite à la **Section 2.1.2**. La croissance des nanofils de ZnO par CBD a ensuite été effectuée en immergeant chaque échantillon dans un bain chimique aux caractéristiques variables. Dans le cas de la série en concentrations, le bain a été chauffé à 85 °C pendant 3 h, et les concentrations en $Zn(NO_3)_2$ et HMTA ont été variées en proportions équimolaires pour former une série de 9 échantillons dont les nanofils de ZnO ont été obtenus avec 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 80, et 100 mM de précurseurs, respectivement. Dans le cas de la série en températures, le bain a contenu du

$Zn(NO_3)_2$ et du HMTA avec une concentration équimolaire fixée à 20 mM, et a été chauffé pendant 50 min à des températures de 66, 75, 85, et 94 °C, respectivement, formant ainsi une série de 4 échantillons. Les conditions expérimentales utilisées pour les séries d'échantillons en concentrations et en températures sont récapitulées dans le **Tableau 2.4**.

Série	Température du bain (°C)	$[Zn(NO_3)_2]$ = [HMTA] (mM)	Temps total de croissance
Série en concentrations (Section 2.2.3)	85	1	3 h
	85	3	3 h
	85	5	3 h
	85	10	3 h
	85	20	3 h
	85	30	3 h
	85	50	3 h
	85	80	3 h
	85	100	3 h
Série en températures (Section 2.2.4)	66	20	50 min
	75	20	50 min
	85	20	50 min
	94	20	50 min

Tableau 2.4 Conditions utilisées pour la synthèse de nanofils de ZnO par CBD des séries d'échantillons en concentrations et en températures.

Les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO ont ensuite été révélées par des images de microscopie électronique acquises sur un MEB à effet de champ FEI Quanta 250. Pour chaque échantillon, les diamètres et longueurs moyens ainsi que les angles d'inclinaison par rapport à la normale au substrat des nanofils de ZnO ont été déterminés à partir de mesures sur 100 nanofils des images MEB en vue de coupe, alors que leurs densités moyennes ont été évaluées à partir de l'analyse des images MEB en vue de dessus. Les taux de recouvrement, définis comme le rapport entre la surface recouverte par les facettes *c* formant le sommet des nanofils de ZnO et la surface totale, ont été estimés depuis les images MEB en vue de dessus, grâce à l'application d'un filtre avec le logiciel ImageJ. De plus, les variations de pH et de température *in situ* du bain chimique ont été mesurées durant chaque croissance avec une électrode pH InLab Versatile Pro de Mettler Toledo.

Enfin, des simulations thermodynamiques ont été effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ afin de déterminer le pH, la concentration d'équilibre des ions NH_4^+, ainsi que le rapport de sursaturation des ions Zn(II) dans le bain de croissance en fonction de la concentration des précurseurs. L'ion Zn^{2+} est considéré comme l'unique cation métallique,

qui est capable de former des complexes avec trois ligands possibles, NH_3, NO_3^-, et HO^-, notés *L*, par la réaction générale suivante : $nZn^{2+} + iL \leftrightarrow Zn_nL_i^{2n+}$, où $Zn_nL_i^{2n+}$ est le complexe considéré et *i* la coordination. L'équilibre thermodynamique global a été calculé à partir des constantes de stabilité $\beta_i^L = \frac{[Zn_nL_i^{2n+}]}{[Zn^{2+}]^n[L]^i}$ associées à chaque réaction de complexation, et dont les valeurs à 25 °C ont été prises dans la base de données du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [340], puis déduites à 66, 75, 85, ou 94 °C à partir de la relation de Van't Hoff [341].

2.2.3 Rôle de la concentration des précurseurs

Dans le cadre de cette étude, la concentration des précurseurs ($Zn(NO_3)_2$ et HMTA) présents durant la croissance des nanofils de ZnO par CBD varie en proportion équimolaire dans une gamme allant de 1 à 100 mM. Tous les autres paramètres (*i.e.* la température, le temps de croissance et les propriétés de la couche d'amorce en or) sont gardés constants pendant ces croissances. Les propriétés morphologiques des nanofils obtenus sont ensuite caractérisées par MEB. De plus, une analyse des équilibres chimiques est menée en couplant des mesures de pH *in situ* à des simulations thermodynamiques.

2.2.3.1 Évolutions des propriétés morphologiques des nanofils

Les images MEB collectées sur toute la série d'échantillons présentée en **Figure 2.11** révèlent de fortes variations morphologiques des nanofils de ZnO lorsque la concentration des précurseurs dans le bain chimique est modifiée entre 1 et 100 mM. Afin de quantifier précisément ces variations, la longueur moyenne, le diamètre moyen, la densité moyenne, et le taux de recouvrement des nanofils de ZnO ont été mesurés pour chaque échantillon, permettant en outre d'en déduire leur rapport de forme, le volume total de ZnO déposé, et le volume moyen par nanofil de ZnO. Les évolutions de toutes ces grandeurs en fonction de la concentration des précurseurs sont reportées dans la **Figure 2.12a**.

Nous constatons que, étonnamment, la longueur moyenne des nanofils de ZnO est relativement constante et reste comprise entre 1,4 et 2,0 µm. Le diamètre moyen de ces nanofils diminue légèrement de 190 à 120 nm lorsque la concentration s'accroît de 1 à 50 mM, puis augmente drastiquement jusqu'à 950 nm lorsque la concentration atteint 100 mM. De fait, ceci entraîne un rapport de forme relativement stable compris entre 9,9 et 13,4, lorsque la concentration augmente jusqu'à 50 mM, et qui diminue ensuite fortement jusqu'à 2,0 lorsque la concentration atteint 100 mM. La densité moyenne des nanofils de ZnO connaît une nette augmentation de 0,5 à 17,4 nanofils/µm^2 lorsque la concentration augmente de 1 à 50 mM, mais décroît ensuite jusqu'à 1,5 nanofils/µm^2 lorsque la concentration atteint 100 mM. En revanche, le taux de recouvrement est en constante augmentation de 0,02 jusqu'à 0,54 lorsque la concentration augmente de 1 à 100 mM ; la chute de densité observée au-delà de 50 mM est ainsi contrebalancée par la forte

augmentation du diamètre des nanofils. Le volume total de ZnO déposé augmente exponentiellement avec la concentration, en passant de 0,023 à 1,7 $\mu m^3/\mu m^2$ lorsque la concentration augmente de 1 à 100 mM. Ceci montre que, malgré une cinétique de cristallisation du ZnO constante, une plus grande quantité de précurseurs introduit dans le bain permet l'apparition d'une plus grande quantité de ZnO cristallisé. En l'occurrence, l'augmentation du volume déposé se traduit ici par la forte augmentation de la densité des nanofils jusqu'à 50 mM, puis par la forte augmentation de leur diamètre au-delà de 50 mM. Par ailleurs, puisque la longueur des nanofils de ZnO est relativement constante, l'évolution du volume moyen par nanofil de ZnO suit directement celle de leur diamètre : ce volume diminue légèrement de 0,045 à 0,014 μm^3 lorsque la concentration augmente de 1 à 50 mM, et augmente ensuite drastiquement jusqu'à 1,1 μm^3 lorsque la concentration atteint 100 mM.

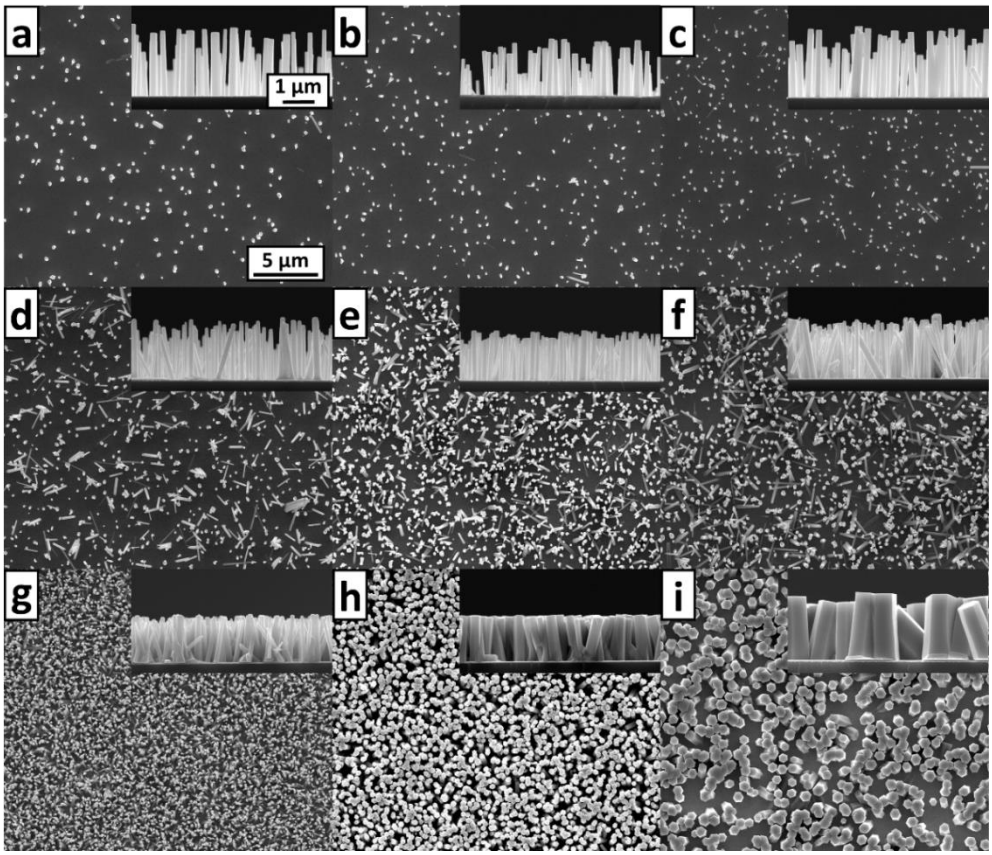

Figure 2.11 Images MEB en vue de dessus et en vue de coupe des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 85 °C et avec des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 10, (e) 20, (f) 30, (g) 50, (h) 80, et (i) 100 mM, respectivement.

Les angles d'inclinaison d'une population de 100 nanofils de ZnO ont été mesurés pour chaque échantillon, permettant d'en déduire leur valeur moyenne et leur distribution en fonction de la concentration des précurseurs, qui sont présentées dans les **Figure 2.12a** et **Figure 2.12b**, respectivement. L'angle d'inclinaison moyen des nanofils de ZnO augmente fortement d'environ 1 à 6 ° lorsque la concentration augmente de 1 à 10 mM, puis augmente de manière plus progressive jusqu'à environ 8 ° lorsque la concentration atteint 100 mM.

Afin d'isoler l'évolution de l'orientation de la population primaire de nanofils de ZnO telle qu'elle a été identifiée dans la **Section 2.1.3.3**, l'angle d'inclinaison moyen des nanofils a aussi été reporté en excluant tous les nanofils présentant un angle d'inclinaison supérieur à 15 °, éliminant ainsi la contribution de la population secondaire fortement désorientée. On observe alors que, jusqu'à une concentration de 5 mM, la population primaire de nanofils de ZnO possède un angle d'inclinaison moyen autour de 1 ° très proche de la valeur moyenne relevée pour tous les nanofils, suggérant que la population secondaire est négligeable dans cette gamme de concentration. Ceci est confirmé par les distributions des angles d'inclinaison correspondants, montrant que la quasi-totalité des nanofils (> 90 %) possède un angle d'inclinaison inférieur à 5 ° sur cette gamme de concentration.

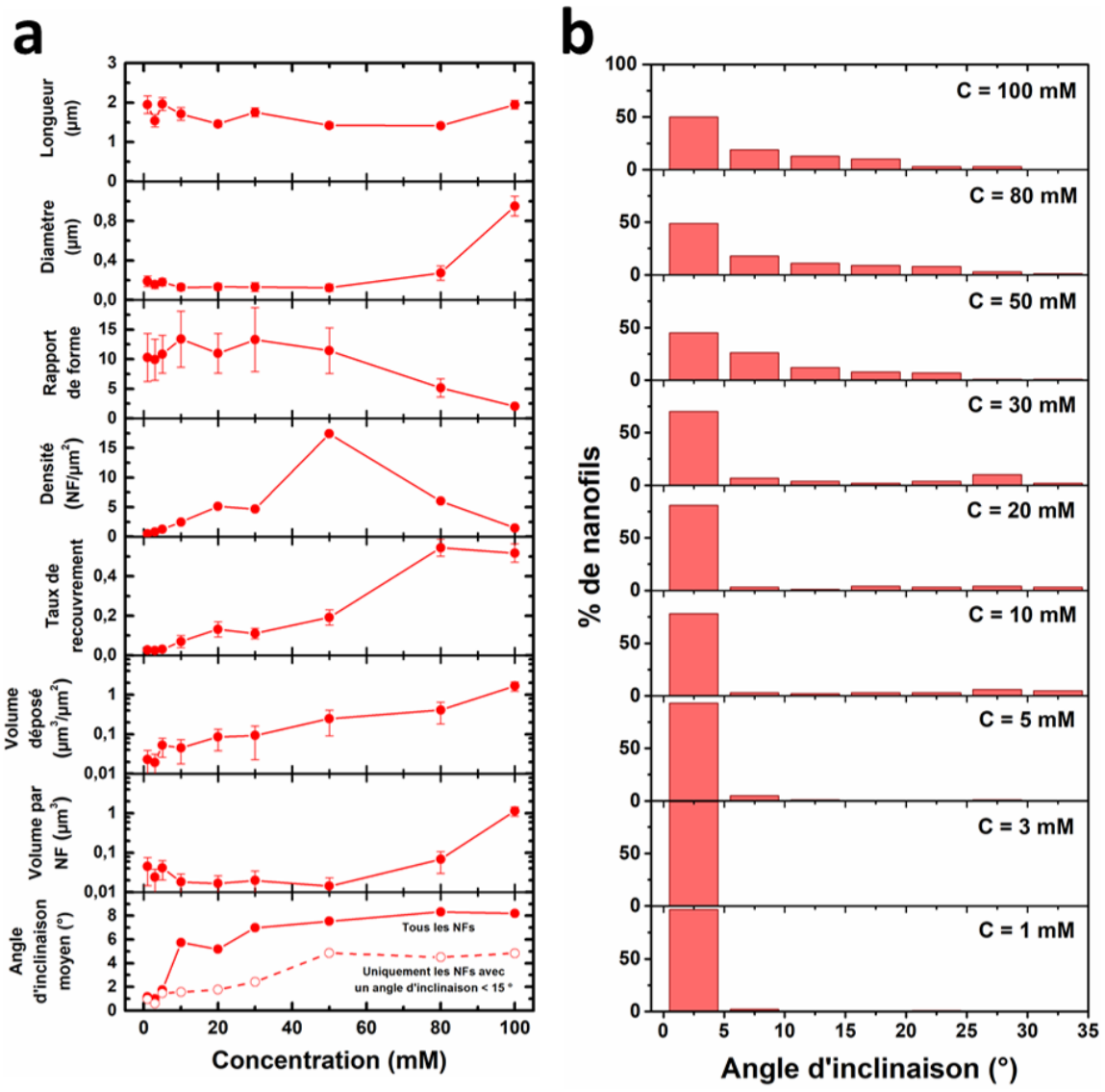

Figure 2.12 (a) Évolutions de la longueur moyenne, du diamètre moyen, du rapport de forme moyen, de la densité moyenne, du taux de recouvrement, du volume déposé, du volume par nanofil, et de l'angle d'inclinaison moyen de nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 85 °C en fonction des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. (b) Histogrammes représentant la distribution des angles d'inclinaison des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 85 °C pour chaque concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA étudiée.

Au-delà de 5 mM, l'angle d'inclinaison moyen de la population primaire augmente progressivement, puis se stabilise autour de 5 ° à partir de 50 mM. Il est en outre largement inférieur à la valeur relevée pour tous les nanofils, suggérant que les deux populations primaire et secondaire de nanofils de ZnO coexistent dans cette gamme de concentration. Les distributions des angles d'inclinaison montrent que, lorsque la concentration est comprise entre 10 et 30 mM, la diminution de la proportion de nanofils avec un bon alignement vertical (70 à 80 % ont un angle d'inclinaison < 5 °) s'accompagne d'une augmentation de la proportion de nanofils ayant une forte désorientation, comprise entre 15 et 35 °. Ainsi, dans cette gamme, nous pouvons clairement distinguer les deux populations primaire et secondaire de nanofils.

Lorsque la concentration est comprise entre 50 et 100 mM, la proportion de nanofils possédant un bon alignement vertical diminue encore (45 à 50 % ont un angle d'inclinaison < 5 °). Néanmoins, les angles d'inclinaison des nanofils restants sont répartis sur des valeurs allant de 5 à 35 ° et aucune orientation préférentielle secondaire ne peut être dégagée. Dans cette gamme de concentration, les deux populations secondaire et primaire de nanofils ne peuvent donc plus être clairement distinguées. Par ailleurs, on peut noter que, pour une concentration de 30 mM, l'angle d'inclinaison moyen de la population primaire est de 2,4 °, ce qui est cohérent avec la valeur de 2,87 ± 0,19 ° obtenue dans la **Section 2.1.3.3** pour des nanofils synthétisés dans des conditions similaires.

Ainsi, l'analyse de l'évolution de ces propriétés morphologiques des nanofils de ZnO en fonction de la concentration de précurseurs permet de dégager trois régimes de croissance distincts. Jusqu'à une concentration de 5 mM, la synthèse de ZnO par CBD donne lieu à des nanofils peu nombreux (< 2 nanofils/μm^2), mais qui présentent de hauts rapports de forme (> 9,9) et une très bonne verticalité (≈ 1 ° d'inclinaison). Tous les nanofils sont en effet obtenus selon le mécanisme de formation correspondant à la population primaire de nanofils. Lorsque la concentration est comprise entre 5 et 50 mM, les nanofils de ZnO obtenus deviennent bien plus nombreux (jusqu'à 17,4 nanofils/μm^2), mais présentent un alignement vertical globalement moins bon (≈ 5 - 8 ° d'inclinaison). Ceci traduit l'apparition de la population secondaire de nanofils de ZnO fortement désorientée d'environ 20 – 25 ° par rapport à la normale au substrat (voir **Section 2.1.3.3**) aux côtés de la population primaire de nanofils. À partir d'une concentration de 50 mM, les nanofils de ZnO coalescent, entraînant une forte augmentation de leurs diamètres (jusqu'à 950 nm) et une chute de leur densité (1,47 nanofils/μm^2). De plus, même si l'angle d'inclinaison moyen des nanofils reste stable autour de 8 °, ils n'ont plus d'orientation préférentielle et les populations primaire et secondaire de nanofils ne sont plus distinguables.

2.2.3.2 Propriétés thermodynamiques du bain chimique

Afin de connaître les propriétés thermodynamiques du bain lors de la croissance des nanofils de ZnO par CBD, des mesures de pH *in situ* ont été collectées pour des concentrations de précurseurs allant de 10 à 100 mM, et sont présentées dans la **Figure 2.13a**.

Au début de la croissance, une chute importante du pH dans le bain est observée quelle que soit la concentration, correspondant typiquement au chauffage du bain jusqu'à 85 °C. Même si la température de 60 °C, à partir de laquelle la précipitation du ZnO est activée, est atteinte au bout de quelques minutes, il faut attendre environ 45 min avant que la température du bain soit complètement stabilisée à sa température finale. Une fois cette température atteinte, le pH reste relativement stable tout au long de la croissance, dans une gamme comprise entre 5,2 et 6,0 suivant la concentration du bain en précurseurs. Une légère augmentation du pH au cours de la croissance est tout de même visible pour des concentrations comprises entre 10 et 30 mM, ce qui peut être attribué à l'hydrolyse progressive du HMTA permettant l'enrichissement du bain en ions HO^- suivant les réactions (voir **Section 1.4.1** du **Chapitre 1**) :

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3 \quad (2.2)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + HO^- \quad (2.3)$$

Cette augmentation du pH peut en outre être liée à un ralentissement de la cinétique de consommation des ions HO^- par les nanofils de ZnO en croissance suivant les réactions :

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- \quad (2.4)$$

$$Zn^{2+} + 2HO^- \leftrightarrow ZnO_s + H_2O \quad (2.5)$$

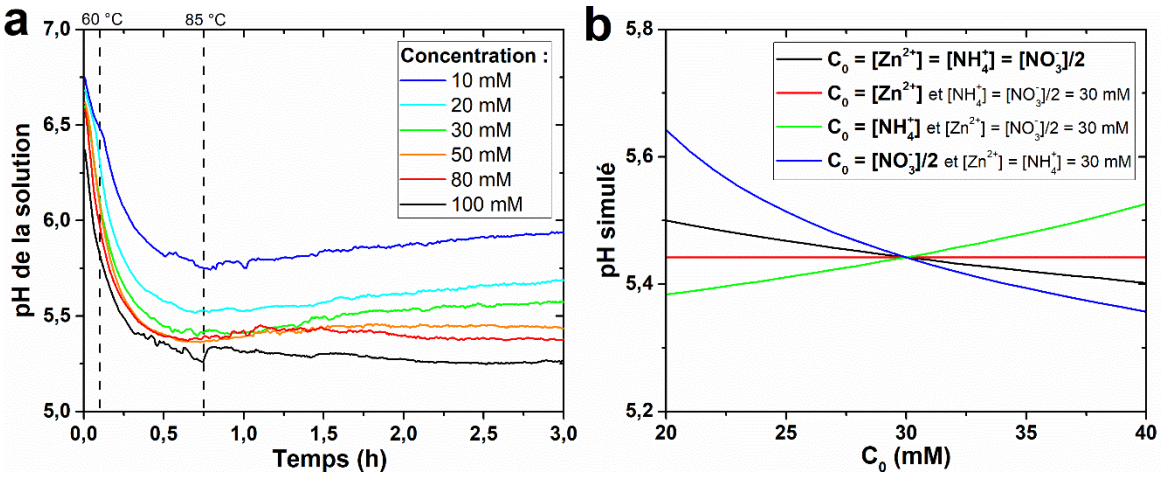

Figure 2.13 (a) Évolution du pH de la solution lors de la croissance de nanofils de ZnO par CBD pendant 3 h à 85 °C pour chaque concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA étudiée. (b) Évolution du pH en fonction de la concentration C_0 des différents ions présents dans le bain de croissance, selon les simulations thermodynamiques effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ à 85 °C. Pour la courbe noire, les concentrations de tous les ions (Zn^{2+}, NH_4^+ et NO_3^-) sont variées simultanément en proportion stœchiométrique ; pour la courbe rouge, la concentration des ions Zn^{2+} est variée uniquement ; pour la courbe verte, la concentration des ions NH_4^+ est variée uniquement ; pour la courbe bleue, la concentration des ions NO_3^- est variée uniquement.

Par ailleurs, une nette diminution du pH est observable lorsque la concentration du bain en précurseurs augmente. Au bout de 3 h de croissance, celui-ci passe en effet de 5,94 pour 10 mM à 5,27 pour 100 mM. Afin de comprendre l'origine de cette diminution du pH en fonction de la concentration du bain en précurseurs, des simulations thermodynamiques ont

été réalisées à l'aide de Visual MINTEQ, où l'influence de chaque type d'ion présent dans le bain sur le pH d'équilibre a été mise en évidence, comme représenté sur la **Figure 2.13b**. Les ions Zn^{2+} et NO_3^-, issus de la décomposition du $Zn(NO_3)_2$, et les ions NH_4^+, issus de l'hydrolyse du HMTA, ont été typiquement considérés dans ces simulations. Dans un premier temps, les concentrations de ces ions ont été variées simultanément en gardant des proportions stœchiométriques. Ceci permet d'approcher les concentrations réelles d'ions présents dans le bain lors de l'introduction d'une concentration équimolaire C_0 de précurseurs. D'après les réactions **(2.2)**, **(2.3)** et **(2.4)**, on a ainsi $C_0 = [Zn^{2+}] = [NH_4^+] = [NO_3^-] /2$ (courbe noire). Les valeurs de pH obtenues correspondent remarquablement bien aux observations expérimentales, puisque l'on observe une diminution similaire du pH avec l'augmentation de la concentration des ions. Le pH simulé passe en effet de 5,50 lorsque C_0 = 20 mM à 5,40 lorsque C_0 = 40 mM, alors que le pH de la solution mesuré au bout d'une heure passe de 5,53 lorsque C_0 = 20 mM à 5,40 lorsque C_0 = 50 mM.

Dans un second temps, afin d'identifier le rôle de chacun des ions sur la variation du pH, plusieurs séries de simulations ont été effectuées, chacune faisant varier indépendamment soit la concentration des ions Zn^{2+} (courbe rouge), soit celle des ions NH_4^+ (courbe verte), soit celle des ions NO_3^- (courbe bleue). Dans chaque cas, la concentration des deux autres types d'ions est fixée à une concentration de référence de 30 mM (pour Zn^{2+}, NH_4^+) ou de 60 mM (pour NO_3^-). Tout d'abord, on peut remarquer que l'ajout d'ions Zn^{2+} n'a aucune influence sur la valeur de pH à l'équilibre du bain de croissance car la solution est déjà saturée en espèces de type Zn(II). L'ajout d'ions NH_4^+ induit, comme l'on pouvait s'y attendre, une légère augmentation du pH. En effet, l'ammoniac (NH_3) est un additif couramment utilisé afin d'augmenter expérimentalement le pH du bain de croissance à la suite de son hydrolyse provoquant la formation d'ions HO^- [212,213]. En revanche, l'ajout d'ions NO_3^- entraîne une diminution du pH qui vient s'opposer à l'effet des ions NH_4^+. Ainsi, lors de l'augmentation de la concentration C_0 des précurseurs dans le bain, le pH est soumis aux effets antagonistes de l'augmentation des ions NH_4^+ et NO_3^-. Une légère diminution du pH ayant tout de même lieu, l'effet des ions NO_3^- est donc prépondérant et vient expliquer les variations expérimentales de pH observées en fonction de la concentration des précurseurs.

À partir de ces valeurs expérimentales de pH, il est possible de connaître plus précisément les propriétés thermodynamiques du bain lors de la croissance des nanofils de ZnO par CBD. En particulier, elles permettent d'accéder au rapport de sursaturation S_r des espèces de type Zn(II) avec une meilleure fiabilité, qui est un paramètre central dans les dynamiques de nucléation et de croissance des nanofils de ZnO puisqu'il est le moteur de la réaction de cristallisation du ZnO [342]. Ce rapport de sursaturation est défini par $S_r = C_0/C_{eq}$, avec C_{eq} la concentration à l'équilibre thermodynamique des espèces de type Zn(II). Lorsque $S_r > 1$, la solution est dite sursaturée et la réaction de cristallisation du ZnO devient thermodynamiquement favorable.

Néanmoins, la concentration d'équilibre C_{eq} dépend fortement de la concentration des différentes espèces chimiques présentes, et une connaissance précise de la composition du bain est ainsi nécessaire pour la détermination de S_r. Si les concentrations initiales des ions

Zn^{2+} et NO_3^- sont *a priori* connues avec précision puisqu'ils sont issus de la décomposition complète du précurseur $Zn(NO_3)_2$, ce n'est pas le cas de la concentration des ions NH_4^+. En effet, la cinétique d''hydrolyse de l'HMTA étant peu connue, il existe une incertitude importante quant à la quantité exacte d'ions NH_4^+ qui en est issue. Des travaux ont toutefois montré que le HMTA joue le rôle de tampon pour le pH de la solution, en ne s'hydrolysant que partiellement et progressivement au cours du temps [218,226]. Pour rendre compte de cela, on considère en première approximation qu'un quart du HMTA subit cette hydrolyse. Ainsi, en suivant les réactions **(2.2)** et **(2.3)**, on peut supposer qu'une mole de HMTA produit une mole d'ions NH_4^+ (c'est l'hypothèse retenue lors des simulations thermodynamiques effectuées en **Figure 2.13b**).

Toutefois, il est possible d'ajuster plus finement la concentration réelle d'ions NH_4^+ en s'appuyant sur les valeurs expérimentales de pH. Pour cela, des simulations thermodynamiques sont réalisées en faisant varier les concentrations des ions Zn^{2+} et NO_3^- en proportions stœchiométriques (*i.e.* $C_0 = [Zn^{2+}] = [NO_3^-]/2$), et en ajustant la concentration des ions NH_4^+ de sorte à faire correspondre les valeurs de pH simulées avec celles mesurées expérimentalement pour chaque concentration C_0. Les variations sensibles de pH observées au-delà de 1 h de croissance induisant une marge d'erreur sur les concentrations obtenues d'ions NH_4^+, deux courbes extrêmales de la concentration d'ions NH_4^+ en fonction de la concentration en précurseurs C_0 sont obtenues, et sont présentées dans la **Figure 2.14a**. On peut noter que les concentrations de NH_4^+ ainsi obtenues sont relativement proches de la concentration C_0, justifiant l'hypothèse initiale $[NH_4^+] = C_0$ faite précédemment. Néanmoins, ces valeurs ne suivent pas exactement cette stœchiométrie et sont globalement légèrement supérieures à C_0, et rendent compte d'une hydrolyse partielle du HMTA comprise entre 20 et 45 % d'après les réactions **(2.2)** et **(2.3)**. Cette différence, quoique minime, peut avoir une incidence importante sur les propriétés thermodynamiques du bain chimique. En effet, il a été montré qu'une légère augmentation de la concentration des ions NH_4^+ entraîne une diminution drastique de la solubilité des espèces de type Zn(II) dans le bain chimique, et donc une forte augmentation du rapport de sursaturation S_r [212,213].

Afin de quantifier précisément ces variations du rapport de sursaturation S_r dans le bain chimique, de nouvelles simulations thermodynamiques ont été réalisées à partir des concentrations d'ions NH_4^+ ainsi déduites, qui sont présentées dans la **Figure 2.14b**. Le rapport de sursaturation est connu pour jouer un rôle majeur dans la nucléation de solides en solution. En particulier, lorsque la solution est sursaturée ($S_r > 1$), le taux de nucléation J d'un solide en solution possède une dépendance quasi-proportionnelle avec le rapport de sursaturation selon l'équation suivante [342]:

$$J = AS_r exp\left(-\frac{B}{ln^2 S_r}\right) \quad (2.6)$$

avec A et B des paramètres dépendants de la température et de la nature du solide formé. Ainsi, une augmentation du rapport de sursaturation va, en principe, de pair avec une augmentation de la densité des germes de cristallisation.

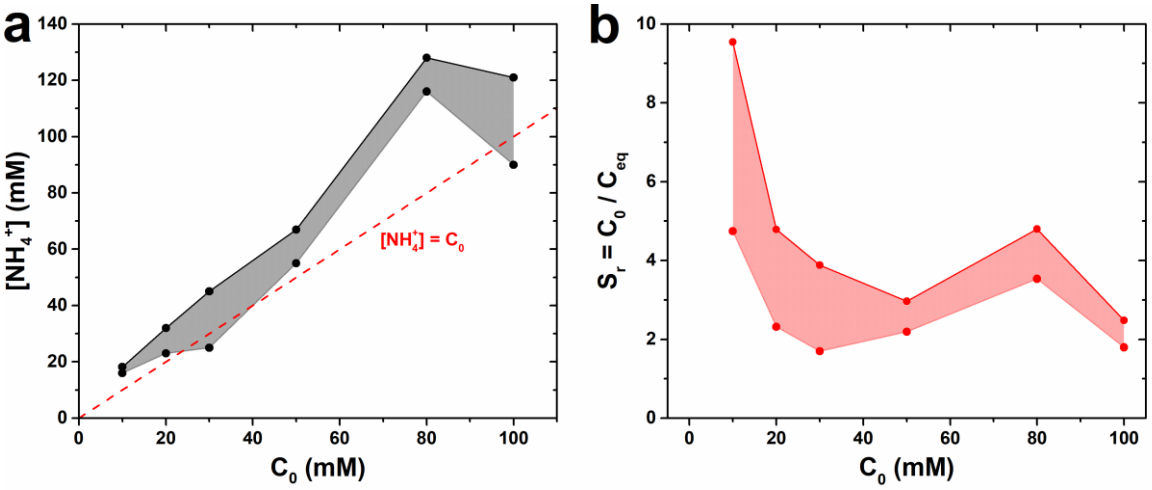

Figure 2.14 (a) Évolution de la concentration des ions NH_4^+ présents dans le bain chimique en fonction de la concentration initiale d'ions Zn^{2+} notée C_0 pour une température de 85 °C, obtenue à partir de simulations thermodynamiques effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ en s'appuyant sur les valeurs de pH *in situ* mesurées entre 1 et 3 h de croissance (**Figure 2.13a**). La droite $[NH_4^+] = C_0$ est tracée comme repère visuel. (b) Évolution du rapport de sursaturation $S_r = C_0/C_{eq}$ des espèces de type Zn(II) en fonction de C_0 pour une température de 85 °C, d'après les simulations effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ en considérant pour chaque température la gamme de concentrations des ions NH_4^+ obtenue en (a).

Dans le cas présent, on observe une diminution du rapport de sursaturation des espèces de type Zn(II) d'environ 4,7 – 9,5 pour 10 mM de précurseurs à 1,8 – 2,5 pour 100 mM. Ceci est, *a priori*, en contradiction avec la forte augmentation de la densité des nanofils de ZnO observée en **Figure 2.12a**. Néanmoins, dans le cadre de la synthèse de nanofils de ZnO par CBD, il convient de distinguer deux types de nucléation : i) la nucléation homogène de nanofils créés spontanément dans le bain de croissance et ii) la nucléation hétérogène de nanofils créés depuis la couche d'amorce du substrat (voir **Section 1.4.1** du **Chapitre 1**). Ainsi, nous n'avons pas de vision globale du taux de nucléation des nanofils de ZnO puisque les densités observées ne reflètent que les nanofils créés par la nucléation hétérogène. En outre, l'énergie nécessaire à la formation d'un nucléus de ZnO est plus faible lors d'un processus de nucléation hétérogène que lors d'un processus de nucléation homogène [342]. Lorsque le rapport de sursaturation est faible, la nucléation hétérogène, énergétiquement plus favorable, est donc favorisée aux dépens de la nucléation homogène. À l'inverse, lorsque le rapport de sursaturation est important, la formation rapide de nombreux germes dans la solution ne permet pas la diffusion des réactifs jusqu'à la couche d'amorce, favorisant la nucléation homogène aux dépens de la nucléation hétérogène.

En conséquence, la diminution du rapport de sursaturation observée lors de l'augmentation de la concentration des précurseurs induit, d'une part, une diminution globale du taux de nucléation des nanofils de ZnO, et d'autre part, une augmentation de la proportion de la nucléation hétérogène depuis la couche d'amorce d'or aux dépens de la nucléation homogène dans la solution. Ainsi, paradoxalement, la nucléation de nanofils de ZnO par CBD depuis une couche d'amorce d'or est favorisée lorsque le rapport de

sursaturation est faible, ce qui peut être obtenu pour des concentrations en précurseurs importantes. Nous pouvons toutefois noter que l'augmentation de la nucléation des nanofils n'est plus visible au-delà de 50 mM de précurseurs en raison du phénomène de coalescence réduisant la densité apparente des nanofils.

2.2.3.3 Mécanismes de formation des nanofils de ZnO

Au regard de ces nouvelles données thermodynamiques, il est possible de déduire les mécanismes de formation probables des nanofils de ZnO pour chacun des régimes de croissance identifiés dans la **Section 2.2.3.1.** Ceux-ci sont schématiquement représentés dans la **Figure 2.15**. Lorsque la concentration en précurseurs C_0 est inférieure à 5 mM (**Figure 2.15a**), le rapport de sursaturation est élevé, entraînant une faible nucléation des nanofils de ZnO depuis la couche d'amorce en or. Les nucléi de ZnO parvenant à se former sur la couche sont alors suffisamment peu nombreux pour tous occuper les sites les plus favorables énergétiquement, c'est-à-dire ceux présentant la barrière à la nucléation la plus faible, à savoir ceux situés sur les surfaces libres (111) des grains d'or, comme montré dans la **Section 2.1.4**. Les nanofils qui en résultent montrent donc tous une très bonne verticalité, caractéristique de la population primaire identifiée dans la **Section 2.1.3**. Lorsque la concentration en précurseurs C_0 est comprise entre 5 et 50 mM (**Figure 2.15b**), le rapport de sursaturation diminue, entraînant une plus forte nucléation des nanofils de ZnO depuis la couche d'amorce en or. Les nucléi de ZnO sont alors beaucoup plus nombreux et ne parviennent pas tous à occuper les sites les plus favorables énergétiquement. Ainsi, ceux-ci occupent à la fois des sites situés sur les surfaces libres (111) des grains d'or et des sites situés sur leurs facettes (211), qui présentent pourtant une barrière à la nucléation plus élevée. Ces deux types de nucléation mènent à la formation d'une population primaire majoritaire de nanofils de ZnO présentant une bonne verticalité et d'une population secondaire minoritaire de nanofils de ZnO fortement désorientés d'environ 20 °, respectivement. Lorsque la concentration en précurseurs C_0 est supérieure à 50 mM (**Figure 2.15c**), le rapport de sursaturation diminue encore sensiblement, entraînant une nucléation des nanofils de ZnO depuis la couche d'amorce en or encore plus importante. Les nucléi de ZnO occupent alors, outre les surfaces libres (111) et les facettes (211) des grains d'or, d'autres sites de nucléation ne présentant pas d'orientation préférentielle. Ces sites peuvent typiquement être d'autres facettes des grains d'or ou encore des joints de grain. En outre, la densité de nucléi de ZnO étant très élevée, les nanofils de ZnO coalescent dès le début de leur croissance, entraînant une chute de leur densité apparente et une forte augmentation de leur diamètre. Ainsi, ces nanofils, provenant de sites de nucléation de natures très variées, ne possèdent pas d'orientation préférentielle et aucune population particulière ne peut être distinguée.

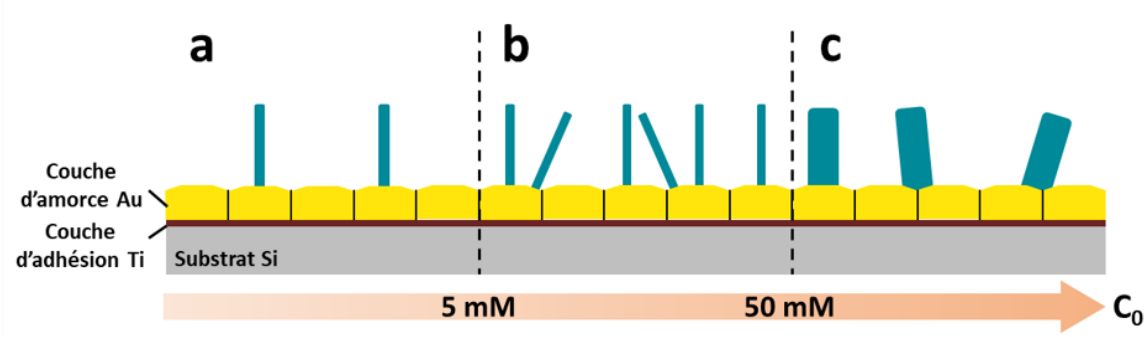

Figure 2.15 Représentation schématique des mécanismes de formation des nanofils de ZnO sur différentes gammes de concentrations en précurseurs C_0. (a) $C_0 < 5$ mM, (b) 5 mM < C_0 < 50 mM, et (c) $C_0 > 50$ mM.

En résumé, cette étude a permis de mettre en évidence le rôle important de la concentration des précurseurs ($Zn(NO_3)_2$ et HMTA) sur la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés par CBD. La diminution du rapport de sursaturation lors de l'augmentation de la concentration des précurseurs donne lieu à trois régimes de croissance distincts associés à des réseaux de nanofils de ZnO aux morphologies propres. Dans le cadre de l'intégration de ces nanofils dans un nanogénérateur piézoélectrique, il est possible d'obtenir les rapports de forme les plus élevés (≈ 10 – 13) pour des concentrations inférieures à 50 mM, ainsi que les meilleures verticalités pour des concentrations inférieures à 5 mM (≈ 1 ° d'inclinaison moyenne). De plus, la densité du réseau de nanofils de ZnO connaît un maximum d'environ 17 nanofils/µm^2 pour des concentrations proches de 50 mM. On voit donc qu'un compromis doit être trouvé entre des nanofils relativement fins et verticaux, obtenus pour de faibles concentrations (< 5 mM), et des nanofils suffisamment denses, obtenus pour de plus fortes concentrations (≈ 50 mM).

2.2.4 Rôle de la température du bain chimique

Dans le cadre de cette étude, la température du bain chimique lors de la croissance des nanofils de ZnO par CBD depuis une couche d'amorce en or est variée dans une gamme allant de 66 à 94 °C. Tous les autres paramètres (*i.e.* la concentration des précurseurs, le temps de croissance et les propriétés de la couche d'amorce en or) sont gardés constants pendant ces croissances. Par ailleurs, un temps de croissance court de 50 min a été choisi ici dans le but d'identifier plus facilement l'influence de la température sur les mécanismes de nucléation des nanofils. Ainsi, selon une démarche analogue à l'étude précédente, les propriétés morphologiques des nanofils obtenus sont ensuite caractérisées par MEB et une analyse des équilibres chimiques est menée en couplant des mesures de pH et de température *in situ* à des simulations thermodynamiques.

2.2.4.1 Évolutions des propriétés morphologiques des nanofils

Les images MEB collectées sur toute la série d'échantillons (**Figure 2.16**) révèlent une variation de la morphologie des nanofils de ZnO lorsque la température du bain chimique est modifiée entre 66 et 94 °C. Afin de quantifier précisément ces variations, la longueur moyenne, le diamètre moyen, la densité moyenne, et le taux de recouvrement des nanofils de ZnO ont été mesurés pour chaque échantillon, permettant en outre d'en déduire leur rapport de forme, le volume total de ZnO déposé, et le volume moyen par nanofil de ZnO. Les évolutions de toutes ces grandeurs en fonction de la température du bain chimique sont présentées dans la **Figure 2.17a**.

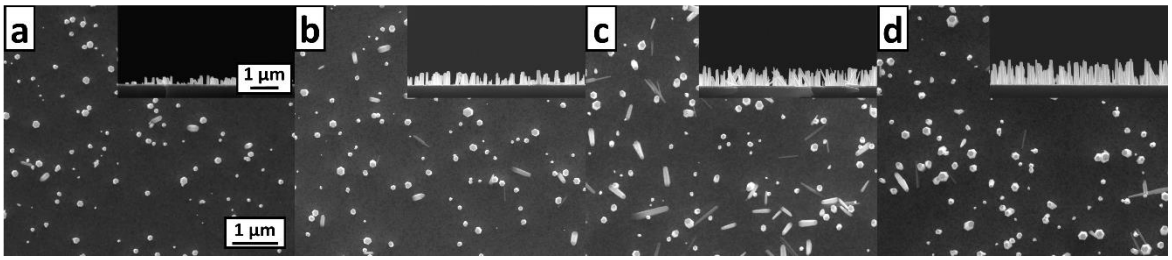

Figure 2.16 Images MEB en vue de dessus et en vue de coupe des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 50 min avec des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 20 mM et à des températures de (a) 66, (b) 75, (c) 85, et (d) 94 °C, respectivement.

Nous constatons que la longueur moyenne des nanofils augmente de manière linéaire de 0,24 à 0,77 µm lorsque la température du bain chimique passe de 66 à 94 °C, alors que le diamètre moyen de ces nanofils reste constant dans une gamme comprise entre 80 et 100 nm. Ceci entraîne une augmentation linéaire du rapport de forme de 2,8 à 8,2 lorsque la température passe de 66 à 94 °C. La densité des nanofils de ZnO connaît de même une augmentation de 2,4 à 5,0 nanofils/µm^2 lorsque la température du bain chimique augmente de 66 à 85 °C, mais décroît ensuite légèrement jusqu'à 4,3 nanofils/µm^2 lorsque la température atteint 94 °C. Le taux de recouvrement reflète l'évolution de la densité des nanofils, puisqu'il augmente légèrement de 0,03 à 66 °C à 0,05 à 85 °C, et reste ensuite relativement constant jusqu'à 94 °C. Le volume total de ZnO déposé augmente de 0,0025 à 0,019 µm^3/µm^2 lorsque la température passe de 66 à 94 °C, indiquant une augmentation de la cinétique de cristallisation du ZnO avec la température. En l'occurrence, l'augmentation du volume déposé est gouvernée dans le cas présent par l'augmentation de la longueur et de la densité des nanofils de ZnO. Par ailleurs, le diamètre moyen des nanofils étant relativement constant, l'évolution du volume par nanofil de ZnO suit directement celle de leur longueur, et augmente de 0,0011 à 0,0043 µm^3 lorsque la température du bain chimique passe de 66 à 94 °C.

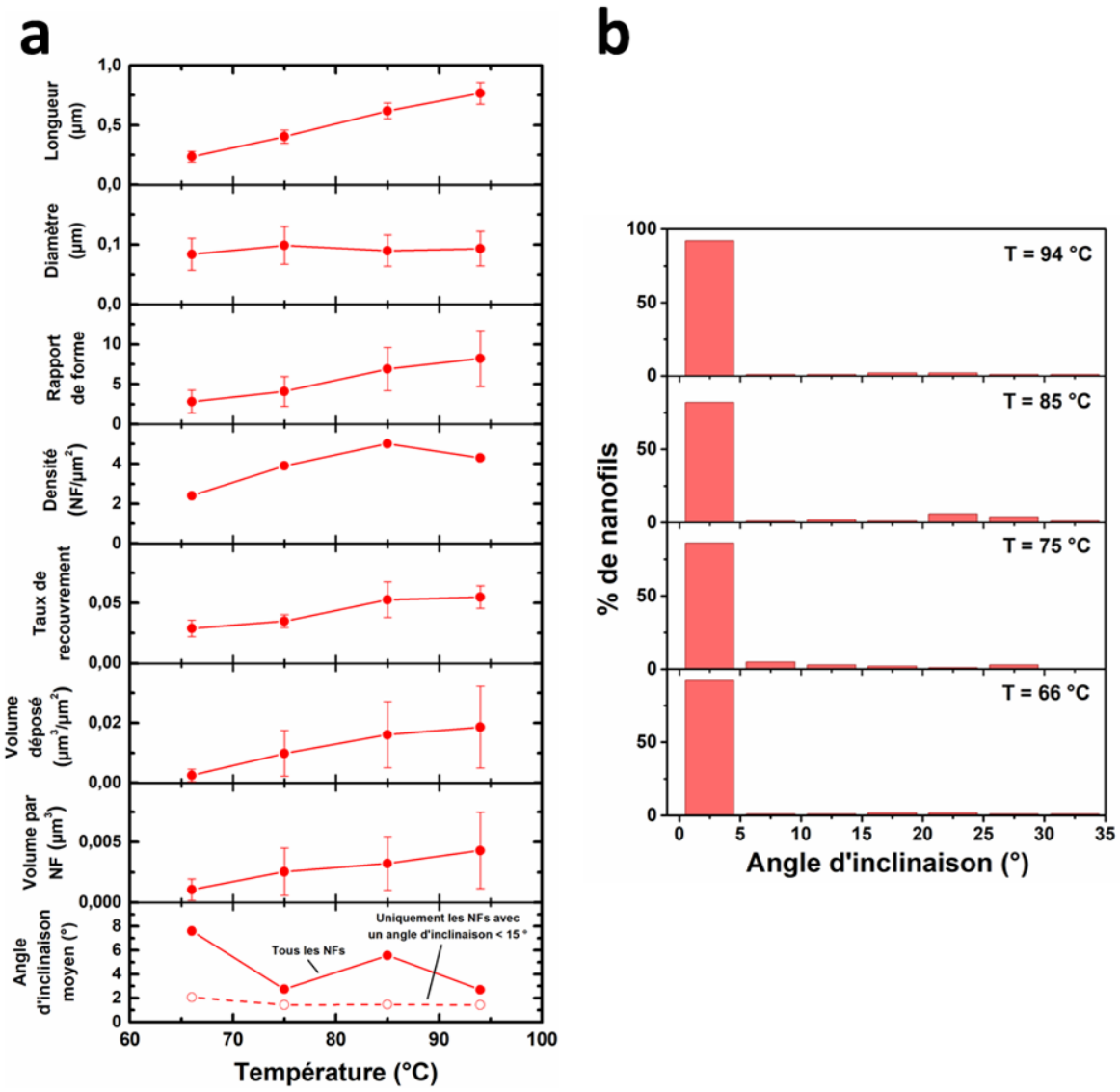

Figure 2.17 (a) Évolutions de la longueur moyenne, du diamètre moyen, du rapport de forme, de la densité moyenne, du taux de recouvrement, du volume déposé, du volume par nanofil, et de l'angle d'inclinaison moyen de nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 50 min avec des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 20 mM en fonction de la température. (b) Histogrammes représentant la distribution des angles d'inclinaison des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 50 min avec des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 20 mM pour chaque température de bain chimique étudiée.

Les angles d'inclinaison d'une population de 100 nanofils de ZnO ont été mesurés pour chaque échantillon, permettant d'en déduire leur valeur moyenne et leur distribution en fonction de la température du bain chimique, comme présenté dans les **Figure 2.17a** et **Figure 2.17b**, respectivement. L'angle d'inclinaison moyen des nanofils de ZnO varie fortement entre 2,7 et 7,6 ° sans suivre de tendance claire. Afin d'isoler l'évolution de l'orientation de la population primaire de nanofils de ZnO telle qu'elle a été identifiée dans la **Section 2.1.3.3**, l'angle d'inclinaison moyen des nanofils a aussi été reporté en excluant tous les nanofils présentant un angle d'inclinaison supérieur à 15 °, éliminant ainsi la contribution de la population secondaire fortement désorientée. On observe alors que l'angle

d'inclinaison moyen de la population primaire de nanofils est plus faible que les valeurs moyennes relevées sur l'ensemble des nanofils, et reste stable avec la température dans une gamme comprise entre 1,4 et 2,0 °. Ceci suggère que, d'une part, les populations primaire et secondaire de nanofils coexistent quelle que soit la température de croissance et que, d'autre part, la température du bain chimique n'a pas d'influence sur l'orientation de la population primaire des nanofils de ZnO. Par ailleurs, ceci est cohérent avec les concentrations en précurseurs de 20 mM utilisées pour toute la série de croissances, puisque les deux populations primaire et secondaire de nanofils avaient été de même identifiées autour de cette gamme de concentrations dans la **Section 2.2.3**. Les distributions des angles d'inclinaison correspondants montrent qu'une grande majorité de nanofils (> 80 %) possède un angle d'inclinaison inférieur à 5 ° quelle que soit la température de croissance. Toutefois, la présence d'une population secondaire fortement désorientée d'environ 20 – 25 ° n'est pas clairement identifiable sur ces histogrammes. Ceci provient vraisemblablement du fait que, puisque seulement 100 nanofils sont mesurés sur chaque échantillon, cette population secondaire représente une fraction trop faible de nanofils pour qu'un pic statistiquement fiable se dégage dans la distribution des angles d'inclinaison. De même, une quantité plus grande de nanofils mesurés par échantillon permettrait très probablement d'obtenir une valeur plus fiable de l'angle d'inclinaison moyen global en fonction de la température.

2.2.4.2 Propriétés thermodynamiques du bain chimique

Afin de connaître les propriétés thermodynamiques du bain lors de la croissance des nanofils de ZnO par CBD, des mesures de pH et de température *in situ* ont été collectées pour chaque température de croissance comprise entre 66 et 94 °C, et sont présentées dans la **Figure 2.18**. Il est possible de remarquer que les variations de pH observées au cours de la croissance sont directement corrélées aux variations de températures du bain. En effet, comme déjà constaté dans la **Section 2.2.3.2**, la thermalisation du bain jusqu'à sa température finale prend environ 1 h, et s'accompagne d'une chute de la valeur du pH. La température et le pH atteignent donc tout juste leurs valeurs d'équilibre lorsque les premières 50 minutes de croissance s'achèvent. Le pH décroît ainsi d'une valeur initiale d'environ 6,7 – 6,8 à une valeur finale comprise entre 5,6 et 6,0 suivant la température de croissance. Par ailleurs, on peut noter que les températures de croissance de 66, 75, 85, et 94 °C correspondent en fait aux températures relevées au bout de 50 min, pour lesquelles le bain chimique a atteint son équilibre thermique. Ces températures d'équilibre sont obtenues en assignant une température de consigne à l'étuve chauffant les bains chimiques de 70, 80, 90, et 100 °C, respectivement. On observe en outre l'effet de la température d'équilibre sur cette valeur finale de pH, puisque celle-ci décroît de 6,0 à 5,6 lorsque la température croît de 66 à 94 °C. Enfin, on peut noter que la thermalisation du bain vers différentes températures d'équilibre entraîne, pour une durée de croissance constante, des durées de croissance effectives différentes. En effet, on peut remarquer sur la **Figure 2.18b** que le temps nécessaire pour atteindre la température de 60 °C, à partir de laquelle la précipitation du

ZnO est activée, diminue lorsque la température d'équilibre augmente. Celle-ci est d'environ 20 min pour 66 °C alors qu'elle est réduite à 7 min à 94 °C, entraînant une augmentation du temps effectif de croissance de 30 à 43 min, respectivement.

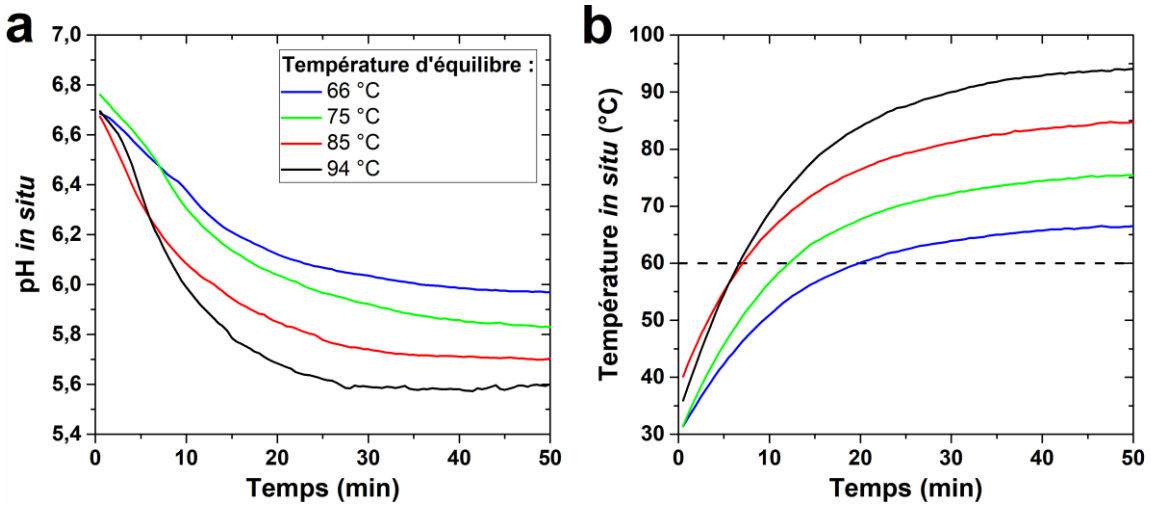

Figure 2.18 Évolutions (a) du pH et (b) de la température *in situ* du bain lors de la croissance de nanofils de ZnO par CBD pendant 50 min avec des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 20 mM pour chaque température de croissance étudiée.

De manière similaire à ce qui a été effectué lors de l'étude de l'influence de la concentration des précurseurs en **Section 2.2.3.2**, il est possible de déduire de ces valeurs expérimentales de pH la concentration précise des ions NH_4^+ issus de l'hydrolyse du HMTA présent dans le bain lors de la croissance des nanofils de ZnO pour chaque température de croissance. En effet, la connaissance de cette concentration est nécessaire pour ensuite déterminer précisément l'évolution du rapport de sursaturation S_r des espèces de type Zn(II) avec la température, qui est un paramètre central dans les dynamiques de nucléation et de croissance des nanofils de ZnO [342]. Pour cela, des simulations thermodynamiques sont réalisées avec Visual MINTEQ où la concentration des ions NH_4^+ est ajustée de sorte à faire correspondre les valeurs de pH simulées et celles mesurées expérimentalement au bout de 50 min pour chaque température de croissance. La concentration en précurseurs étant fixée à 20 mM, l'hypothèse est faite que $C_0 = [Zn^{2+}] = [NO_3^-]/2 = 20$ mM. Les concentrations d'ions NH_4^+ obtenues en fonction de la température du bain chimique sont présentées dans la **Figure 2.19a**. On peut noter une nette augmentation de la concentration des ions NH_4^+, passant de 28,5 à 34,5 mM lorsque la température augmente de 66 à 94 °C. Ceci indique que l'hydrolyse du HMTA est favorisée avec la température. De plus, on peut noter que les concentrations d'ions NH_4^+ obtenues sont systématiquement supérieures à C_0, et rendent compte d'une hydrolyse partielle du HMTA à un taux d'environ 35 – 43 % d'après les équations **(2.2)** et **(2.3)**, ce qui est cohérent avec les précédents résultats montrés dans la **Figure 2.14a**. Ces variations de la concentration des ions NH_4^+ peuvent avoir une incidence importante sur les propriétés thermodynamiques du bain chimique, et en particulier sur le rapport de sursaturation S_r [212,213].

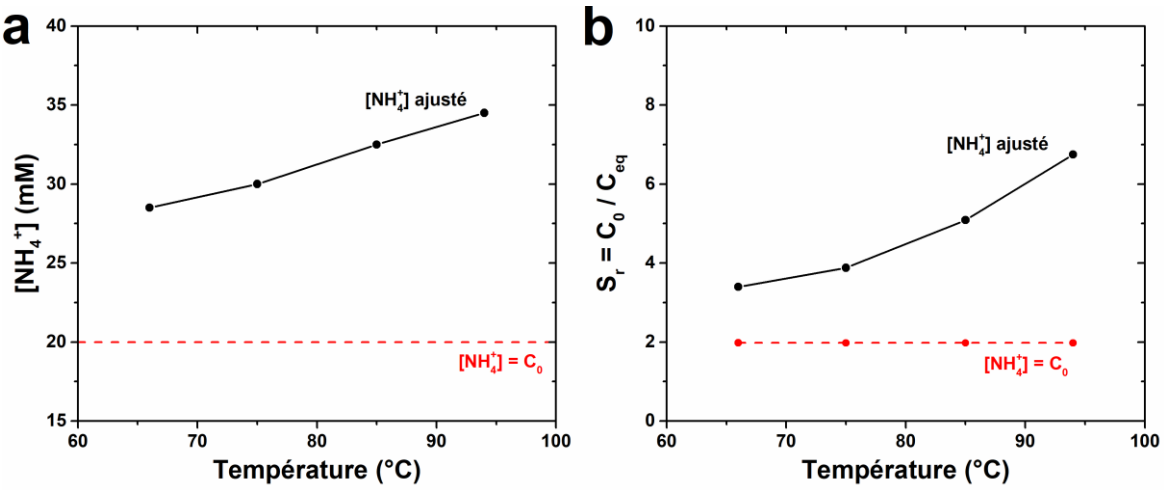

Figure 2.19 (a) Évolution de la concentration des ions NH_4^+ présents dans le bain chimique en fonction de la température pour des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 20 mM, obtenue à partir de simulations thermodynamiques effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ en s'appuyant sur les valeurs de pH *in situ* mesurées au bout de 50 min de croissance (**Figure 2.18a**). La droite $[NH_4^+] = C_0$ est tracée comme repère visuel. (b) Évolution du rapport de sursaturation $S_r = C_0/C_{eq}$ des espèces de type Zn(II) présentes dans le bain chimique en fonction de la température pour des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 20 mM, d'après les simulations effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ en considérant pour chaque température la concentration des ions NH_4^+ obtenue en (a).

Ainsi, à partir des concentrations de NH_4^+ déduites, de nouvelles simulations thermodynamiques ont été réalisées, permettant d'en déduire l'évolution du rapport de sursaturation S_r dans le bain chimique avec la température de croissance, qui est présentée dans la **Figure 2.19b**. On observe que le rapport de sursaturation augmente considérablement de 3,4 à 6,7 lorsque la température augmente de 66 à 94 °C. Par ailleurs, on peut remarquer que, dans l'hypothèse où la concentration des ions NH_4^+ n'est pas ajustée et est considérée comme constante égale à C_0, S_r reste stable autour de 2,0. Ceci indique que l'augmentation du rapport de sursaturation observée est uniquement due à l'augmentation de la concentration des ions NH_4^+ dans le bain chimique, et non à un effet direct de la température. Ainsi, la température de croissance n'a qu'une influence indirecte sur le rapport de sursaturation, puisqu'elle se limite à favoriser la formation d'ions NH_4^+ à travers l'hydrolyse du HMTA. Ceci montre en outre l'influence importante que peuvent avoir les ions NH_4^+ sur S_r, puisque dans le cas présent, une augmentation de 6 mM de la concentration des ions NH_4^+ entraîne un doublement du rapport de sursaturation. En mettant ces résultats en regard de l'équation **(2.6)**, nous pouvons déduire que l'augmentation du rapport de sursaturation avec la température entraîne une augmentation du taux de nucléation des nanofils de ZnO. Par ailleurs, il est à noter que ce taux de nucléation augmente directement avec la température T puisqu' il est proportionnel à $Aexp(-B)$, où A et B sont les paramètres de l'équation **(2.6)** eux-mêmes proportionnels à $T^{1/2}$ et T^{-3}, respectivement [342]. Ainsi, le taux de nucléation global des nanofils de ZnO augmente avec la température de croissance selon deux mécanismes : i) par une influence directe de la température décrite selon l'équation **(2.6)**, et ii) par une influence indirecte de la température, en favorisant l'hydrolyse

du HMTA qui donne lieu à la formation d'un nombre plus important d'ions NH_4^+ dans le bain chimique, qui à son tour vient augmenter le rapport de sursaturation.

Néanmoins, pour lier l'évolution de ce taux de nucléation à celle des propriétés morphologiques des nanofils de ZnO, en particulier leur densité, il convient de distinguer les deux types de nucléation homogène et hétérogène présents dans le cadre de la synthèse par CBD (voir **Section 1.4.1** du **Chapitre 1**). Comme détaillé dans la **Section 2.2.3.2**, bien que l'augmentation du rapport de sursaturation entraîne une augmentation du taux de nucléation et donc du nombre global de nucléi de ZnO, ceci favorise en outre la nucléation homogène dans la solution aux dépens de la nucléation hétérogène depuis la couche d'amorce en or. Ainsi, paradoxalement, une augmentation importante du rapport de sursaturation se traduit par une diminution du nombre de nucléi apparents sur les échantillons, et donc à une diminution de leur densité. Dans le cas où cette augmentation du rapport de sursaturation se fait par une augmentation de la température, le lien avec l'évolution de la densité des nanofils de ZnO est toutefois plus complexe, puisque d'autres facteurs entrent en jeu. Comme nous venons de le voir, en plus d'augmenter le rapport de sursaturation, la température permet l'augmentation directe du taux de nucléation des nanofils de ZnO, entraînant vraisemblablement indifféremment un accroissement des processus de nucléation homogène et hétérogène des nucléi de ZnO. Par ailleurs, l'augmentation de la température accroît le temps effectif de croissance des nanofils de ZnO pour un temps total de croissance constant, puisque le temps nécessaire à la thermalisation du bain chimique jusqu'à la température minimale de cristallisation du ZnO de 60 °C est diminué. Ceci permet l'apparition de davantage de nucléi de ZnO et augmente ainsi artificiellement le taux de nucléation apparent. En conséquence, ces deux facteurs supplémentaires viennent favoriser la formation de nanofils de ZnO depuis la couche d'amorce en or et contrebalancent l'effet de l'augmentation du rapport de sursaturation. L'augmentation de la densité des nanofils observée entre 66 et 85 °C peut donc être expliquée par la prédominance de l'effet direct de la température sur le taux de nucléation des nanofils ainsi que par l'augmentation du temps effectif de croissance. En revanche, au-delà de 85 °C, la légère diminution de la densité semble indiquer que l'augmentation du rapport de sursaturation devient prédominante et rend la nucléation depuis la couche d'amorce en or plus difficile. Les différents mécanismes amenant à ces variations de densité de nanofils lors de l'augmentation de la température de croissance sont schématiquement résumés dans la **Figure 2.20**.

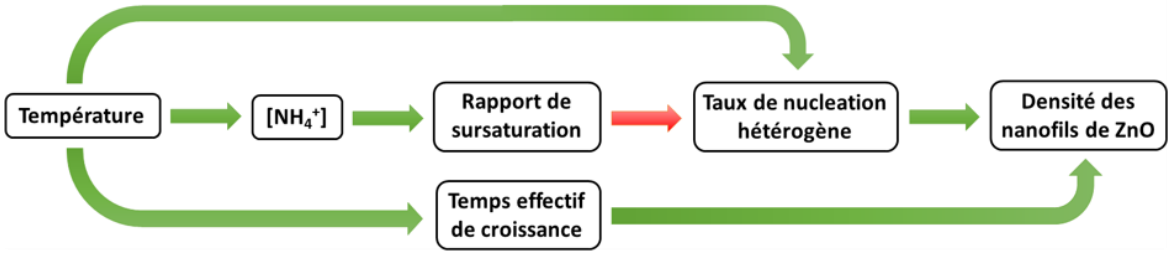

Figure 2.20 Représentation schématique des différents mécanismes amenant à la variation de la densité des nanofils de ZnO synthétisés par CBD sur des couches d'amorce d'or lorsque la température du bain chimique est variée. Une flèche verte indique qu'une augmentation de la grandeur à gauche de la flèche entraîne une augmentation de la grandeur à sa droite. À l'inverse, une flèche rouge indique qu'une augmentation de la grandeur à gauche de la flèche entraîne une diminution de la grandeur à sa droite.

En résumé, cette étude a permis de mettre en évidence le rôle complexe de la température de croissance sur la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés par CBD. En particulier, la densité des nanofils de ZnO évolue avec la température selon plusieurs mécanismes qui peuvent inhiber ou favoriser leur nucléation, ce qui entraîne un optimum de densité de 5,0 nanofils/μm^2 atteint pour 85 °C. Par ailleurs, la verticalité des nanofils n'est pas affectée par la température et la présence des deux populations primaire et secondaire de nanofils est gardée sur toute la gamme de température étudiée lorsque la concentration des précurseurs est fixée à 20 mM. De plus, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la cinétique de cristallisation du ZnO, donnant lieu à une augmentation du volume déposé par l'accroissement de la longueur des nanofils. Dans le cadre de l'intégration de ces nanofils dans un nanogénérateur piézoélectrique, des températures supérieures à 85 °C sont souhaitables, puisqu'ainsi il est possible d'obtenir des réseaux de nanofils suffisamment denses (4 – 5 nanofils/μm^2) tout en maximisant leur rapport de forme (> 7). Idéalement, des rapports de forme encore plus importants peuvent être atteints en augmentant le temps de croissance de plusieurs heures.

2.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu identifier plusieurs paramètres qui affectent les mécanismes de formation des nanofils de ZnO synthétisés par CBD depuis une couche d'amorce en or polycristalline. Ces couches d'or, déposées par évaporation sous vide, sont constituées de grains fortement texturés dans la direction <111>. Des figures de pôle par rayons X ont révélé la présence de deux populations distinctes de nanofils de ZnO aux orientations propres. La population primaire majoritaire de nanofils présente une bonne verticalité puisqu'elle nuclée par hétéroépitaxie sur les surfaces libres (111) des grains d'or, comme révélé par les caractérisations TEM. L'angle d'inclinaison moyen de ces nanofils suit alors directement la mosaïcité des plans (111) des grains d'or, qui tend à diminuer lorsque l'épaisseur de la couche d'or augmente. La population secondaire minoritaire de nanofils présente une forte désorientation d'environ 20 ° par rapport à la normale à la surface, qui provient vraisemblablement de la nucléation de ces nanofils sur les facettes (211) des grains d'or. Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur de la couche d'amorce en or permet d'obtenir des réseaux de nanofils plus denses.

Dans un second temps, les effets de la concentration des précurseurs ($Zn(NO_3)_2$ et HMTA) et de la température du bain chimique sur la formation des nanofils de ZnO depuis une couche d'amorce en or ont été étudiés. Lors de l'augmentation de la concentration des précurseurs en proportions équimolaires, la diminution du rapport de sursaturation des ions Zn(II) induit trois régimes de croissance distincts associés à la formation de nanofils de ZnO aux morphologies propres. Jusqu'à 5 mM, peu de nanofils se forment mais présentent une bonne verticalité puisqu'ils appartiennent tous à la population primaire de nanofils. Entre 5 et 50 mM, la densité des nanofils de ZnO augmente fortement, mais est associé à une moins bonne verticalité moyenne, puisque les deux populations primaire et secondaire de nanofils coexistent. Au-delà de 50 mM, un phénomène de coalescence apparaît, entraînant une forte diminution de la densité et du rapport de forme des nanofils de ZnO. Les populations primaire et secondaire de nanofils ne peuvent alors plus être distinguées. Lors de l'augmentation de la température du bain chimique, plusieurs mécanismes modifiant la densité des réseaux de nanofils de ZnO ont été mis en évidence. D'une part, la température induit une augmentation directe du taux de nucléation ainsi qu'un accroissement du temps effectif de croissance permettant à une plus grande quantité de nanofils de se former sur la couche d'amorce en or. D'autre part, la température induit, en favorisant l'hydrolyse du HMTA, une augmentation du rapport de sursaturation diminuant la proportion de nanofils nucléant de manière hétérogène sur la couche d'amorce en or. Ainsi, ces effets antagonistes conduisent à un optimum de densité de nanofils pour une température d'environ 85 °C. Par ailleurs, nous avons constaté que la verticalité des nanofils n'est pas affectée par la température.

Dans le cadre de l'intégration de ces nanofils dans un nanogénérateur piézoélectrique, les critères permettant d'obtenir les propriétés morphologiques optimales sont résumées

dans le **Tableau 2.5**. Nous pouvons constater que la verticalité et le rapport de forme des nanofils peuvent être optimisés simultanément en choisissant une couche d'amorce en or suffisamment épaisse (> 20 nm) et une concentration en précurseurs suffisamment faible (< 5 mM). Néanmoins, la maximisation de la densité demande à l'inverse d'avoir une couche d'amorce suffisamment fine (< 10 nm) et une concentration en précurseurs relativement élevée (≈ 50 mM). Malgré tout, une température du bain chimique élevée (> 85 °C) semble être globalement bénéfique puisqu'elle permet à la fois d'obtenir une augmentation du rapport de forme et de la densité des nanofils, sans pour autant dégrader leur verticalité. Ainsi, une optimisation simultanée de l'épaisseur de la couche d'amorce en or et de la concentration des précurseurs serait nécessaire afin de déterminer le meilleur compromis entre la verticalité et le rapport de forme des nanofils de ZnO d'une part, et leur densité d'autre part.

Propriétés morphologiques des nanofils de ZnO	**Épaisseur de la couche d'amorce en or**	**Concentration des précurseurs**	**Température du bain chimique**
Verticalité	> 20 nm	< 5 mM	Indifférent
Rapport de forme	> 20 nm	< 50 mM	> 85 °C
Densité	< 10 nm	≈ 50 mM	> 85 °C

Tableau 2.5 Critères sur l'épaisseur de la couche d'amorce en or, la concentration des précurseurs, et la température du bain chimique permettant de maximiser le rapport de forme, la densité, et la verticalité des nanofils de ZnO en vue de leur intégration dans des nanogénérateurs piézoélectriques.

Chapitre 3

Modélisation de l'allongement des nanofils de ZnO durant le dépôt en bain chimique par une approche prédictive

Sommaire

3.1 Cas d'un réacteur de hauteur semi-infinie 119

3.1.1 État de l'art 119

3.1.2 Description du modèle théorique en conditions dynamiques 121

3.1.3 Étude des mécanismes physico-chimiques durant la croissance par application du modèle théorique 126

3.1.4 Étude de l'effet des conditions de croissance par utilisation prédictive du modèle 133

3.2 Cas d'un réacteur de hauteur finie 137

3.2.1 Description du modèle théorique en conditions dynamiques 137

3.2.2 Cohérence des deux modèles théoriques 140

3.2.3 Validation expérimentale du modèle théorique 143

3.3 Conclusion 147

Le chapitre précédent a montré que l'étape de nucléation durant le dépôt en bain chimique (CBD) joue un rôle central et complexe dans les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO, puisqu'à la fois la verticalité, le rapport de forme, et la densité des nanofils obtenus peuvent être drastiquement modifiés suivant les mécanismes impliqués. À cette étape de nucléation s'ensuit typiquement une étape d'allongement des nucléi de ZnO en nanofils, dont la cinétique influence directement leur rapport de forme à travers l'accroissement de leur longueur. La compréhension et la description rigoureuse de ce processus d'allongement en fonction des conditions expérimentales sont donc cruciales dans le développement de nanogénérateurs piézoélectriques, afin de maximiser le rapport de forme du réseau de nanofils de ZnO tout en optimisant leur temps de synthèse. Néanmoins, aucune analyse ne permet de décrire les mécanismes régissant l'allongement des nanofils de ZnO de manière satisfaisante dans le cas typique où un réacteur scéllé est utilisé, devenant un problème critique à la fois i) en recherche fondamentale, afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques à l'œuvre, et ii) en recherche appliquée et industrielle, afin de produire efficacement des réseaux de nanofils de ZnO aux morphologies optimisées.

Ce chapitre a donc pour objet i) l'établissement d'un modèle théorique décrivant l'allongement des nanofils de ZnO synthétisés par CBD en conditions dites « dynamiques », c'est-à-dire dans un réacteur scellé où la déplétion des réactifs chimiques a lieu, et ii) sa confrontation avec des données expérimentales. À partir des lois de Fick de la diffusion, l'expression de la vitesse de croissance axiale et sa dépendance temporelle est ainsi obtenue. Dans un premier temps, le problème est résolu en considérant un bain chimique semi-infini au-dessus du substrat. Un très bon accord est trouvé avec les données expérimentales pour diverses conditions de croissance, et la dépendance en température de la constante de vitesse de cristallisation du ZnO a pu être déduite. Dans un second temps, le problème est résolu en considérant une hauteur finie de milieu réactif au-dessus du substrat, permettant de décrire l'influence de la taille du réacteur sur la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO.

3.1 Cas d'un réacteur de hauteur semi-infinie

La synthèse par CBD de nanofils de ZnO est typiquement effectuée en immergeant un substrat dans un réacteur scellé contenant le bain chimique, comme rapporté par divers travaux [225,226,230,248], et détaillé dans la **Section 1.4.1** du **Chapitre 1**. Le système est ainsi fermé et aucun ajout de précurseur chimique n'a lieu au cours de la croissance, rendant nécessaire de considérer le processus d'allongement des nanofils de ZnO en conditions dites « dynamiques ». La vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO diminue donc au cours du temps en raison de la déplétion des réactifs dans le bain chimique, en particulier des espèces de type Zn(II) qui constituent le réactif limitant étant donné la grande mobilité des ions HO^- en solution aqueuse.

La résolution analytique de l'expression de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO et sa dépendance temporelle en conditions dynamiques est toutefois complexe si l'on considère un substrat et un réacteur de surface et de volume finis, respectivement. Afin de simplifier le problème, nous choisissons, en première approximation, de le réduire à une seule dimension spatiale en considérant un substrat de taille infinie en contact avec un réacteur contenant le bain chimique de hauteur semi-infinie. Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans *The Journal of Physical Chemistry C* [343].

3.1.1 État de l'art

Malgré son importance centrale, la modélisation théorique de l'allongement des nanofils de ZnO par CBD à travers l'expression de sa vitesse de croissance axiale a été jusqu'à présent limitée à des conditions dites « statiques » [284,301,335], où la déplétion des réactifs dans le bain chimique peut être négligée ou bien l'utilisation d'un réacteur à flux continu (*i.e.* avec renouvellement des espèces réactives) est typiquement considérée. Aucune dépendance temporelle n'a été rapportée, prenant en considération les conditions dynamiques ayant lieu dans un réacteur scellé en raison de la déplétion des réactifs dans le bain chimique.

Boercker *et al.* ont établi une première expression des vitesses de croissance axiales et radiales des nanofils en conditions statiques [335]. Pour cela, ils ont considéré une hauteur δ au-dessus du front de croissance où le profil de concentration statique des espèces de type Zn(II) est perturbé en raison de leur consommation au sommet des nanofils de ZnO (**Figure 3.1a**). δ représente ainsi l'épaisseur de la couche stagnante où les espèces de type Zn(II) sont soumises au transport diffusif. Leur concentration est alors supposée varier linéairement pour $z < \delta$, et garder une valeur constante C_0 dans le reste du bain chimique (*i.e.* pour $z > \delta$). Cette approche a notamment permis de montrer que la longueur et le diamètre des nanofils de ZnO sont inversement proportionnels à leur densité à la surface du substrat lorsque la croissance est limitée par le transport diffusif des réactifs chimiques. Cette corrélation a été montrée d'un point de vue expérimental à plusieurs reprises dans la littérature [258].

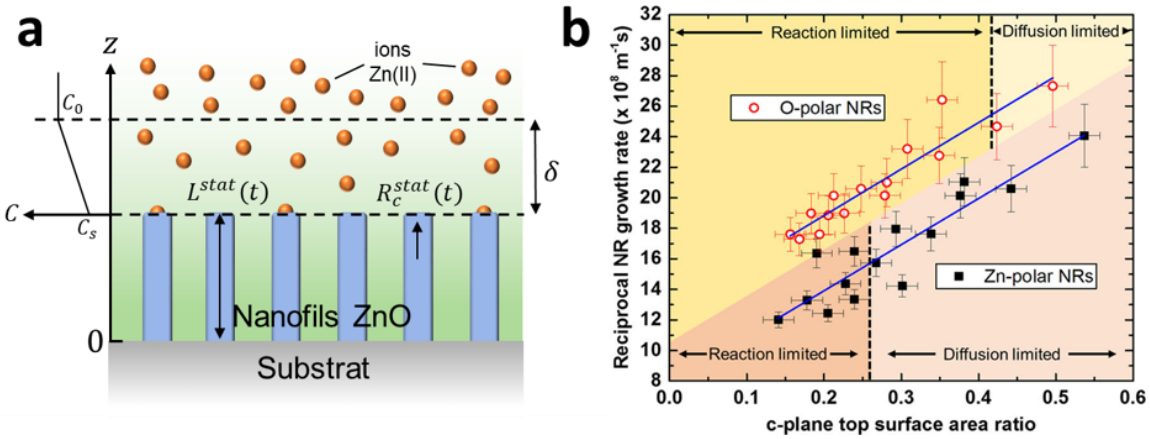

Figure 3.1 (a) Schéma de la géométrie utilisée dans les références [284,301,335] pour établir le modèle théorique de la vitesse de croissance axiale R_c^{stat} des nanofils de ZnO par CBD en conditions statiques : la concentration des espèces de type Zn(II) ne varie pas au cours de la croissance, et est supposée suivre un profil linéaire sur une hauteur δ au-dessus du front de croissance. (b) Évolution de la vitesse de croissance axiale inverse (*i.e.* $1/R_c^{stat}$) de nanofils de ZnO de polarités O et Zn en fonction du taux de recouvrement *S*. Les lignes bleues correspondent aux ajustements effectués à partir de l'expression $1/R_c^{stat} = f(S)$ déduite de l'équation **(3.4)**, avec C_0 = 30 mM, D = 2,91 × 10^{-9} m^2/s et ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3}. Les lignes pointillées verticales délimitent pour chaque polarité la transition entre les régimes d'allongement limités par la réaction de surface et par le transport diffusif. D'après Cossuet *et al.* [301].

Par la suite, en adoptant un raisonnement similaire, Cheng *et al.* ont établi une analyse complète de la compétition entre les régimes de croissances limités par la réaction de surface, et le transport diffusif des espèces de type Zn(II), respectivement, permettant d'obtenir l'expression de la vitesse de croissance axiale R_c^{stat} ainsi que l'évolution de la longueur L^{stat} des nanofils de ZnO en conditions homéostatiques [284]. En reprenant le profil de concentration statique des espèces de type Zn(II) décrit par Boercker *et al.* [335], il est en effet possible d'exprimer le flux de ces espèces J_{Zn} ($m^{-2}.s^{-1}$) au niveau de la couche stagnante δ en appliquant la seconde loi de Fick dans la direction z comme suit :

$$J_{Zn} = D\frac{C_0 - C_S}{\delta} \tag{3.1}$$

où C_0 et C_S sont les concentrations des espèces de type Zn(II) telles qu'elles ont été définies dans la **Figure 3.1a**, et D le coefficient de diffusion des ions Zn(II) en solution aqueuse à une température T ($m^2.s^{-1}$). D'autre part, la vitesse de consommation des espèces de type Zn(II) au niveau du front de croissance, notée G_{Zn} ($m^{-2}.s^{-1}$), s'écrit, pour une réaction chimique du premier ordre :

$$G_{Zn} = k_1 C_S S \tag{3.2}$$

avec k_1 la constante de vitesse de premier ordre de la cristallisation du ZnO ($m.s^{-1}$), et S le taux de recouvrement défini comme le rapport entre la surface recouverte par les facettes *c* formant le sommet des nanofils de ZnO et la surface totale. De plus, il est possible de noter que G_{Zn} est aussi liée à la vitesse de croissance axiale des nanofils R_c^{stat} par la relation :

$$G_{Zn} = R_c^{stat}\rho S \tag{3.3}$$

où ρ est la densité atomique du ZnO de structure wurtzite qui est égal à $4{,}20 \times 10^{28}$ m^{-3}. En effectuant un bilan de matière au niveau du front de croissance des nanofils imposant $J_{Zn} = G_{Zn}$, et en réutilisant les équations **(3.1)**, **(3.2)**, et **(3.3)** il est alors possible d'en déduire l'expression de la longueur L^{stat} des nanofils de ZnO en conditions homéostatiques :

$$L^{stat} = R_c^{stat} t = \frac{k_1 C_0 D}{\rho D + \rho \delta k_1 S} t \tag{3.4}$$

Cette expression a montré une très bonne cohérence avec des données expérimentales pour lesquelles un réacteur à flux continu est utilisé, maintenant la concentration des précurseurs chimiques en état homéostatique ainsi qu'une température de croissance constante.

En utilisant la même analyse, Cossuet *et al.* ont ensuite rapporté que les nanofils de ZnO de polarité Zn ont une vitesse de croissance axiale plus élevée que les nanofils de ZnO de polarité O (**Figure 3.1b**) [301]. Dans cette étude, le réacteur a été scellé et le système était donc fermé, mais la surface active pour la croissance sélective des nanofils de ZnO sur des monocristaux de ZnO lithographiés était très petite en comparaison de la taille des échantillons et du volume de la solution, ce qui permet tout de même d'approcher des conditions statiques de croissance. Ainsi, en considérant la vitesse de croissance axiale inverse des nanofils de ZnO (*i.e.* $1/R_c^{stat}$), déduite de l'équation **(3.4)**, pour ajuster les données expérimentales, il a été montré que la constante de vitesse de la cristallisation du ZnO k_1 est à l'origine des différentes vitesses de croissance observées, celle-ci pouvant en effet être égale à 2,95 ± 0,42 ou 1,83 ± 0,13 µm/s pour des nanofils de ZnO synthétisés à 90 °C de polarité Zn ou O, respectivement. L'épaisseur de la couche stagnante δ a par ailleurs été estimée à environ 3,8 mm indépendamment de la polarité des nanofils de ZnO.

3.1.2 Description du modèle théorique en conditions dynamiques

3.1.2.1 Établissement du modèle à partir des lois de Fick

Le processus de cristallisation des nanofils de ZnO en solution aqueuse est défini selon la réaction :

$$Zn^{2+} + 2HO^- \leftrightarrow ZnO_s + H_2O \tag{3.5}$$

Afin d'établir l'expression de la longueur des nanofils de ZnO et sa dépendance temporelle, c'est-à-dire leur allongement en conditions dynamiques où la déplétion des réactifs chimiques a lieu, il convient donc de considérer les concentrations des espèces de type Zn(II) et des ions HO^- présents dans le bain chimique. Néanmoins, il est important de noter qu'en raison d'un coefficient de diffusion en solution aqueuse D largement inférieur (on a $D_{OH^-} \sim 5\ D_{Zn2+}$ pour T = 50 – 100 °C [344]), les espèces de type Zn(II) possèdent une faible mobilité en comparaison des ions HO^-. Ainsi, seule la concentration des espèces de type Zn(II) peut être considérée pour établir l'expression de la longueur des nanofils de ZnO, puisqu'ils constituent le réactif limitant de la réaction de cristallisation du ZnO.

Pour cela, nous considérons un réacteur semi-infini, défini pour $z > 0$, où un substrat de taille infinie est placé en $z = 0$, comme montré dans la **Figure 3.2**. Nous appliquons la deuxième loi de Fick à une dimension selon l'axe z comme suit [345] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \tag{3.6}$$

avec les trois conditions aux limites suivantes :

$$C(z, t = 0) = C_0 \tag{3.7}$$

$$C(z = \infty, t) = C_0 \tag{3.8}$$

$$\frac{dC(z = 0, t)}{dz} = \frac{k_1 S}{D}(C(z = 0, t) - C_{eq}) \tag{3.9}$$

où $C(z, t)$ est la concentration des ions Zn(II) (m^{-3}) à une hauteur z au-dessus du substrat et à un temps de croissance t, C_{eq} est la concentration d'équilibre des ions Zn(II), k_1 est la constante de vitesse de premier ordre de la cristallisation du ZnO ($m.s^{-1}$), S est le taux de recouvrement, et D le coefficient de diffusion des ions Zn(II) en solution aqueuse à une température T ($m^2.s^{-1}$). L'équation **(3.7)** pose C_0 comme la concentration des ions Zn(II) à t = 0 partout dans le bain chimique. L'équation **(3.8)** rapporte en outre que la concentration des ions Zn(II) situés infiniment loin du substrat est supposée égale à C_0 quel que soit t, puisque la précipitation homogène du ZnO dans la solution est ici négligée. L'équation **(3.9)** rend compte de la consommation du réactif limitant (*i.e.* les ions Zn(II)) au niveau du front de croissance situé sur les facettes c formant le sommet des nanofils de ZnO. Elle est obtenue en appliquant la première loi de Fick en $z = 0$ et en négligeant le développement du front de croissance avec le temps. De plus, le taux de recouvrement S, qui est équivalent au produit de la densité des nanofils d et de l'aire moyenne A de leurs facettes c (*i.e.*, $S = d \times A$), est considéré comme constant en première approximation. La nucléation de nouveaux nanofils de ZnO ainsi que leur croissance radiale sont alors négligées.

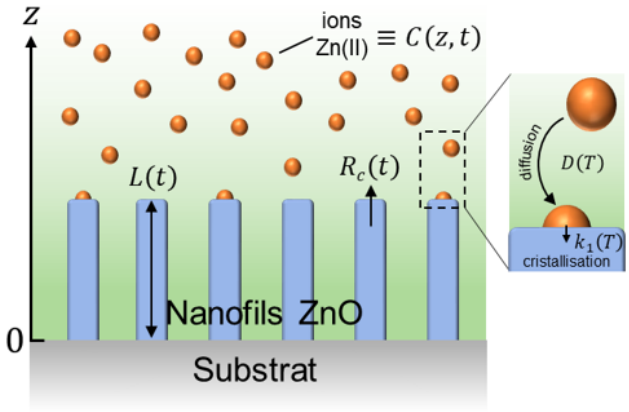

Figure 3.2 Schéma de la géométrie utilisée pour établir le modèle théorique de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO par CBD et sa dépendance temporelle en conditions dynamiques (*i.e.* en considérant la déplétion des réactifs chimiques au cours du temps). Un réacteur de hauteur semi-infinie est considéré.

Pour résoudre cette équation différentielle partielle de second ordre, nous utilisons la transformation de Laplace. En effet, de par ses propriétés, il est possible d'écrire :

$$\frac{dc(z,p)}{dt} = pc(z,p) - C(z,t=0) \tag{3.10}$$

où $c(z,p)$ est la transformée de Laplace de $C(z,t)$, et p une variable complexe. Ainsi, en appliquant la transformation de Laplace à l'équation **(3.6)** et en utilisant l'équation **(3.7)**, on obtient :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{p}{D}c = \frac{-C(z,t=0)}{D} = \frac{-C_0}{D} \tag{3.11}$$

La dérivée temporelle est ainsi retirée et une équation différentielle ordinaire est obtenue. La solution générale de l'équation **(3.11)** est de la forme :

$$c(z,p) = \frac{C_0}{p} + a_1 \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}}z\right) + a_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}z\right) \tag{3.12}$$

où a_1 et a_2 sont des constantes à déterminer. En appliquant la transformation de Laplace aux équations **(3.8)** et **(3.9)**, on obtient :

$$c(z=\infty,p) = \frac{C_0}{p} \tag{3.13}$$

$$\frac{dc(z=0,p)}{dz} = \frac{k_1 S}{D}\left(c(z=0,p) - \frac{C_{eq}}{p}\right) \tag{3.14}$$

En utilisant l'équation **(3.13)** dans l'équation **(3.12)**, on en déduit que $a_1 = 0$ et l'équation peut être simplifiée :

$$c(z,p) = \frac{C_0}{p} + a_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}z\right) \tag{3.15}$$

De plus, on peut noter que :

$$c(z=0,p) = \frac{C_0}{p} + a_2 \tag{3.16}$$

$$\frac{dc(z=0,p)}{dz} = -\sqrt{\frac{p}{D}}a_2 \tag{3.17}$$

Ainsi, en réinjectant les équations **(3.16)** et **(3.17)** dans l'équation **(3.14)**, on obtient :

$$-\sqrt{\frac{p}{D}}a_2 = \frac{k_1 S}{D}\left(\frac{C_0 - C_{eq}}{p} + a_2\right) \tag{3.18}$$

En isolant a_2, on a :

$$a_2 = \frac{-k_1 S(C_0 - C_{eq})}{p\sqrt{D}\left(\sqrt{p} + \frac{k_1 S}{\sqrt{D}}\right)} \tag{3.19}$$

En remplaçant l'équation **(3.19)** dans l'équation **(3.15)**, on obtient :

$$c(z,p) = \frac{C_0}{p} - \frac{\frac{k_1 S}{D}(C_0 - C_{eq})}{p\left(\sqrt{\frac{p}{D}} + \frac{k_1 S}{D}\right)} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}z\right) \tag{3.20}$$

En appliquant la transformation de Laplace inverse à l'équation **(3.20)** en utilisant une table de correspondance de fonctions [346], on obtient l'expression suivante :

$$C(z,t) = (C_0 - C_{eq})\left[\mathrm{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{k_1 S}{D}z + \frac{(k_1 S)^2}{D}t\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \frac{k_1 S}{\sqrt{D}}\sqrt{t}\right)\right] + C_{eq} \quad (3.21)$$

Pour obtenir la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO et sa dépendance temporelle, dénotée R_c, on effectue un bilan de matière au niveau du front de croissance des nanofils, en considérant que le flux des ions Zn(II) consommés est égal au flux d'atomes de Zn en train de cristalliser :

$$k_1 S\big(C(z=0,t) - C_{eq}\big) = R_c(t)\rho S \quad (3.22)$$

où ρ est la densité atomique du ZnO de structure wurtzite qui est égal à $4{,}20 \times 10^{28}$ m^{-3}. En isolant R_c et en utilisant l'équation **(3.21)**, on obtient :

$$R_c(t) = \frac{(C_0 - C_{eq})k_1}{\rho}\left[\exp\left(\frac{(k_1 S)^2}{D}t\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{k_1 S}{\sqrt{D}}\sqrt{t}\right)\right] \quad (3.23)$$

La longueur des nanofils de ZnO, dénotée L, et sa dépendance temporelle est, à son tour, déduite en intégrant l'équation **(3.23)**, et s'exprime sous la forme :

$$L(t) = \frac{(C_0 - C_{eq})D}{\rho k_1 S^2}\left[\exp\left(\frac{(k_1 S)^2}{D}t\right)\mathrm{erfc}\left(\frac{k_1 S}{\sqrt{D}}\sqrt{t}\right) + 2k_1 S\sqrt{\frac{t}{D\pi}} - 1\right] \quad (3.24)$$

Dans ce qui suit, nous définissons ΔC comme la différence C_0 - C_{eq}, ce qui représente la concentration effective impliquée dans le processus d'allongement des nanofils de ZnO.

En conditions dynamiques, où la déplétion des réactifs chimiques est prise en compte (*i.e.* lors de l'utilisation d'un réacteur scellé), on déduit de l'équation **(3.23)** que la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO diminue avec l'augmentation du temps de croissance, ce qui implique, par l'équation **(3.24)**, que leur allongement augmente de manière non linéaire. À l'inverse, en conditions statiques où la déplétion des réactifs chimiques n'est pas prise en compte (*i.e.* lors de l'utilisation d'un réacteur à flux continu), la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO est constante et l'équation **(3.4)** révèle clairement que leur allongement augmente de manière linéaire. Cette non-linéarité n'a donc pas été considérée dans le modèle théorique en conditions statiques rapporté dans les références [284,301,335], même si elle a pu être mise en évidence par des données expérimentales montrant l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO au cours du temps [271–273]. Par ailleurs, il est important de noter qu'aucun des deux modèles théoriques en conditions statiques et dynamiques ne décrit l'influence de la croissance homogène des nanofils de ZnO qui opère en solution.

3.1.2.2 Détermination de la concentration d'équilibre C_{eq}

La valeur de la concentration d'équilibre des espèces de type Zn(II) C_{eq} dépend typiquement de la composition et de la température du bain chimique. Néanmoins, sa détermination analytique peut s'avérer complexe en raison du nombre important d'espèces chimiques différentes présentes dans le bain. Ainsi, des simulations thermodynamiques ont été effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ afin d'estimer C_{eq} pour différentes conditions

de croissance. Dans ces simulations, l'ion Zn^{2+} est considéré comme l'unique cation métallique, qui est capable de former des complexes avec trois ligands possibles, NH_3, NO_3^-, et HO^-, notés *L*, par la réaction générale suivante : $nZn^{2+} + iL \leftrightarrow Zn_nL_i^{2n+}$, où $Zn_nL_i^{2n+}$ est le complexe considéré et *i* la coordination. L'équilibre thermodynamique global est calculé à partir des constantes de stabilité $\beta_i^L = \frac{[Zn_nL_i^{2n+}]}{[Zn^{2+}]^n[L]^i}$ associées à chaque réaction de complexation, et dont les valeurs à 25 °C sont prises dans la base de données du NIST [340], puis déduites à 80, 90, ou 95 °C à partir de la relation de Van't Hoff [341].

L'évolution de C_{eq} en fonction de la concentration des ions NH_4^+ à différentes températures est présentée dans la **Figure 3.3** pour un bain chimique contenant une concentration équimolaire C_0 de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 30 mM. La variation de la concentration des ions NH_4^+ est représentative de l'ajout d'ammoniaque (NH_4OH) dans le bain chimique, qui peut être typiquement utilisé afin d'ajuster expérimentalement le pH de la solution [212,213]. L'ammoniaque est privilégiée par rapport à d'autre additifs comme l'hydroxyde de sodium (NaOH) puisqu'il permet en outre de garder globalement un niveau de sursaturation suffisamment bas dans la solution pour la croissance des nanofils de ZnO.

Nous pouvons voir que C_{eq} est fortement dépendante de la concentration de NH_4^+, et qu'elle est globalement non négligeable. En particulier, pour une concentration de NH_4^+ de 30 mM correspondant en première approximation à ce qui est typiquement produit par l'hydrolyse du HMTA, C_{eq} s'élève à une valeur de 15,2 mM, divisant de moitié la concentration des espèces de type Zn(II) disponible pour l'allongement des nanofils de ZnO. Par ailleurs, deux régimes de croissance peuvent être identifiés : i) jusqu'à une concentration de NH_4^+ de 60 mM, C_{eq} ne dépend pas de la température de croissance et les espèces de type Zn(II) restantes sont majoritairement sous la forme d'ions Zn^{2+}, et ii) au-delà d'une concentration de NH_4^+ de 250 mM, C_{eq} dépend de la température de croissance et les espèces de type Zn(II) restantes sont majoritairement sous la forme de complexes $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Lorsque la concentration de NH_4^+ est dans la gamme de 60 – 250 mM, C_{eq} est négligeable, ce qui reflète une sursaturation très élevée. Cependant, ces conditions de croissance sont connues expérimentalement pour être défavorables à la formation de manière hétérogène de nanofils de ZnO sur le substrat, puisqu'une large quantité de ZnO est formée de manière homogène dans la solution de croissance en raison des très hauts niveaux de sursaturation [212]. De plus, bien que l'évolution de C_{eq} en **Figure 3.3** a été tracée pour une valeur spécifique de C_0 de 30 mM, les simulations thermodynamiques indiquent que l'on a en fait $C_{eq} \sim 0{,}5\ C_0$ quelle que soit C_0 si elle est comprise entre 10 et 100 mM (étant des valeurs typiques employées d'un point de vue expérimental) et que la concentration de NH_4^+ reste égale à C_0. En d'autres termes, la proportion d'espèces de type Zn(II) restantes reste inchangée lorsque la concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA est variée entre 10 et 100 mM et lorsqu'il n'y a pas d'ajout de NH_3 dans le bain chimique.

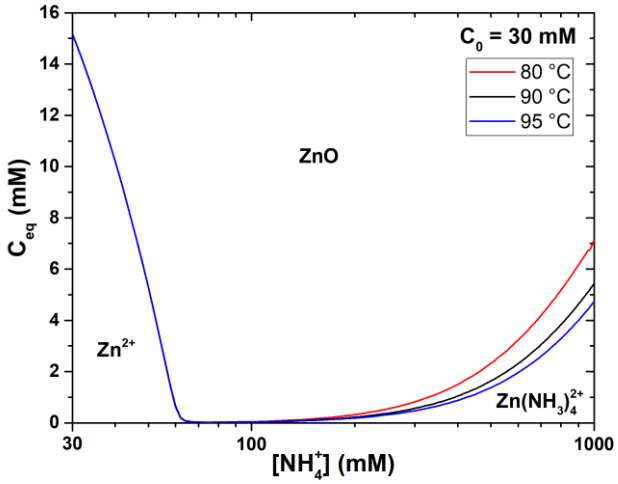

Figure 3.3 Concentrations des espèces de type Zn(II) dissoutes et cristallisées lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, d'après les simulations effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ pour C_0 = 30 mM et T = 80, 90, et 95 °C. Les courbes tracées donnent directement les valeurs de C_{eq}.

3.1.3 Étude des mécanismes physico-chimiques durant la croissance par application du modèle théorique

3.1.3.1 Validation expérimentale du modèle théorique

Afin d'évaluer la cohérence et la fiabilité de ce modèle théorique avec des données expérimentales, une première série d'échantillons est élaborée dans des conditions de croissance permettant de négliger la formation homogène de nanofils de ZnO. Pour cela, les échantillons d'environ 2 × 2 cm^2 sont préparés à partir de substrats en silicium (100) nettoyés avec de l'acétone et de l'isopropanol dans un bain à ultrasons. Afin de préparer le dépôt de couches d'amorce en ZnO, 375 mM d'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, Sigma-Aldrich) et 375 mM de monoéthanolamine (MEA, C_2H_7NO, Sigma-Aldrich) sont introduits dans de l'éthanol absolu, et ensuite mélangés durant 12 h à 60 °C puis durant 12 h à température ambiante. Les substrats sont ensuite trempés dans la solution dans un environnement à l'atmosphère contrôlée (< 15 % d'hygrométrie), avant d'être recuits pendant 10 min à 300 °C afin d'évaporer les composés organiques résiduels et pendant 1 h à 500 °C afin de cristalliser la couche d'amorce en ZnO. Les nanofils de ZnO ont ensuite été synthétisés à 90 °C dans un bain chimique contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA ainsi que 800 mM de NH_3, donnant lieu à un pH initial (*i.e.* avant le chauffage de la solution) de 11,0. Dans le but d'évaluer l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO avec le temps, la durée totale de croissance a été variée entre 40 min et 8 h. Enfin, les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO ont été évaluées avec un MEB à effet de champ FEI Quanta 250. Pour chaque échantillon, les longueurs de plusieurs dizaines de nanofils (typiquement entre 30 et 90) ont été mesurées à partir des images MEB en vue de coupe, dont sont déduites des valeurs de longueurs moyennes. De plus, les taux de recouvrement S ont été estimés depuis les images MEB en vue de dessus, grâce à un traitement d'image réalisé

avec le logiciel ImageJ, comme présenté dans la **Figure 3.4**. À partir de l'image originale (**Figure 3.4a**), il est possible d'appliquer un filtre avec la fonction « *threshold* » (accessible via *Image/Adjust/Threshold*), représenté en rouge sur la **Figure 3.4b**. Après avoir ajusté visuellement le filtre avec les sommets visibles des nanofils, la valeur de *S* correspondante est directement indiquée dans la fenêtre affichée par le logiciel.

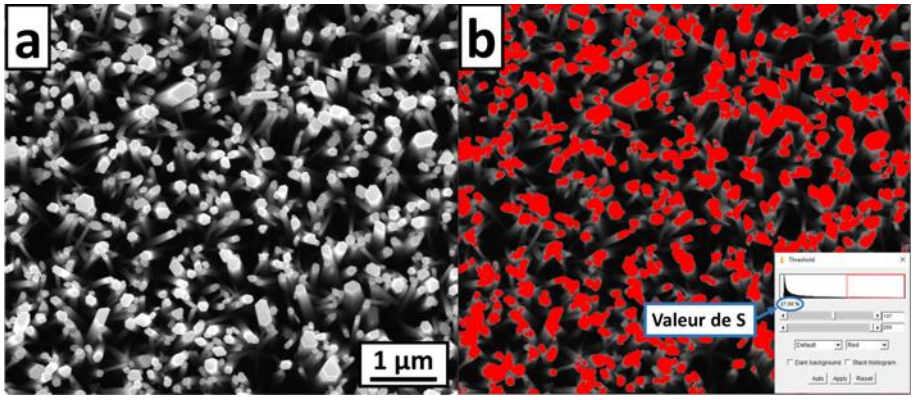

Figure 3.4 Traitement d'image permettant la mesure du taux de recouvrement *S* à partir d'une image MEB en vue de dessus de nanofils de ZnO (ici synthétisés par CBD à 90 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA ainsi que 800 mM de NH_3 pendant 8 h). À partir de l'image originale en (a), il est possible d'appliquer un filtre avec la fonction « *threshold* » d'ImageJ, représenté en rouge sur l'image (b). Après avoir ajusté visuellement le filtre avec les sommets visibles des nanofils, la valeur de *S* correspondante est directement indiquée dans la fenêtre affichée par le logiciel.

La **Figure 3.5** montre l'évolution du bain chimique au cours de la croissance avec ajout de 800 mM de NH_3 (**Figure 3.5a-c**) ou sans ajout de NH_3 (**Figure 3.5d-f**). Dans le premier cas, le bain chimique garde sa transparence tout au long de la croissance, ce qui révèle que la précipitation homogène du ZnO est négligeable. Dans le second cas, le bain chimique devient immédiatement trouble, ce qui montre une précipitation homogène rapide et massive du ZnO. Ainsi, l'ajout de 800 mM de NH_3 dans le bain chimique est ici indispensable pour garder des conditions de croissance où la formation homogène de nanofils de ZnO est négligeable, afin de permettre une comparaison plus fiable de l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO avec celle décrite par le modèle théorique en conditions dynamiques.

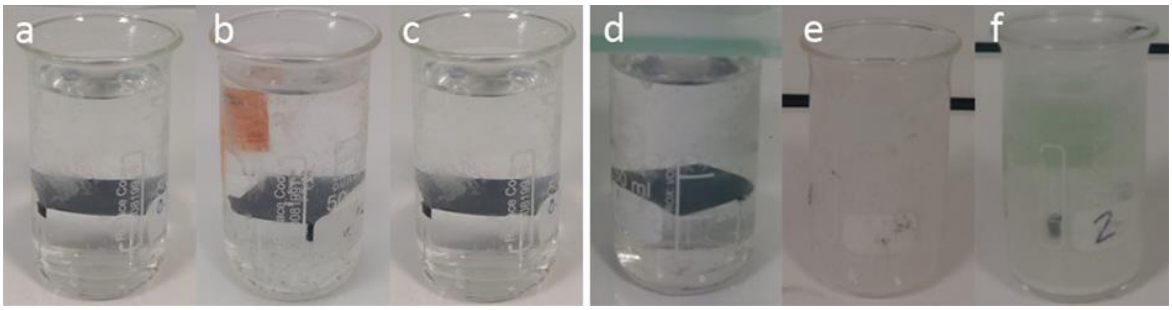

Figure 3.5 Images des bains chimiques contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA, (a-c) 800 mM de NH_3, et (d-f) sans NH_3. Ces images sont prises (a,d) avant le début de la croissance, (b,e) après 40 min de croissance, et (c,f) après 8 h de croissance.

Les images MEB collectées sur toute la série d'échantillons révèlent, comme attendu, une augmentation continue de la longueur des nanofils de ZnO avec le temps de croissance (**Figure 3.6**). La longueur moyenne des nanofils de ZnO pour chaque temps de croissance est déduite de ces images et est reportée sur la **Figure 3.7**. Son évolution en fonction du temps effectif de croissance est ajustée avec les équations **(3.4)** et **(3.24)** utilisant les modèles théoriques en conditions statiques et dynamiques, respectivement. Il est important de noter que le temps effectif de croissance correspond ici au temps total de croissance auquel est retranché le temps nécessaire au le bain chimique pour atteindre sa température finale de 90 °C, qui est estimée de 35 min. Les valeurs de taux de recouvrement *S*, déduites des images MEB en vue de dessus (non montrées ici), restent relativement constantes et une valeur moyenne de *S* de 0,27 est ainsi considérée.

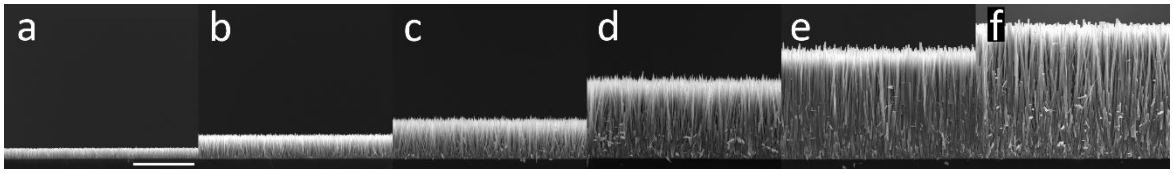

Figure 3.6 Images MEB en vue de coupe de nanofils de ZnO synthétisés par CBD à 90 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA ainsi que 800 mM de NH_3 pendant (a) 40 min, (b) 1 h, (c) 1,5 h, (d) 3 h, (e) 5 h, et (f) 8 h, respectivement. La barre d'échelle représente 5 µm.

De l'ajustement linéaire issu de l'équation **(3.4)** découle une valeur de R_c^{stat} de 1,90 µm/h. En utilisant C_0 = 30 mM et δ = 3,8 mm [301] ainsi que $D = 2{,}74 \times 10^{-9}$ m²/s [344], une valeur de k_1 d'environ 2,28 µm/s est obtenue. Cependant, nous pouvons immédiatement remarquer que l'ajustement linéaire de l'équation **(3.4)** n'est pas en adéquation avec les données expérimentales, puisqu'il échoue à prédire la diminution de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO avec le temps effectif de croissance. À l'inverse, en posant ΔC et k_1 comme les seuls paramètres libres dans l'équation **(3.24)**, un très bon accord avec les données expérimentales est atteint pour ΔC = 22,4 mM et k_1 = 19,4 µm/s. Il est intéressant de noter que, dans ces conditions de croissance, les simulations thermodynamiques prédisent une valeur de ΔC de 26,2 mM, comme montré dans la **Figure 3.3**, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue par l'ajustement. La petite différence peut être expliquée par une croissance homogène résiduelle qui a tout de même lieu dans le bain chimique, et qui abaisse la concentration de précurseurs disponibles pour l'allongement des nanofils de ZnO sur le substrat. En conséquence, le modèle théorique en conditions statiques ne doit être utilisé que pour décrire la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO dans des cas particuliers, comme par exemple dans le cas où un réacteur à flux continu est utilisé [284], alors que le modèle théorique en conditions dynamiques développé dans ce chapitre peut être appliqué pour décrire la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO pour une vaste majorité de cas, comme par exemple lors de l'utilisation d'un réacteur scellé.

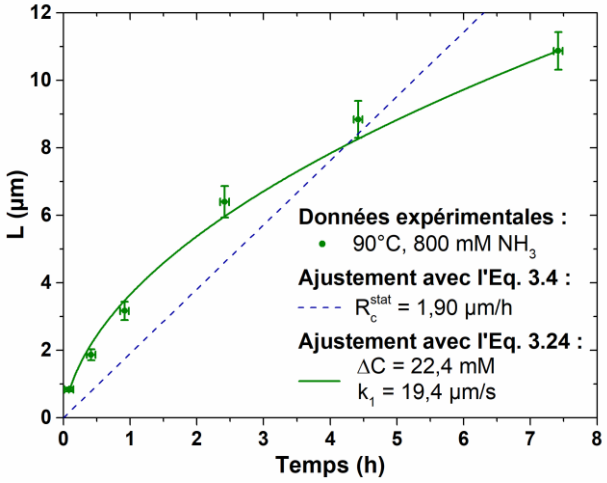

Figure 3.7 Évolution de la longueur en fonction du temps de croissance effectif de nanofils de ZnO synthétisés par CBD à 90 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA ainsi que 800 mM de NH_3. Les données expérimentales ont été ajustées par l'équation **(3.4)**, avec R_c^{stat} = 1,90 µm/h en utilisant le modèle théorique en conditions statiques, et par l'équation **(3.24)**, avec ΔC = 22,4 mM, k_1 = 19,4 µm/s, S = 0,27, D = 2,74 × 10^{-9} m^2/s, et ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3} en utilisant le modèle théorique en conditions dynamiques, respectivement.

3.1.3.2 Détermination de la constante de vitesse k_1 et de sa dépendance en température

Le modèle théorique en conditions dynamiques ayant réussi à décrire de manière satisfaisante l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO en fonction du temps de croissance lorsque la croissance homogène est négligeable, nous pouvons maintenant appliquer le modèle dans des cas plus génériques afin d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques ayant lieu lors de la synthèse par CBD. En particulier, la dépendance en température de la constante de vitesse k_1 dans les équations **(3.23)** et **(3.24)** n'a pas encore été déterminée malgré son intérêt important afin de révéler les mécanismes en jeu lors de l'allongement des nanofils de ZnO.

Dans ce but, trois nouvelles séries d'échantillons ont été élaborées à des températures de 80, 90, et 95 °C dans un bain chimique contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. Le NH_3 n'étant habituellement pas utilisé lors de la synthèse par CBD, il n'a cette fois pas été rajouté dans le bain chimique, donnant lieu à un pH initial de 6,9. Le temps de croissance total a de nouveau été varié entre 40 min et 8 h. En amont de la croissance, une couche d'amorce constituée de nanoparticules de ZnO a été déposée sur tous les échantillons, selon la même procédure que celle détaillée précédemment. Enfin, les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO ont été évaluées avec un MEB à effet de champ FEI Quanta 250.

Du fait de l'absence de l'ajout de NH_3 dans le bain chimique, la croissance homogène de nanofils de ZnO est très prononcée, comme on peut l'observer dans la **Figure 3.5d-f**. Le bain chimique devenant trouble dès les premiers instants de la croissance, cette précipitation homogène semble se produire majoritairement au début de la CBD. Ainsi, afin de prendre en compte son influence dans le modèle théorique en conditions dynamiques, nous faisons

l'hypothèse qu'elle a lieu instantanément au début de la croissance effective des nanofils de ZnO à t = 0. La concentration effective impliquée dans l'allongement des nanofils de ZnO, dénotée ΔC, est donc supposée inférieure à la valeur de 14,8 mM, prédite pour ces conditions de croissance par les simulations thermodynamiques. Par ailleurs, la concentration d'équilibre C_{eq} des espèces de type Zn(II), et donc leur niveau de sursaturation, n'est pas dépendante de la température de croissance dans cette gamme de pH, comme révélé par la **Figure 3.3**. Ainsi, nous supposons en outre que ΔC ne varie pas avec la température.

Les images MEB collectées sur les trois séries d'échantillons, dont les croissances ont été effectuées à 80, 90 et 95 °C, respectivement, révèlent une augmentation continue de la longueur des nanofils de ZnO avec le temps quelle que soit la température de croissance (**Figure 3.8**). La longueur moyenne des nanofils de ZnO pour chaque temps de croissance est déduite de ces images et est reportée sur la **Figure 3.9a**. Son évolution en fonction du temps effectif de croissance est ajustée avec l'équation **(3.24)** utilisant le modèle théorique en conditions dynamiques. De la même manière qu'auparavant, le temps effectif de croissance est introduit en retranchant le temps de thermalisation du bain estimé à 35 min du temps total de croissance. De même, une valeur moyenne du taux de recouvrement S de 0,27 est considérée. Par ailleurs, les valeurs prises par le coefficient de diffusion des espèces de type Zn(II) D, déduites à partir d'Oelkers *et al.* [344], sont de 2,38 × 10^{-9} m^2/s à 80 °C, 2,74 × 10^{-9} m^2/s à 90 °C, et 2,93 × 10^{-9} m^2/s à 95 °C, respectivement.

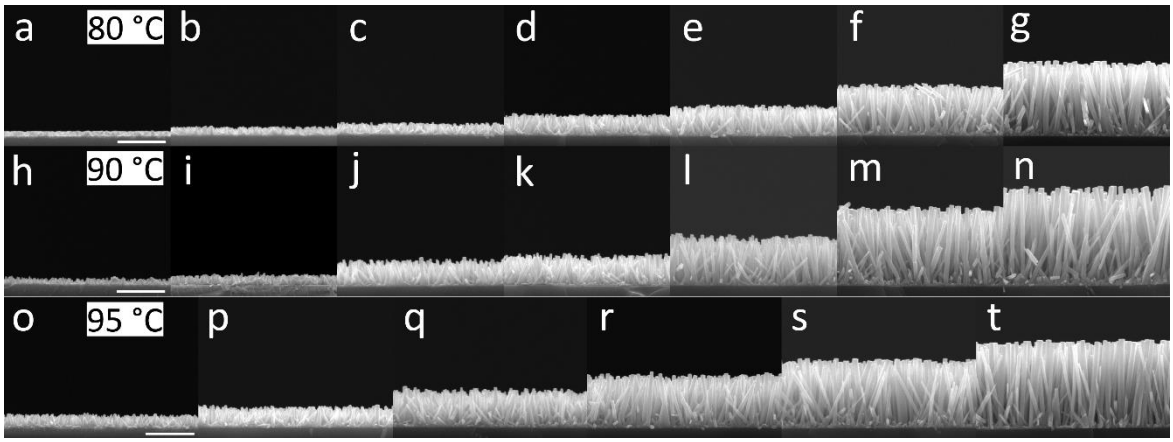

Figure 3.8 Images MEB en vue de coupe de nanofils de ZnO synthétisés par CBD avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à (a-g) 80, (h-n) 90, et (o-t) 95 °C, respectivement, et pendant (a,h,o) 40 min, (b,i,p) 1 h, (c,j,q) 1,5 h, (d,k,r) 2 h, (e,l,s) 3 h, (f,m,t) 5 h, et (g,n) 8 h, respectivement. La barre d'échelle représente 1 µm.

Dans le but d'affiner la qualité des ajustements effectués pour chaque température de croissance, une contrainte supplémentaire est imposée afin de garder une cohérence avec les résultats obtenus par Cossuet *et al.* [301] en conditions statiques. En effet, en comparant les deux modèles théoriques développés en conditions statiques et dynamiques, on peut remarquer qu'en S = 0, la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO R_c se simplifie en une expression identique :

$$R_c(S=0) = \frac{\Delta C.k_1}{\rho} \tag{3.25}$$

Cette valeur correspond au cas idéal où la croissance est seulement limitée par la vitesse de cristallisation du ZnO au niveau du front de croissance et qu'aucune déplétion des réactifs chimiques n'a lieu dans le bain. Dans ces conditions, la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO est indépendante des propriétés de la surface de nucléation (*i.e.* la croissance des nanofils peut être spontanée ou réalisée par croissance localisée). Pour cette raison, les mêmes valeurs doivent être obtenues à partir de la présente série effectuée à 90 °C sans ajout de NH_3, et la série effectuée par Cossuet *et al.* [301], puisque la température et la composition du bain chimique sont identiques. Pour $S = 0$, il a été trouvé que R_c est égal à $1{,}27 \times 10^{-9}$ m/s pour des nanofils de polarité Zn et à $7{,}87 \times 10^{-10}$ m/s pour des nanofils de polarité O. La polarité dans les nanofils de ZnO dans la présente série d'échantillons étant inconnue, ceci conduit à la relation :

$$3{,}31\ \text{m}^{-2}.\text{s}^{-1} < \Delta C.k_1 \times 10^{-19} < 5{,}49\ \text{m}^{-2}.\text{s}^{-1} \tag{3.26}$$

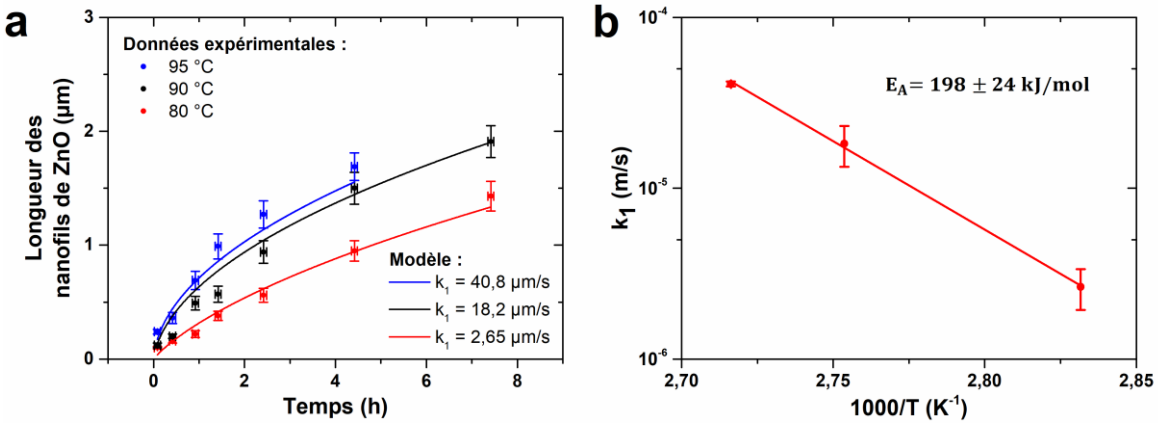

Figure 3.9 (a) Évolution de la longueur en fonction du temps de croissance effectif de nanofils de ZnO synthétisés par CBD avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 80, 90 °C, et 95 °C, respectivement. Les données expérimentales ont été ajustées par l'équation (**3.24**), avec ΔC = 3,93 mM, S = 0,27, ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3}, et avec k_1 = 2,65 µm/s et D = 2,38 × 10^{-9} m^2/s à 80 °C, k_1 = 18,2 µm/s et D = 2,74 × 10^{-9} m^2/s à 90 °C, et k_1 = 40,8 µm/s et D = 2,93 × 10^{-9} m^2/s à 95 °C, en utilisant le modèle théorique en conditions dynamiques. (b) Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de la cristallisation des nanofils de ZnO k_1.

Ainsi, dans un premier temps, seulement la série à 90 °C est considérée pour l'ajustement avec le modèle théorique en conditions dynamiques, où ΔC et k_1 sont introduits comme paramètres libres, tout en étant contraints par la relation (**3.26**). Par cette méthode, un très bon accord est atteint avec les données expérimentales avec des valeurs de ΔC et k_1 de 3,93 mM et de 18,2 µm/s, respectivement. L'effet important de la croissance homogène à ce pH peut être remarqué dans la valeur obtenue de ΔC, puisqu'elle est bien inférieure à la valeur de 14,8 mM prédite par les simulations thermodynamiques en **Figure 3.3**. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les différentes cinétiques de croissance à 90 °C avec ou sans l'ajout de NH_3 proviennent uniquement de la variation de ΔC, alors que k_1 garde une valeur similaire

dans les deux cas. Ceci suggère que les mécanismes impliqués durant l'allongement des nanofils de ZnO sont similaires à bas et haut pH.

Dans un second temps, les séries à 80 et 95 °C sont ajustées avec ΔC = 3,93 mM et k_1 comme seul paramètre libre. Un très bon accord avec les données expérimentales est atteint pour k_1 = 2,65 µm/s à 80 °C et k_1 = 40,8 µm/s à 95 °C, respectivement. À partir de ces valeurs de k_1 déterminées pour des températures comprises entre 80 et 95 °C, le graphe d'Arrhenius de k_1 (*i.e.* le graphe de $ln(k_1) = f(1/T)$), est établi dans la **Figure 3.9b**. L'évolution linéaire de $ln(k_1)$ avec $1/T$ montre que le mécanisme d'allongement des nanofils de ZnO est thermiquement activé. En utilisant l'équation d'Arrhenius [347], nous déduisons une énergie d'activation E_A de 198 ± 24 kJ/mol. Cette valeur est plus élevée que l'énergie d'activation de 65 kJ/mol rapportée par Cheng *et al.* [284], calculée à partir de la théorie classique de la croissance cristalline [227]. Cependant, leur approche considère uniquement l'énergie d'activation requise pour l'incorporation directe des ions Zn^{2+}, qui sont les espèces de type Zn(II) prédominantes dans ces conditions de croissance, sur les facettes *c* formant les sommets des nanofils de ZnO.

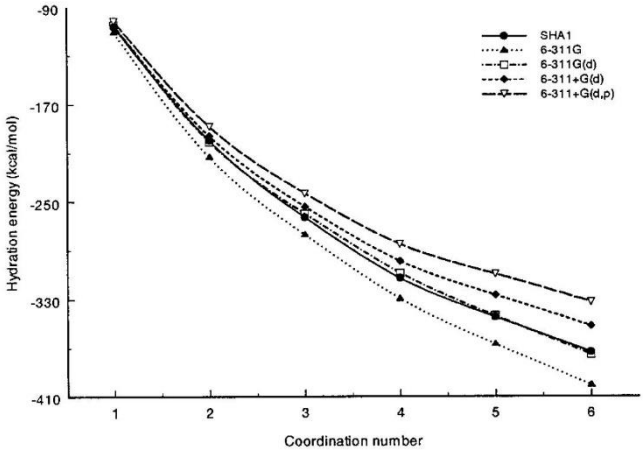

Figure 3.10 Évolution de l'énergie d'hydratation (en kcal/mol) en fonction du nombre de coordination *n* pour la réaction $Zn^{2+} + n H2O \rightarrow [Zn(H_2O)_n]^{2+}$, calculée à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP, et pour différentes bases indiquées en légende. D'après Hartmann *et al*. [348].

Les ions Zn^{2+} étant connus pour former des complexes octaédriques avec les molécules d'eau (*i.e.* $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$) en solution aqueuse [214–217], une étape de déshydratation est requise avant leur incorporation directe au sommet des nanofils de ZnO. De plus, il a été confirmé qu'aucun intermédiaire de phases d'hydroxyde de zinc n'est impliqué dans le processus de cristallisation pour les présentes conditions de croissance [221]. Des calculs *ab initio* ont montré que l'énergie d'hydratation de six molécules d'eau d'un ion Zn^{2+} est comprise entre –1600 et –1400 kJ/mol [216,348–351], comme illustré dans la **Figure 3.10**, révélant une très haute barrière d'énergie pour la déshydratation complète de l'ion en solution aqueuse. Cependant, cette barrière est vraisemblablement bien inférieure au niveau des facettes *c* des nanofils de ZnO, puisque le processus de déshydratation peut y être assisté

par la surface, qui est typiquement hydroxylée dans ces conditions [352,353]. De plus, une déshydratation partielle des ions Zn^{2+} pourrait être suffisante pour son incorporation directe sur les facettes *c* constituant les sommets des nanofils de ZnO, ce qui conduirait à une incorporation massive d'hydrogène dans les nanofils, comme rapporté par Cossuet *et al.* [97]. Ainsi, l'énergie d'activation relativement élevée que nous obtenons comprend à la fois la contribution du processus de déshydratation des ions $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ et la contribution liée à l'incorporation des espèces de type Zn(II) au niveau des sommets des nanofils de ZnO.

3.1.4 Étude de l'effet des conditions de croissance par utilisation prédictive du modèle

L'évolution de la constante de vitesse de la cristallisation du ZnO k_1 avec la température de croissance étant maintenant précisément connue, une approche prédictive peut être développée pour modéliser l'allongement des nanofils de ZnO dans un réacteur standard scellé pour diverses conditions de croissance. Le profil de concentration des espèces de type Zn(II) en fonction du temps effectif de croissance *t* et de la hauteur *z* au-dessus des nanofils de ZnO peut être déduit à partir de l'équation **(3.21)**, et est présenté dans la **Figure 3.11** dans le cas particulier où la température de croissance est de 90 °C, C_0 = 30 mM, et *S* = 0,27. Afin de prendre en compte la croissance homogène significative pour ces conditions de croissance, l'équation **(3.21)** a en réalité été utilisée avec une valeur effective de C_0, dénotée C_0^{eff}, de 19,11 mM, permettant ainsi d'obtenir une valeur correspondante de $\Delta C = C_0^{eff} - C_{eq}$ de 3,93 mM, en cohérence avec les observations expérimentales précédentes. L'effet de la précipitation homogène est alors clairement visible en *t* = 0 où la concentration des espèces de type Zn(II) chute instantanément de plus de 10 mM partout dans le bain chimique. On peut observer en outre l'effet de la concentration d'équilibre des espèces de type Zn(II) C_{eq} égale à 15,18 mM, limitant la concentration effective de croissance à seulement 3,93 mM pour l'allongement des nanofils de ZnO. Il est important de noter que l'influence de la croissance homogène sur la valeur de ΔC a été estimée ici grâce à l'ajustement expérimental en **Figure 3.9** pour des conditions de croissances particulières, puisqu'elle ne peut être déterminée de manière prédictive par le présent modèle. Cependant, en première approximation, ΔC peut être déduite dans les conditions de croissance les plus courantes, c'est-à-dire lorsque les concentrations de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA sont équimolaires et lorsqu'il n'y a pas d'ajout de NH_3. Dans ces conditions standards, on a $C_0/C_{eq} \sim 2$ comme discuté dans la **Figure 3.3** et le rapport de sursaturation reste ainsi constant quel que soit C_0. En conséquence, nous pouvons supposer que dans ces conditions, on a $\Delta C \sim 0{,}13 \times C_0$ en prenant en compte la croissance homogène. Par ailleurs, on peut remarquer que le profil de concentration des espèces de type Zn(II) n'atteint pas d'état stable puisqu'il diminue continuellement avec l'augmentation du temps de croissance, et ce quelle que soit la hauteur *z* au-dessus des nanofils de ZnO.

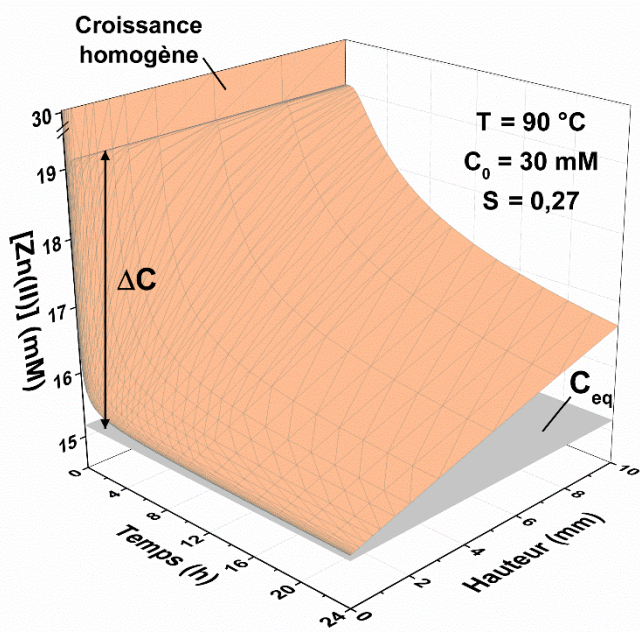

Figure 3.11 Évolution de la concentration des espèces de type Zn(II) en fonction du temps de croissance effectif t et de la hauteur z au-dessus des nanofils de ZnO pour un bain chimique à 90 °C contenant initialement 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. L'équation **(3.21)** a été utilisée avec ΔC = 3,93 mM, C_{eq} = 15,18 mM, k_1 = 18,2 µm/s, S = 0,27, D = 2,74 × 10^{-9} m^2/s, et ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3}.

La **Figure 3.12** montre les évolutions de la longueur et de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en fonction du temps effectif de croissance et de la température, calculées à partir des équations **(3.23)** et **(3.24)** dans le cas particulier où C_0 = 30 mM et S = 0,27. Pour chaque température de croissance, les valeurs de k_1 ont été déduites à partir de l'ajustement linéaire effectué dans la **Figure 3.9b** et les valeurs de D ont été reprises de Oelkers *et al.* [344]. Pour plus de clarté, ces résultats sont présentés à la fois sous la forme de graphes 3D (**Figure 3.12a,d**) et sous la forme de plusieurs graphes 2D en fonction du temps effectif de croissance (**Figure 3.12b,e**) et de la température (**Figure 3.12c,f**). En-dessous d'une température de 60 °C, la croissance des nanofils de ZnO est négligeable, alors que leur longueur augmente rapidement à plus haute température, ce qui est cohérent avec ce qui est typiquement observé expérimentalement [262]. On peut en outre remarquer une chute importante de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO au cours de la croissance, liée à la déplétion progressive du bain chimique en réactifs, et qui est d'autant plus marquée que la température est élevée. De manière corrélée, l'augmentation de la longueur des nanofils de ZnO avec la température de croissance possède un point d'inflexion autour de 75 °C. Ceci indique que, pour les valeurs plus élevées de k_1 atteintes au-delà de cette température, la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO est limitée principalement par le transport diffusif des espèces de type Zn(II). La présente approche prédictive représente ainsi un outil essentiel pour l'optimisation des conditions de croissance par CBD et la conception d'un réacteur scellé.

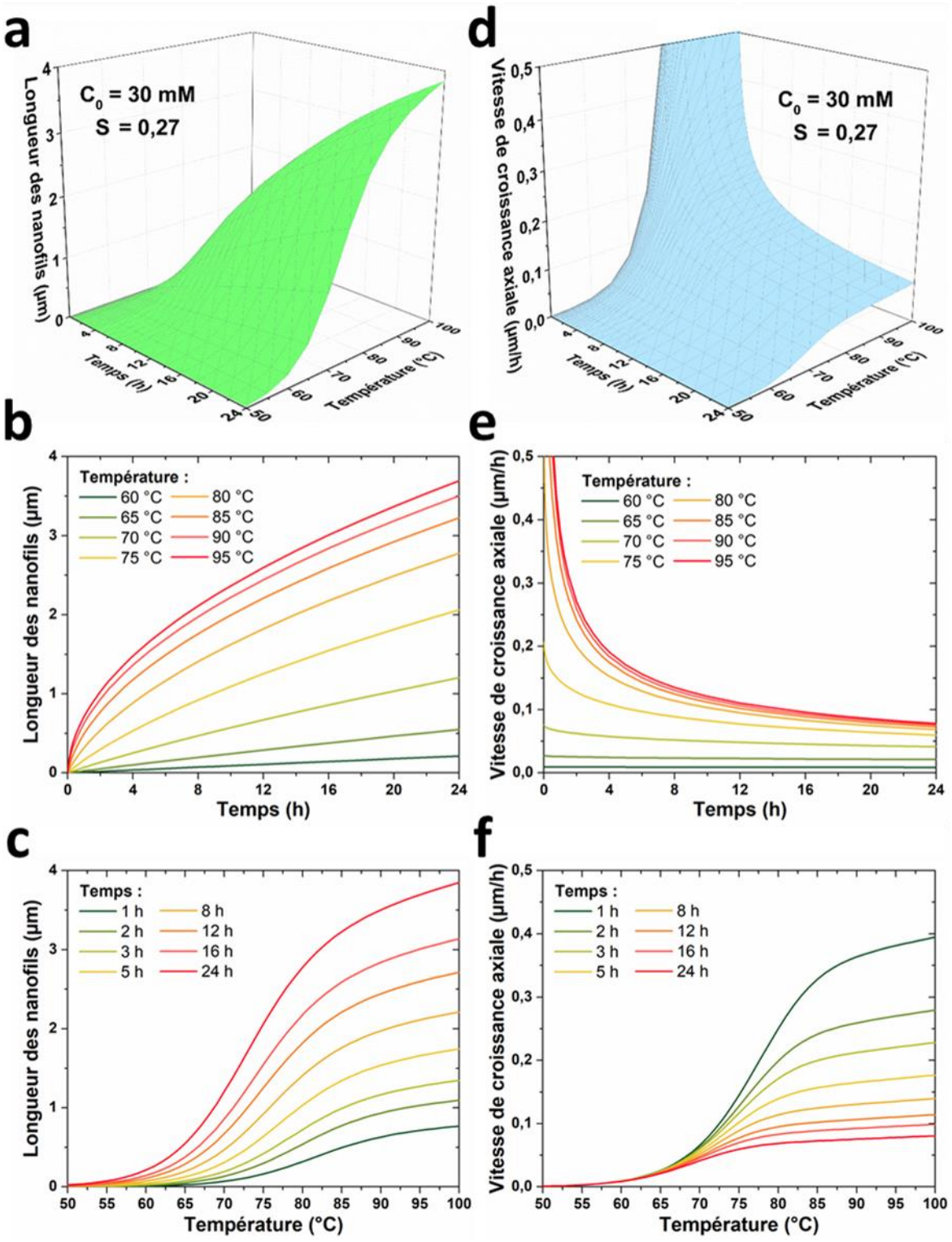

Figure 3.12 Évolutions (a-c) de la longueur et (d-f) de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en fonction du temps de croissance effectif t et de la température T pour un bain chimique contenant initialement 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. Les équations **(3.23)** et **(3.24)** ont été utilisées avec ΔC = 3,93 mM, S = 0,27, et $\rho = 4{,}20 \times 10^{28}$ m^{-3}. Pour chaque température de croissance, les valeurs de k_l ont été déduites de la **Figure 3.9b** et les valeurs de D ont été reprises de Oelkers *et al.* [344]. Pour plus de clarté, ces résultats sont présentés à la fois (a,d) sous la forme de graphes 3D et (b,c,e,f) sous la forme de plusieurs graphes 2D.

En conclusion, nous avons établi un modèle théorique pour décrire les mécanismes régissant l'allongement des nanofils de ZnO synthétisés par CBD en conditions dynamiques, c'est-à-dire dans un réacteur scellé où la déplétion des réactifs chimiques a lieu. Cette configuration expérimentale est utilisée dans la vaste majorité des études rapportées dans la littérature et dédiées à la synthèse de nanofils de ZnO à la fois pour les recherches fondamentale et appliquée. Ce modèle théorique est basé sur la résolution des lois de Fick, décrivant la diffusion des espèces de type Zn(II) dans le bain chimique, en utilisant les conditions aux limites appropriées. La concentration d'équilibre des espèces de type Zn(II) est en outre déduite pour diverses conditions de croissance à partir de simulations thermodynamiques. L'expression de la vitesse axiale de croissance des nanofils de ZnO et sa dépendance temporelle est ainsi explicitement obtenue. Cette expression se montre en très bonne adéquation avec diverses données expérimentales collectées à différentes valeurs de pH et de températures de croissance. En particulier, nous avons montré à partir de la dépendance en température de la constante de vitesse de la cristallisation du ZnO k_1, que l'énergie d'activation requise pour l'allongement des nanofils de ZnO est égale à 198 ± 24 kJ/mol. Cette valeur comprend typiquement les barrières énergétiques liées i) au processus de déshydratation des espèces de type Zn(II) (*i.e.* des ions $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$), et ii) à leur incorporation directe sur les facettes *c* formant les sommets des nanofils de ZnO. En utilisant le modèle par une approche prédictive, l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO en fonction du temps effectif de croissance est obtenue sur une large gamme de températures comprises entre 50 et 95 °C typiquement utilisée lors de la synthèse par CBD. Bien que ces résultats montrent le fort intérêt de ce modèle théorique dans le cadre de la synthèse de nanofils par CBD, sa portée reste limitée par certaines hypothèses simplificatrices ne permettant typiquement pas de rendre compte de l'influence des géométries du réacteur et de l'échantillon sur les cinétiques d'allongement des nanofils de ZnO. Un modèle plus général prenant en compte ces paramètres reste donc à établir.

3.2 Cas d'un réacteur de hauteur finie

Nous avons pu décrire de manière satisfaisante l'évolution de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en conditions dynamiques dans le cas où un substrat de taille infinie en contact avec un réacteur de hauteur semi-infinie est considéré. Cependant, afin de tendre vers des hypothèses correspondant à des conditions expérimentales plus réalistes, nous proposons ici d'affiner ce modèle théorique en considérant cette fois un réacteur de hauteur finie. Cette seconde étude a donc pour objectifs d'améliorer le modèle théorique développé dans la **Section 3.1** en introduisant un paramètre supplémentaire correspondant à la hauteur du bain chimique au-dessus du substrat, ainsi que de déterminer l'influence de cette hauteur sur la cinétique de croissance des nanofils de ZnO.

3.2.1 Description du modèle théorique en conditions dynamiques

3.2.1.1 Établissement du modèle à partir des lois de Fick

Nous considérons un réacteur de hauteur finie h, défini pour $0 < z < h$, où un substrat infini est placé en $z = 0$, comme montré dans la **Figure 3.13**. Afin d'établir l'expression de la longueur des nanofils de ZnO et sa dépendance temporelle, nous appliquons, selon une démarche identique à celle utilisée dans la **Section 3.1,** la deuxième loi de Fick à une dimension selon l'axe z comme suit [345] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \tag{3.27}$$

avec les trois conditions aux limites suivantes :

$$C(z, t = 0) = C_0 \tag{3.28}$$

$$\frac{dC(z = h, t)}{dz} = 0 \tag{3.29}$$

$$\frac{dC(z = 0, t)}{dz} = \frac{k_1 S}{D}(C(z = 0, t) - C_{eq}) \tag{3.30}$$

où $C(z, t)$ est la concentration des ions Zn(II) (m^{-3}) à une hauteur z au-dessus du substrat et à un temps de croissance t, C_{eq} est la concentration d'équilibre des ions Zn(II), k_1 est la constante de vitesse de premier ordre de la cristallisation du ZnO ($m.s^{-1}$), S est le taux de recouvrement, et D le coefficient de diffusion des ions Zn(II) en solution aqueuse à une température T ($m^2.s^{-1}$). Nous pouvons noter une forte similarité entre ce problème et celui posé dans la **Section 3.1** où un réacteur de hauteur semi-infinie est considéré, puisque les équations **(3.27)**, **(3.28)**, et **(3.30)** sont identiques aux équations **(3.6)**, **(3.7)**, et **(3.9)**, respectivement. Ainsi, de manière similaire, l'équation **(3.28)** rapporte que C_0 correspond à la concentration des ions Zn(II) à $t = 0$ partout dans le bain chimique, alors que l'équation **(3.30)** rend compte de la consommation du réactif limitant (*i.e.* les ions Zn(II)) au niveau du

front de croissance situé sur les facettes *c* formant le sommet des nanofils de ZnO, qui est obtenue en appliquant la première loi de Fick en $z = 0$ et en considérant S comme constant en première approximation. Cependant, l'équation **(3.29)** diffère de l'équation **(3.8)** puisqu'elle décrit l'effet de la présence d'un réacteur de hauteur finie, qui par application de la première loi de Fick en $z = h$, impose qu'aucune espèce de type Zn(II) ne puisse être créée ou consommée à cette interface.

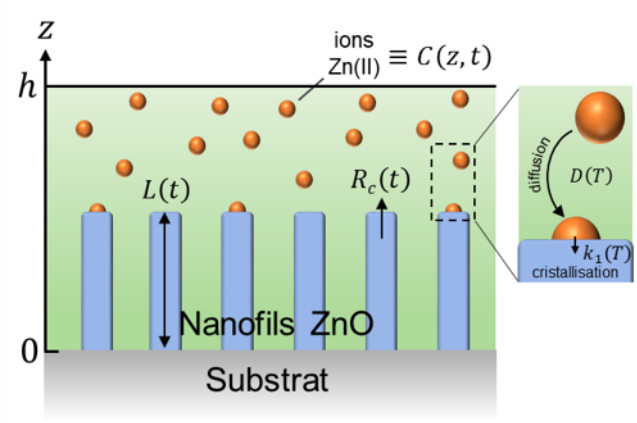

Figure 3.13 Schéma de la géométrie utilisée pour établir le modèle théorique de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO par CBD et sa dépendance temporelle en conditions dynamiques (*i.e.* en considérant la déplétion des réactifs chimiques au cours du temps). Un réacteur de hauteur finie *h* est considéré.

Pour résoudre cette équation différentielle partielle de second ordre, nous utilisons la transformation de Laplace. En reprenant le raisonnement décrit par les équations **(3.10)**, **(3.11)**, et **(3.12)** dans la **Section 3.1**, il est en effet possible d'appliquer la transformation de Laplace à l'équation **(3.27)**, et en utilisant l'équation **(3.28)**, on obtient :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{p}{D}c = \frac{-C(z,t=0)}{D} = \frac{-C_0}{D} \tag{3.31}$$

où $c(z,p)$ est la transformée de Laplace de $C(z,t)$, et p une variable complexe. La dérivée temporelle est ainsi retirée et une équation différentielle ordinaire est obtenue. La solution générale de l'équation **(3.31)** est de la forme :

$$c(z,p) = \frac{C_0}{p} + a_1 \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}}z\right) + a_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}z\right) \tag{3.32}$$

où a_1 et a_2 sont des constantes à déterminer. En appliquant la transformation de Laplace aux équations **(3.29)** et **(3.30)**, on obtient :

$$\frac{dc(z=h,p)}{dz} = 0 \tag{3.33}$$

$$\frac{dc(z=0,p)}{dz} = \frac{k_1 S}{D}\left(c(z=0,p) - \frac{C_{eq}}{p}\right) \tag{3.34}$$

En utilisant l'équation **(3.33)** dans l'équation **(3.32)**, on en déduit :

$$a_1\sqrt{\frac{p}{D}}\exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}}h\right) - a_2\sqrt{\frac{p}{D}}\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}h\right) = 0 \text{ soit } a_1 = a_2\exp\left(-2\sqrt{\frac{p}{D}}h\right) \tag{3.35}$$

De plus, on peut noter de l'équation **(3.32)** que :

$$c(z=0,p) = \frac{C_0}{p} + a_1 + a_2 \tag{3.36}$$

$$\frac{dc(z=0,p)}{dz} = \sqrt{\frac{p}{D}}(a_1 - a_2) \tag{3.37}$$

Ainsi, en réinjectant les équations **(3.36)** et **(3.37)** dans l'équation **(3.34)**, on obtient :

$$\sqrt{\frac{p}{D}}(a_1 - a_2) = \frac{k_1 S}{D}\left(\frac{C_0 - C_{eq}}{p} + a_1 + a_2\right) \tag{3.38}$$

Des équations **(3.35)** et **(3.38)**, on en déduit a_1 et a_2 :

$$a_1 = \frac{\frac{k_1 S}{D}(C_0 - C_{eq})}{p\left[\sqrt{\frac{p}{D}}\left(1 - \exp\left(2\sqrt{\frac{p}{D}}h\right)\right) - \frac{k_1 S}{D}\left(1 + \exp\left(2\sqrt{\frac{p}{D}}h\right)\right)\right]} \tag{3.39}$$

$$a_2 = \frac{\frac{k_1 S}{D}(C_0 - C_{eq})}{p\left[\sqrt{\frac{p}{D}}\left(\exp\left(-2\sqrt{\frac{p}{D}}h\right) - 1\right) - \frac{k_1 S}{D}\left(\exp\left(-2\sqrt{\frac{p}{D}}h\right) + 1\right)\right]} \tag{3.40}$$

En remplaçant les équations **(3.39)** et **(3.40)** dans l'équation **(3.32)**, et après réarrangement, on obtient :

$$c(z,p) = \frac{C_0}{p} - \frac{k_1 S(C_0 - C_{eq})}{pD}\left[\frac{cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(h-z)\right)}{\frac{k_1 S}{D}cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}h\right) + \sqrt{\frac{p}{D}}sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}h\right)}\right] \tag{3.41}$$

Il est intéressant de noter que, en z = 0, l'équation **(3.41)** se simplifie sous la forme :

$$c(0,p) = \frac{C_0}{p + k_1 S\sqrt{\frac{p}{D}}coth\left(\sqrt{\frac{p}{D}}h\right)} \tag{3.42}$$

Le profil de concentration $C(z,t)$ des espèces de type Zn(II) peut en principe être calculé en appliquant la transformation de Laplace inverse à l'équation **(3.41)**, ou *a minima* à l'équation **(3.42)** si l'on se contente de résoudre le problème en z = 0. Cependant, les expressions de ces équations ne sont pas triviales et la résolution de cette opération de manière analytique ne peut être effectuée. Pour cette raison, nous choisissons de calculer la transformation de Laplace inverse en se basant sur une approche numérique développée par Valsa *et al.* [354].

Pour appliquer cette méthode efficacement et de manière routinière, une fonction Matlab disponible en accès libre, INVLAP, est utilisée [355]. INVLAP utilise directement l'approche développée dans la référence [354], et prend en argument 7 paramètres : i) une fonction $F(p)$ dont on cherche la transformation de Laplace inverse $f(t)$, ii) t_{ini} et t_{end} correspondant respectivement aux limites inférieure et supérieure de l'intervalle temporelle

sur laquelle la solution est calculée, iii) n_{nt} étant le nombre total d'instants t, répartis de manière homogène entre t_{ini} et t_{end}, sur lesquels la solution est calculée, iv) a, n_s, et n_d, correspondant aux paramètres propres à la méthode d'approche numérique utilisée. Il est typiquement recommandé d'utiliser a = 6, et des valeurs de n_s et n_d suffisamment élevées (> 15) afin de diminuer les erreurs de calculs. La fonction INVLAP donne en retour un total de n_{nt} couples de nombres. Chaque couple donne la valeur de la transformation de Laplace inverse de $F(p)$ à un instant t associé. Ainsi, ces couples de valeurs permettent de représenter graphiquement l'allure de la fonction $f(t)$ pour l'intervalle de temps considéré. Dans le cas présent, il est donc possible d'obtenir une représentation graphique de l'évolution temporelle de la concentration des espèces de type Zn(II) en z = 0 en posant $c(z = 0, p) \equiv F(p)$ et en utilisant l'équation **(3.42)**.

Pour ensuite obtenir la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO, dénotée R_c, on effectue, de la même manière que dans la **Section 3.1**, un bilan de matière au niveau du front de croissance des nanofils, en considérant que le flux des ions Zn(II) consommés est égal au flux d'atomes de Zn en train de cristalliser. Ainsi, à chaque valeur $C(z = 0, t)$ calculée est associée une valeur $R_c(t)$ selon l'expression :

$$R_c(t) = \frac{k_1\big(C(z = 0, t) - C_{eq}\big)}{\rho} \tag{3.43}$$

où ρ est la densité atomique du ZnO de structure wurtzite qui est égal à 4,20 × 10^{28} m^{-3}. La longueur des nanofils de ZnO, dénotée L, et sa dépendance temporelle est, à son tour, déduite en intégrant l'équation **(3.43)** :

$$L(t) = \int_0^t R_c(\tau) d\tau \tag{3.44}$$

En pratique, le calcul de cette intégrale à partir de valeurs discrètes de R_c pour différents temps t est effectué en utilisant la méthode des trapèzes (fonction *cumtrapz* dans Matlab), où une interpolation linéaire est effectuée entre deux valeurs consécutives de R_c. Par ailleurs, la concentration des espèces de type Zn(II) à l'équilibre C_{eq} est typiquement calculée à partir de simulations thermodynamiques, comme détaillé dans la **Section 3.1.2.2**.

3.2.2 Cohérence des deux modèles théoriques

Afin de vérifier la cohérence de ce modèle théorique avec celui développé dans la **Section 3.1**, les évolutions de la longueur et de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en fonction du temps de croissance a été calculée pour différente hauteur h de réacteur, et comparée au cas où le réacteur est de hauteur infinie. Les courbes obtenues pour des valeurs de h comprises entre 0,5 et 2 cm lors d'une croissance effectuée à 90 °C pour une concentration C_0 de 30 mM sont présentées dans la **Figure 3.14**. Ainsi, des valeurs typiques de ΔC = 3,93 mM, k_1 = 18,2 µm/s, S = 0,27, D = 2,74 × 10^{-9} m^2/s, et ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3}, sont considérées, comme déterminé dans la **Section 3.1.3.2** à 90 °C. Ces courbes sont comparées à celles calculées selon les équations **(3.23)** et **(3.24)** utilisant les mêmes paramètres,

correspondant au cas où le réacteur est de hauteur infinie. On peut noter que, plus *h* est grand, plus l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO tend à se rapprocher de l'évolution décrite lorsque *h* est infini ; celle-ci joue alors le rôle de fonction asymptotique lorsque la hauteur du bain tend vers l'infini. Ainsi, ceci montre que le modèle théorique développé dans la **Section 3.1** est un cas particulier de ce modèle théorique, et que les deux approches décrites par ces deux modèles sont cohérentes entre elles.

Par ailleurs, ces graphes permettent de visualiser l'influence théorique de *h* sur la cinétique de croissance des nanofils de ZnO. On peut notamment observer un ralentissement de leur allongement d'autant plus marqué que *h* est faible et que le temps effectif de croissance *t* est grand, ce qui est typiquement corrélé au niveau de déplétion du bain chimique en réactifs. Ainsi, il est possible de séparer l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO au cours du temps en deux phases distinctes : i) lorsque le temps effectif de croissance est inférieur à un certain temps caractéristique t_h, le bain chimique est très peu déplété en réactifs, et l'allongement des nanofils de ZnO suit la même dynamique que dans la cas d'un bain de hauteur semi-infinie et ii) lorsque le temps effectif de croissance est supérieur à t_h, du fait de la hauteur finie du réacteur, le bain chimique se déplète en réactifs plus rapidement, entraînant un ralentissement significatif de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO, jusqu'à déplétion complète du bain pour laquelle la longueur des nanofils devient constante.

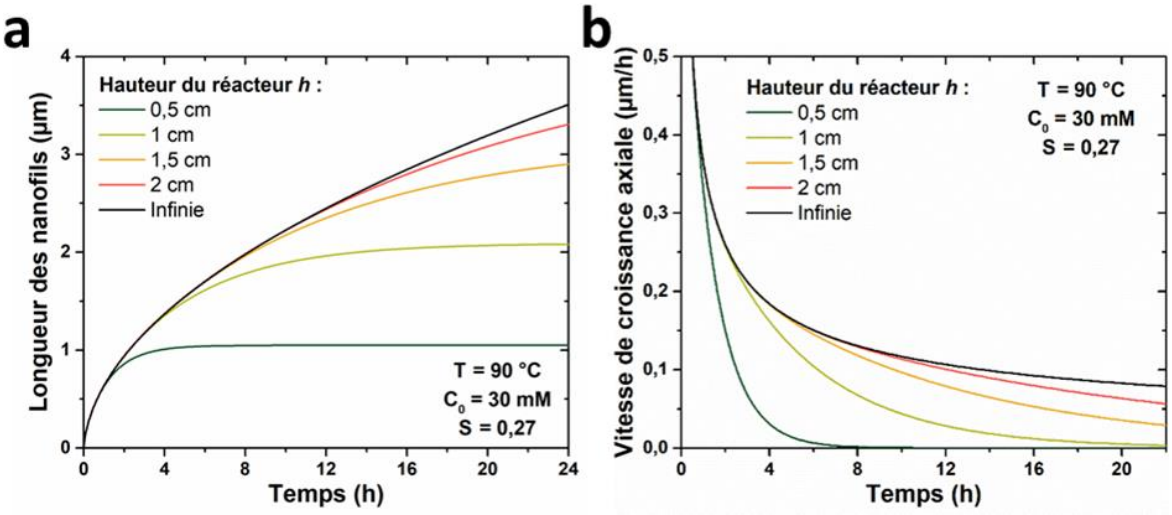

Figure 3.14 Évolutions théoriques (a) de la longueur et (b) de la vitesse de croissance axiale en fonction du temps de croissance effectif de nanofils de ZnO synthétisés par CBD à 90 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA pour différentes hauteurs *h* de réacteur. Pour des valeurs de *h* comprises entre 0,5 et 2 cm, les courbes sont déterminées par l'approche numérique détaillée en **Section 3.2.1.1**, alors que pour une valeur de *h* infinie (cas du réacteur de hauteur semi-infinie) les courbes sont déterminées par les équations **(3.23)** et **(3.24)**.

Afin de quantifier précisément le temps t_h à partir duquel la hauteur du réacteur *h* influe significativement sur la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO, celui-ci peut être défini, plus rigoureusement, comme le temps de croissance effectif nécessaire pour atteindre

une différence relative α entre les longueurs des nanofils de ZnO synthétisés dans un réacteur de hauteur semi-infinie, L_∞, et de hauteur finie h, L_h. Ainsi, t_h est atteint lorsque $\Delta L/L = (L_\infty - L_h)/L_\infty = \alpha$. En suivant ce critère, t_h a pu être déterminé pour diverses hauteurs h, et pour des valeurs de α de 1, 3, et 5 %, comme montré en **Figure 3.15**. On peut observer que t_h suit une évolution parabolique en fonction de h, augmentant rapidement vers des temps élevés (*e.g.* $t_h > 24$ h lorsque $h > 3$ cm). Par ailleurs, ces courbes permettent de visualiser deux zones correspondant aux deux phases de croissance distinctes des nanofils de ZnO : lorsque $t < t_h$, le réacteur peut être considéré comme de hauteur semi-infinie et la vitesse de croissance des nanofils de ZnO est maximisée, alors que lorsque $t > t_h$, la hauteur du réacteur doit être prise en compte dans la détermination de la longueur des nanofils de ZnO, et leur vitesse de croissance devient alors significativement plus faible.

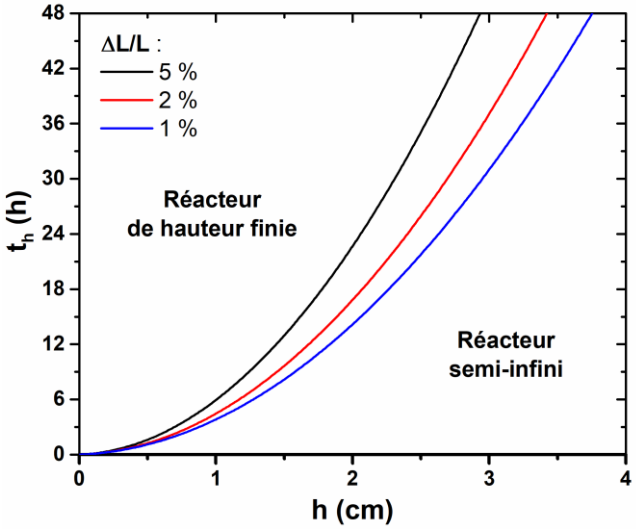

Figure 3.15 Évolution théorique du temps effectif de croissance t_h, à partir duquel la longueur L des nanofils de ZnO devient significativement plus faible par rapport au cas où le réacteur est de hauteur semi-infinie, *i.e.* lorsque $\Delta L/L > 1$, 3, ou 5 %, en fonction de h. Si le temps t_h n'est pas dépassé, le problème peut typiquement être simplifié au cas où le réacteur est de hauteur semi-infinie. Les valeurs des différents paramètres utilisées en **Section 3.1.3.2** à 90 °C sont considérées, soit ΔC = 3,93 mM, k_l = 18,2 µm/s, S = 0,27, D = 2,74 × 10^{-9} m^2/s, et ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3}.

Par ailleurs, aucun effet de la concentration des précurseurs C_0 n'est attendu sur la valeur de t_h, puisqu'elle n'a pas d'influence sur la cinétique de déplétion du bain chimique en réactifs (le rapport de sursaturation restant globalement inchangé en fonction de C_0, comme montré dans la **Section 3.1.2.2**). Néanmoins, on peut s'attendre à une diminution de t_h avec l'augmentation de la température, celle-ci entraînant une accélération de la réaction de cristallisation du ZnO et donc de la déplétion du bain chimique en réactifs. Il est utile de noter que, en pratique, les réacteurs utilisés expérimentalement font plusieurs centimètres de hauteur (typiquement > 2 cm) et les temps de croissance ne sont que de quelques heures (typiquement < 24 h). Ainsi, dans la grande majorité des conditions expérimentales utilisées, ces résultats montrent que le réacteur peut être considéré comme un milieu semi-infini, et que le modèle théorique développé dans la **Section 3.1** est suffisant pour décrire

l'allongement des nanofils de ZnO au cours du temps. Ce modèle théorique présente donc un fort potentiel applicatif dans la conception de réacteurs, permettant de déterminer les dimensions optimales afin de maximiser la vitesse de croissance de nanofils synthétisés par CBD.

3.2.3 Validation expérimentale du modèle théorique

Afin d'évaluer la fiabilité de ce modèle théorique avec des données expérimentales, et en particulier vérifier l'influence de la hauteur du réacteur prédite par le modèle, une série d'échantillons est élaborée en faisant varier la hauteur du bain chimique entre 0,5 et 4,0 cm lors de la synthèse des nanofils de ZnO par CBD. Pour cela, les échantillons d'environ 2 × 2 cm^2 sont préparés à partir de substrats en silicium (100) nettoyés avec de l'acétone et de l'isopropanol dans un bain à ultrasons, et sur lesquels des couches d'amorce constituées de nanoparticules de ZnO sont déposées selon la même méthode que celle décrite précédemment en **Section 3.1.3.1**. Les nanofils de ZnO sont ensuite synthétisés à 90 °C dans un bain chimique contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA, et présentant une hauteur de 0,5, 0,9, 1,2, 1,9, 2,1, 2,7, et 4,0 cm, respectivement. Dans le but d'obtenir une variation marquée de la longueur de nanofils de ZnO en fonction de la hauteur du bain chimique, une durée totale de croissance particulièrement longue fixée à 41 h est choisie. De plus, afin de respecter la géométrie utilisée dans le modèle théorique (*i.e.* pour que le substrat soit situé en z = 0), les échantillons sont retournés et suspendus par l'intermédiaire de Kapton au niveau de la surface supérieure du bain chimique (voir **Figure 3.16**), de sorte que la face active contenant la couche d'amorce reste immergée durant toute la croissance. Enfin, les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO ont été évaluées avec un MEB à effet de champ FEI Quanta 250. Les taux de recouvrement S ont été estimés depuis les images MEB en vue de dessus, grâce à l'application d'un filtre avec le logiciel ImageJ. De plus, pour chaque échantillon, les longueurs de plusieurs dizaines de nanofils (typiquement entre 60 et 90) ont été mesurées à partir des images MEB en vue de coupe, dont sont déduites des valeurs de longueurs moyennes.

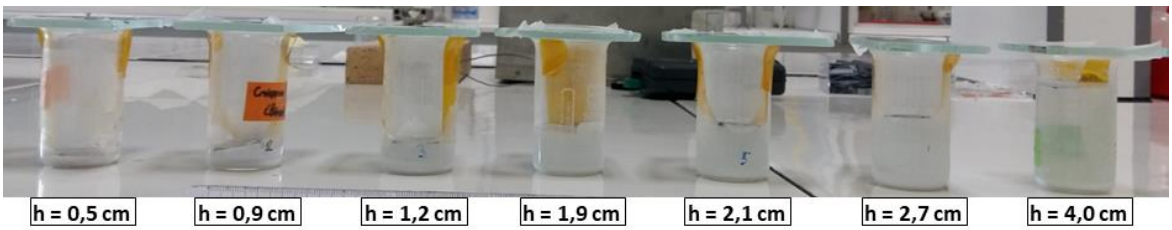

Figure 3.16 Images des bains chimiques contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA après 41 h de chauffage à 90 °C pour diverses hauteurs de bain h allant de 0,5 à 4,0 cm. Afin de respecter la géométrie utilisée dans le modèle théorique, les échantillons de cette série ont été placés au niveau de la surface supérieure des bains chimiques, et avec leurs faces actives de croissance retournées vers le bas.

Les images MEB collectées sur toute la série d'échantillons révèlent une légère augmentation de la longueur des nanofils de ZnO avec la hauteur du bain chimique (**Figure 3.17**). La longueur moyenne des nanofils pour chaque hauteur de bain est déduite de ces images et rapportée sur la **Figure 3.18**, où l'on peut en effet observer une augmentation d'environ 1,3 à 1,7 µm lorsque la hauteur du réacteur augmente de 0,5 à 4,0 cm. Son évolution est ajustée en utilisant le modèle théorique en conditions dynamiques. Il est important de noter que, pour un temps total de croissance de 41 h, le temps effectif de croissance t est estimé ici à 40 h 25 min, en raison du temps nécessaire pour le bain chimique d'atteindre sa température de 90 °C. Les valeurs de taux de recouvrement S, déduites des images MEB en vue de dessus (non montrées ici), restent relativement constantes et une valeur moyenne de S de 0,30 est ainsi considérée.

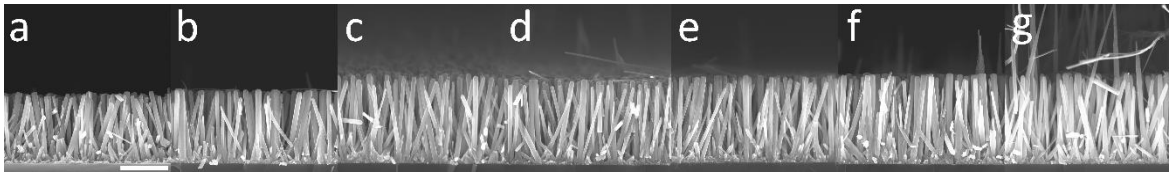

Figure 3.17 Images MEB en vue de coupe de nanofils de ZnO synthétisés par CBD à 90 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA pendant 41 h avec une hauteur de bain chimique de (a) 0,5 cm, (b) 0,9 cm, (c) 1,2 cm, (d) 1,9 cm, (e) 2,1 cm, (f) 2,7 cm et (g) 4,0 cm, respectivement. La barre d'échelle représente 1 µm.

En utilisant le modèle théorique avec les paramètres correspondant aux conditions de croissance réelles des nanofils de ZnO (*i.e.* T = 90 °C, C_0 = 30 mM, et t = 40 h 25 min, courbe noire), on peut s'apercevoir que les longueurs prédites sont largement surestimées pour des hauteurs de réacteur supérieures à 1 cm, et atteignent jusqu'à 4,1 µm pour des hauteurs au-delà de 3,5 cm. Cependant, en considérant le temps effectif de croissance comme seul paramètre libre, il est possible d'obtenir un ajustement présentant un très bon accord avec les données expérimentales pour t = 7 h (courbe bleue). En effet, il est alors possible de retrouver les deux régimes de croissance détaillés précédemment en **Section 3.2.2** : i) jusqu'à une hauteur h d'environ 1,5 cm, la longueur des nanofils de ZnO est fortement dépendante de la hauteur du réacteur (on a alors t_h < 7 h), et ii) pour une hauteur h supérieure à 1,5 cm, la longueur des nanofils de ZnO devient indépendante de la hauteur du réacteur (on a alors t_h > 7 h).

Néanmoins, un tel ajustement suggère que la croissance effective des nanofils de ZnO a lieu uniquement durant les 7 premières heures, et que leur allongement devient négligeable pour des temps plus élevés. Cette apparente incohérence entre le modèle théorique et les données expérimentales peut s'expliquer par l'influence de la croissance homogène de nanofils de ZnO, qui n'est pas rigoureusement décrite par le présent modèle. En effet, la valeur de ΔC utilisée (égale à 3,93 mM lorsque C_0 = 30 mM) a été déterminée dans la **Section 3.1.3.2** en considérant, en première approximation, la croissance homogène de nanofils de ZnO comme un phénomène instantané se produisant à t = 0. Néanmoins, si

expérimentalement il est typiquement possible d'observer une précipitation massive de ZnO en début de croissance (*cf* **Figure 3.5d-f**), il paraît raisonnable de penser que cette précipitation homogène dans le bain chimique continue de se produire tout au long de la croissance jusqu'à la déplétion complète du bain en réactifs (*i.e.* lorsque [Zn(II)] = C_{eq}). De ce fait, la précipitation homogène conduit à une consommation plus rapide des espèces réactives, entraînant une déplétion complète du bain chimique après seulement 7 h de croissance dans le cas présent. Ainsi, bien que le modèle théorique prédise correctement l'allure de l'évolution de la longueur des nanofils de ZnO en fonction de la hauteur du réacteur, il est nécessaire d'ajuster *a posteriori* la durée effective de croissance afin de prendre en compte l'effet de la précipitation homogène de ZnO.

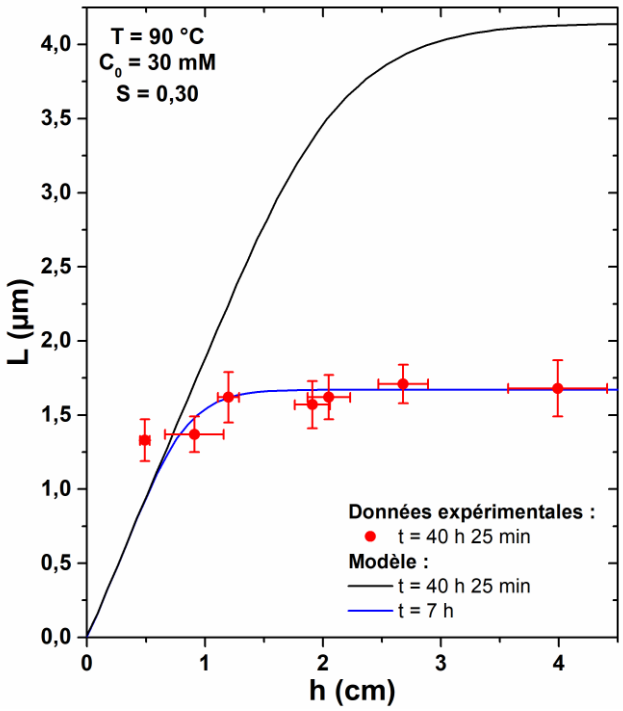

Figure 3.18 Évolution de la longueur en fonction de la hauteur du bain chimique de nanofils de ZnO synthétisés par CBD à 90 °C pendant 41 h (correspondant à un temps effectif de 40 h 25 min) avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. Les données expérimentales ont été comparées au modèle théorique en conditions dynamiques, en utilisant ΔC = 3,93 mM, k_1 = 18,2 µm/s, S = 0,30, D = 2,74 × 10^{-9} m^2/s, et ρ = 4,20 × 10^{28} m^{-3}. Le meilleur ajustement est atteint en considérant un temps effectif de croissance de 7 h, alors que les longueurs sont largement surestimées si l'on considère le temps effectif de croissance attendu de 40 h 25 min.

En résumé, dans cette seconde étude, nous avons affiné le modèle théorique décrivant l'allongement des nanofils de ZnO synthétisés par CBD en conditions dynamiques en considérant un réacteur scellé de hauteur finie h. Si l'expression analytique de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en fonction de h ne peut être directement obtenue, celle-ci a été approchée avec une très bonne précision par une méthode numérique. En suivant cette approche, nous avons montré que la cinétique d'allongement des nanofils de ZnO n'est significativement modifiée qu'au-delà d'un temps effectif de croissance

caractéristique t_h, qui a pu être déterminé pour diverses valeurs de h. Ce paramètre s'avère essentiel puisqu'il détermine le temps effectif de croissance critique en-deçà duquel le réacteur peut être considéré comme de hauteur semi-infinie, la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO étant alors maximisée. Par ailleurs, ce modèle montre un bon accord avec les données expérimentales, bien que le temps effectif de croissance prédit par le modèle théorique se révèle bien plus court que celui défini expérimentalement. Ceci suggère que la précipitation homogène du ZnO, qui n'est pas rigoureusement prise en compte dans ce modèle théorique, induit une déplétion du bain chimique en réactifs plus rapide que les prévisions théoriques. Ainsi, cette nouvelle approche constitue un outil extrêmement utile à la conception de réacteurs scellés, puisqu'il permet d'estimer l'impact de son dimensionnement sur la cinétique de croissance des nanofils synthétisés par CBD. Cette approche est en outre compatible avec une large gamme de conditions de croissance, ainsi qu'avec une grande variété de réactifs chimiques en solution et de matériaux semi-conducteurs synthétisés par CBD.

3.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons établi un modèle théorique décrivant l'allongement des nanofils de ZnO synthétisés par CBD en conditions dynamiques, correspondant au cas typique où un réacteur scellé est utilisé dans lequel la déplétion des réactifs chimiques a lieu. Ce modèle théorique est basé sur la résolution des lois de Fick, décrivant la diffusion des espèces de type Zn(II) dans le bain chimique, en utilisant les conditions aux limites appropriées.

Dans un premier temps, le problème a été résolu en considérant un réacteur de hauteur semi-infinie au-dessus du substrat. Dans ces conditions, l'expression de la vitesse axiale de croissance des nanofils de ZnO et sa dépendance temporelle a pu être explicitement obtenue, et se révèle en très bon accord avec diverses données expérimentales collectées pour différentes conditions de croissance. En particulier, en déterminant la dépendance en température de la constante de vitesse de la cristallisation du ZnO k_1, nous avons montré que l'énergie d'activation requise pour l'allongement des nanofils de ZnO est égale à 198 ± 24 kJ/mol. Cette valeur comprend typiquement les barrières énergétiques liées i) au processus de déshydratation des espèces de type Zn(II) (*i.e.* des ions $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$), et ii) à leur incorporation directe sur les facettes *c* formant les sommets des nanofils de ZnO. Par ailleurs, en utilisant le modèle par une approche prédictive, les évolutions de la longueur et de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en fonction du temps effectif de croissance sont obtenues sur une large gamme de températures comprises entre 50 et 95 °C typiquement utilisée lors de la synthèse par CBD.

Dans un second temps, le problème a été résolu en considérant un réacteur de hauteur finie h au-dessus du substrat. Dans ces conditions, l'expression analytique de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO en fonction de h ne peut être directement obtenue, mais celle-ci a pu être approchée avec une très bonne précision par une méthode numérique. Par cette approche, nous avons montré que la cinétique d'allongement des nanofils de ZnO n'est significativement modifiée qu'au-delà d'un temps effectif de croissance caractéristique t_h, qui a pu être déterminé pour diverses valeurs de h. Ce paramètre s'avère essentiel puisqu'il détermine le temps effectif de croissance critique en-deçà duquel le réacteur peut être considéré comme de hauteur semi-infinie, et où la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO est maximisée. Par ailleurs, ce modèle montre un bon accord avec les données expérimentales, bien que le temps effectif de croissance prédit par le modèle théorique se révèle bien plus court que celui défini expérimentalement (*e.g.* 7 h au lieu de 40 h 25 min), suggérant un effet significatif de la précipitation homogène du ZnO non pris en compte dans le modèle.

Ainsi, cette approche générale constitue un outil essentiel à la fois en recherche fondamentale pour l'étude approfondie des mécanismes physico-chimiques à l'œuvre durant la croissance des nanofils de ZnO, mais aussi en recherche appliquée ou dans un cadre industriel pour la prédiction de l'allongement des nanofils de ZnO et pour la conception de

réacteurs scellés, qui peut être en outre appliquée à une grande variété de réactifs chimiques en solution et de matériaux semi-conducteurs synthétisés par CBD. Toutefois, la portée de ces deux modèles est limitée par certaines approximations considérées pour leurs résolutions. En particulier, il conviendrait de traiter le problème en considérant un réacteur et un substrat de dimensions latérales finies pour complètement décrire l'effet du dimensionnement du réacteur. De plus, les hypothèses effectuées sur le taux de recouvrement *S*, considéré constant au cours du temps, et sur la croissance homogène, considérée instantanée en $t = 0$, ne représentent pas correctement les observations expérimentales, où une légère augmentation du diamètre et de la densité des nanofils, ainsi qu'une précipitation homogène tout au long de la croissance, peuvent être observées. Ainsi, il serait particulièrement intéressant d'inclure ces paramètres en résolvant la seconde loi de Fick dans les trois dimensions de l'espace, ce qui pourrait être envisagé dans le cadre d'une résolution par simulations numériques.

Dans le cadre de l'intégration de ces nanofils dans un nanogénérateur piézoélectrique, ce modèle théorique présente également un fort potentiel puisqu'il permet d'identifier de manière prédictive les paramètres de croissance permettant de maximiser le rapport de forme des nanofils de ZnO tout en optimisant leur temps de synthèse. En particulier, il est possible d'appliquer ce modèle aux conditions optimales de croissance identifiées dans le **Chapitre 2** à partir de couches d'amorce en or. Si l'on néglige l'effet de la verticalité des nanofils, non pris en compte dans le modèle, le rapport de forme est maximisé pour une température élevée d'environ 95 °C, et la densité est optimale pour une concentration C_0 de 50 mM, donnant lieu à un taux de recouvrement *S* d'environ 0,2. En appliquant le modèle théorique avec ces conditions (et en considérant $\Delta C \sim 0{,}13 \times C_0 = 6{,}5$ mM), il est alors possible de prédire qu'un temps effectif de croissance raisonnablement court de 3 h 30 min est suffisant pour obtenir une longueur de nanofils de 3 µm, et que leur vitesse de croissance axiale est maximisée pour une hauteur de réacteur *h* supérieure à 1 cm.

Chapitre 4

Dépôt en bain chimique de nanofils de ZnO par utilisation de $Cu(NO_3)_2$: étude de l'incorporation du cuivre

Sommaire

4.1 Dopage extrinsèque de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique : état de l'art 151

4.2 Effets du pH de la solution et de la présence de $Cu(NO_3)_2$ sur les mécanismes de croissance des nanofils de ZnO 155

4.2.1 Évolutions morphologiques des nanofils de ZnO 156

4.2.2 Simulations thermodynamiques 158

4.2.3 Mise en évidence de phases d'oxyde de cuivre 161

4.3 Effets du pH de la solution et de la présence de $Cu(NO_3)_2$ sur l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO 165

4.3.1 Diffraction de rayons X 165

4.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman 166

4.3.3 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X 169

4.3.4 Cathodoluminescence 170

4.4 Processus physico-chimiques et mécanismes d'incorporation du cuivre 173

4.5 Caractérisations électriques de nanofils de ZnO uniques 177

4.5.1 Fabrication des dispositifs à base d'un nanofil unique 177

4.5.2 Mesures de résistivité par la méthode des deux pointes 179

4.6 Conclusion 183

Après avoir traité les problématiques liées à la nucléation (**Chapitre 2**) et à l'allongement (**Chapitre 3**) des nanofils de ZnO en vue de leur optimisation morphologique au sein des nanogénérateurs piézoélectriques, nous proposons dans ce chapitre une stratégie originale ayant pour but d'optimiser leurs propriétés électriques. En effet, afin de réduire l'effet d'écrantage du potentiel piézoélectrique provenant de la haute densité d'électrons libres naturellement présents dans les nanofils de ZnO (de l'ordre de 10^{18} – 10^{19} cm^{-3}) [98,179,198], il convient d'élaborer des nanofils aussi résistifs que possibles. Pour cela, le cuivre apparaît comme un dopant prometteur en tant qu'accepteur dans la maille du ZnO, et ainsi pouvant induire un dopage compensatoire.

Dans ce cadre, nous étudions au cours de ce chapitre la possibilité de l'incorporation de cuivre dans les nanofils de ZnO au travers de l'ajout de nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2$) au cours de leur synthèse par CBD. Pour cela, diverses caractérisations structurales, chimiques, et optiques ont été menées. En particulier, l'influence du pH du bain chimique sur la croissance des nanofils de ZnO en présence de $Cu(NO_3)_2$ est examinée en détail au travers de caractérisations par MEB couplées à des simulations thermodynamiques. La présence d'une phase d'oxyde de cuivre est notamment mise en évidence pour certaines valeurs de pH. L'effet du pH sur l'incorporation du cuivre dans les nanofils du ZnO à partir de la décomposition du $Cu(NO_3)_2$ est ensuite investiguée au travers de caractérisations par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie de diffusion Raman, spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) et cathodoluminescence. Par l'analyse de ces données, un diagramme complet des processus physico-chimiques induits par l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain chimique et menant à l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO en fonction du pH est ensuite établi. Enfin, dans le but de déterminer l'impact de l'incorporation du cuivre sur les propriétés semi-conductrices des nanofils de ZnO, des mesures de resistivité sur nanofil unique sont présentées, à partir desquelles sont estimées leur niveau de dopage. Ces résultats font l'objet d'un article publié dans *Inorganic Chemistry* [356].

4.1 Dopage extrinsèque de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique : état de l'art

Le dopage extrinsèque de nanofils de ZnO est une problématique centrale pour le développement de divers dispositifs piézoélectriques [126], optoélectroniques [357,358], photovoltaïques [359] ou pour le développement de capteurs [360]. Par opposition à des techniques de dépôt en phase vapeur pour lesquelles le dopage des nanofils de ZnO se produit dans un vide relatif et souvent à une température relativement élevée, le dopage des nanofils de ZnO synthétisés par CBD a lieu en solution aqueuse à basse température. Ce milieu polaire implique un nombre important de forces intervenant entre les surfaces solides en croissance et les espèces chimiques dans le bain, notamment celles contenant le dopant, typiquement des forces électrostatiques et chimiques.

À la suite des travaux de Joo *et al.* [280], une stratégie récente consistant à optimiser les conditions de croissance lors de la CBD a été développée, permettant d'incorporer les dopants introduits en tant qu'additifs chimiques dans le bain au sein des nanofils de ZnO à travers le contrôle des forces électrostatiques [212,213,361]. Les phénomènes physico-chimiques en solution aqueuse favorisant l'incorporation de dopants dans la maille du ZnO bénéficient de forces électrostatiques attractives entre les complexes ioniques contenant le dopant et les surfaces chargées des nanofils de ZnO. Cette méthode basée sur le contrôle des forces électrostatiques a fait l'objet d'études approfondies dans les cas où les éléments Al et Ga sont considérés comme dopants donneurs peu profonds dans les nanofils de ZnO, en ajoutant du nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3$) et du nitrate de gallium ($Ga(NO_3)_3$) dans le bain chimique, respectivement (**Figure 4.1**) [212,213,361]. Il a été constaté que le pH du bain est un paramètre important à contrôler puisqu'il gouverne la nature des complexes ioniques contenant le dopant ainsi que le signe et l'intensité de la charge de surface des nanofils de ZnO à travers l'amplitude du potentiel *zeta* relatif au point isoélectrique [362]. Dans la gamme réduite de pH initial (pH_0) allant de 10,3 à 11,0, les complexes ioniques $Al(OH)_4^-$ et $Ga(OH)_4^-$ s'adsorbent sur les facettes latérales *m* des nanofils de ZnO chargées positivement, ce qui induit un changement de leur morphologie ainsi que l'introduction de défauts provenant de l'incorporation d'aluminium ou de gallium dans la maille du ZnO [212,213,361]. Par ailleurs, la réalisation d'un traitement thermique à la suite de la CBD est requise pour activer le dopage de l'aluminium, alors que le dopage du gallium est naturellement actif dans les nanofils de ZnO à l'issue de leur synthèse. Les cas présents où les éléments Al et Ga sont incorporés comme dopants donneurs peu profonds permettent une augmentation drastique de la densité d'électrons libres dans les nanofils de ZnO, ce qui augmente de même fortement leur conductivité électrique.

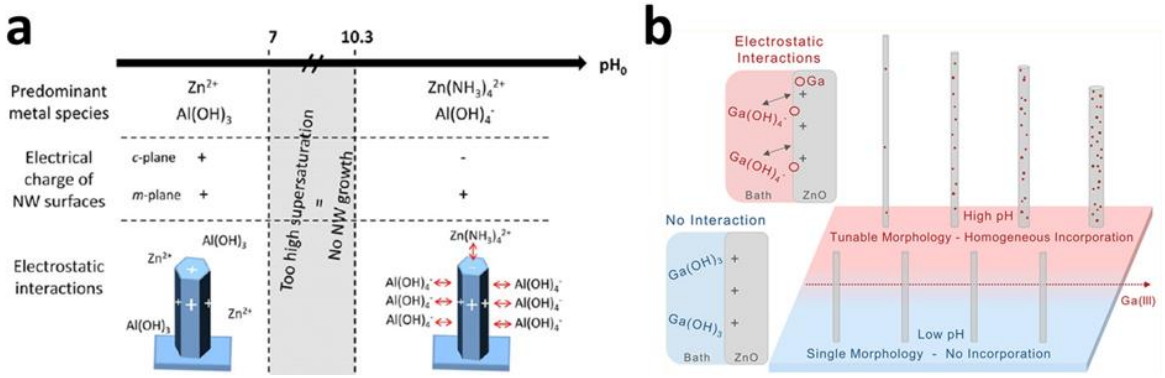

Figure 4.1 Représentations schématiques des mécanismes d'incorporation (a) de l'aluminium et (b) du gallium dans des nanofils de ZnO synthétisés par CBD. Dans les deux cas, l'incorporation de l'élément dopant est rendu possible à haut pH en raison des forces électrostatiques attractives entre les complexes ioniques contenant le dopant et les facettes latérales *m* des nanofils de ZnO. D'après (a) Verrier *et al.* [212], et (b) Gaffuri *et al.* [213].

Bien que les nanofils de ZnO ont habituellement besoin d'être fortement conducteurs pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques dans lesquels ils jouent, en particulier, le rôle de matériau transporteur d'électrons [357–359], ils doivent au contraire être aussi résistifs que possible pour des dispositifs piézoélectriques [126]. En effet, une forte résistivité permet de réduire l'écrantage du potentiel piézoélectrique généré par une contrainte mécanique, qui a pour origine principale la haute densité d'électrons libres (*cf* **Section 1.3.3.2** du **Chapitre 1**) [198]. Le besoin de développer des nanofils de ZnO à la fois fortement dopés *n* et intrinsèques par l'introduction de donneurs peu profonds et d'accepteurs compensatoires, respectivement, représente ainsi un enjeu majeur dans ce domaine. Parmi les éléments des groupes I-A et I-B dans le ZnO [90], le cuivre comme élément abondant apparaît comme un candidat prometteur. Il a été montré à partir de calculs *ab initio* que le cuivre se substitue préférentiellement dans les sites du zinc dans la maille du ZnO pour former des défauts Cu_{Zn} ayant une faible énergie de formation et un niveau d'énergie accepteur situé autour de 0,7 – 1 eV au-dessus du maximum de la bande de valence [325,363]. En particulier, Huang *et al.* ont montré que, pour des conditions riches en oxygène représentatives d'une croissance de ZnO par CBD, les défauts Cu_{Zn} peuvent adopter plusieurs états de charge en fonction du niveau de Fermi du matériau, comme présenté dans la **Figure 4.2** [363]. Qiu *et al.* ont montré que le cuivre est aussi capable de former des états donneurs peu profonds en occupant des sites interstitiels comme Cu_i, mais l'énergie de formation de ces défauts est toutefois plus élevée que pour les défauts Cu_{Zn} [364]. Cependant, la chimie du cuivre en solution aqueuse est très différente de la chimie de l'aluminium et du gallium. Une étude approfondie des phénomènes physico-chimiques en jeu est ainsi requise afin d'optimiser l'incorporation du cuivre et le dopage des nanofils de ZnO par CBD.

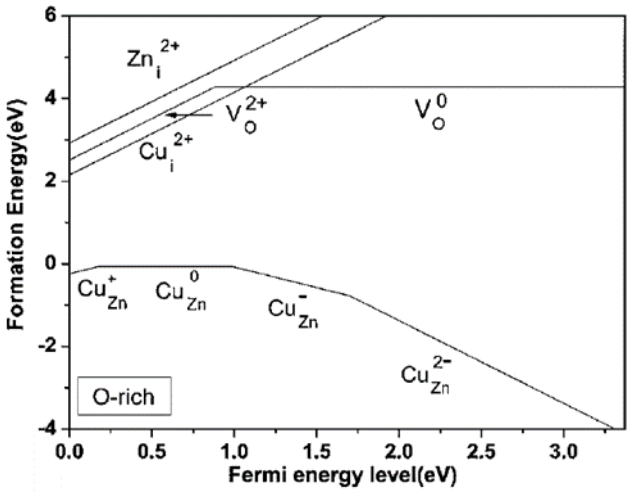

Figure 4.2 Évolutions théoriques de l'énergie de formation de défauts et de leur état de charge en fonction du niveau de l'énergie de Fermi dans la maille du ZnO suite à l'incorporation de cuivre en conditions riches en oxygène, calculées à partir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'après Huang *et al*. [363].

Quelques travaux antérieurs ont rapporté des preuves expérimentales de l'incorporation du cuivre dans des nanofils ou des nanoparticules de ZnO synthétisés par CBD en ajoutant généralement du nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2$) dans le bain chimique [315,316,318–320,365]. D'autres études ont rapporté l'utilisation de chlorure de cuivre, d'acétate de cuivre, et de sulfate de cuivre [314,317,366]. Cependant, les conditions nécessaires dans le bain chimique pour favoriser l'incorporation du cuivre et la nature des mécanismes en jeu n'ont pas été décrits en détail. De plus, l'influence du pH dans le bain chimique n'a pas été rigoureusement étudiée. Par ailleurs, des incohérences apparaissent sur les sites d'incorporation possibles du cuivre dans la maille du ZnO. Certains auteurs ont rapporté une diminution du paramètre de maille *c* des nanofils de ZnO lorsque la concentration des espèces contenant le cuivre dans le bain chimique est augmentée, comme illustré par le diagramme de DRX en **Figure 4.3a** [314,316,317,319,365]. Ceci pourrait être attribué à la présence d'ions Cu^{2+}_{Zn} ayant un rayon ionique plus petit (0,57 Å) que celui des ions Zn^{2+} (0,60 Å) lorsqu'une coordinence de 4 est considérée [367]. À l'inverse, d'autres auteurs ont rapporté une augmentation du paramètre de maille *c* des nanofils de ZnO lorsque la concentration des espèces contenant le cuivre dans le bain chimique est augmentée, comme illustré par le diagramme de DRX en **Figure 4.3b** [318,320,366]. Ceci pourrait être causé par la présence de défauts Cu_i. De plus, les atomes de cuivre incorporés dans la maille du ZnO peuvent présenter des états d'oxydation de +1 [314,320,368–370] ou de +2 [369,371–374] en fonction des conditions expérimentales et de la méthode de croissance employées pour le ZnO. Par exemple, Shuai *et al*. ont montré qu'en fonction du type d'atmosphère utilisé lors d'un recuit effectué à la suite de l'implantation de cuivre dans les nanofils de ZnO, il est possible d'obtenir des états d'oxydation de +1 (recuit Ar) ou de +2 (recuit O_2), comme illustré dans la **Figure 4.3c** [369]. Dans le cas particulier où les nanofils de ZnO sont synthétisés par CBD, l'état d'oxydation du cuivre dans la maille du ZnO est toujours mal connue. Par ailleurs, l'incorporation de cuivre

dans les nanofils de ZnO a souvent été associée à une forte augmentation de leur diamètre, suggérant d'importantes interactions électrostatiques entre les ions Cu(II) dans le bain chimique et les facettes des nanofils de ZnO [316,318–320].

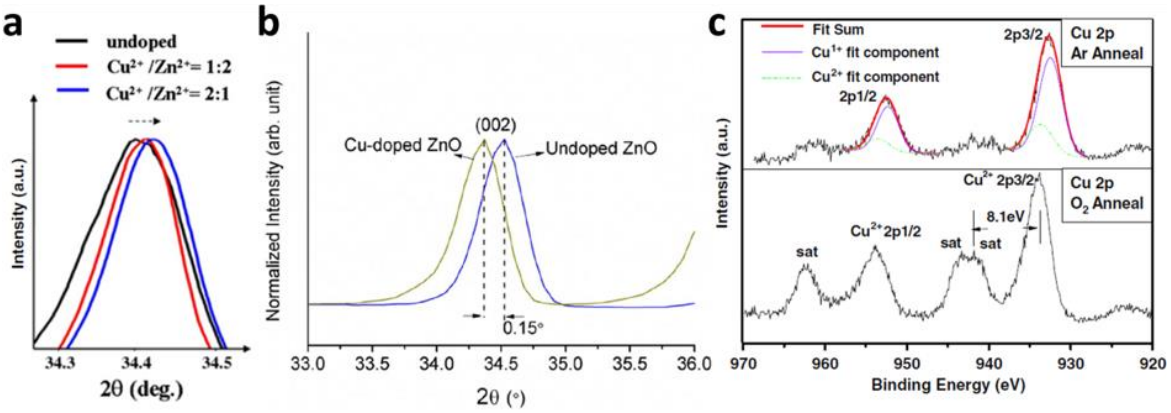

Figure 4.3 Diagrammes de DRX centrés sur le pic de diffractions (0002) du ZnO (a) de nanoparticules de ZnO synthétisés par CBD montrant un décalage du pic vers les plus grands angles (diminution du paramètre de maille *c*) avec l'introduction du cuivre dans le bain chimique, et (b) de nanofils de ZnO synthétisés par CBD montrant un décalage du pic vers les plus petits angles (augmentation du paramètre de maille *c*) avec l'introduction du cuivre dans le bain chimique. D'après Wang et Lin, et Hassanpour *et al.*, respectivement [318,365]. (c) Spectres XPS centrés sur la gamme d'énergie du Cu 2p de nanofils de ZnO synthétisés en phase vapeur, où du cuivre a été incorporé par bombardement ionique. Après un recuit sous une atmosphère d'argon, le spectre montre que le cuivre présente majoritairement un état d'oxydation +1, alors qu'après un recuit sous une atmosphère d'oxygène, le spectre présente des pics satellites caractéristiques de la présence de cuivre avec un état d'oxydation +2. D'après Shuai *et al.* [369].

4.2 Effets du pH de la solution et de la présence de $Cu(NO_3)_2$ sur les mécanismes de croissance des nanofils de ZnO

Cette étude a pour objectif l'incorporation de cuivre dans les nanofils de ZnO au travers de l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ au cours de leur synthèse par CBD ainsi que par la variation du pH du bain chimique. Pour cela, il convient dans un premier temps de décrire l'influence du pH sur la croissance des nanofils de ZnO en présence de $Cu(NO_3)_2$, qui a pu être examinée en détail au travers de caractérisations par MEB couplées à des simulations thermodynamiques.

La série d'échantillons a été préparée à partir de substrats en silicium (100) dopé *p* (ρ = 0,04 – 0,05 Ω.cm) immergés dans une solution tampon de type BOE d'acide fluorhydrique (HF) puis rincés à l'eau déminéralisée, permettant le retrait de la couche native d'oxyde de silicium. Ces substrats ont ensuite été placés dans un évaporateur sous vide (< 10^{-6} Torr) à température ambiante où, dans un premier temps, une couche d'adhésion en titane de 10 nm a été déposée à une vitesse de 0,1 $nm.s^{-1}$. Afin de former la couche d'amorce en or, un second dépôt de 10 nm d'or a ensuite été effectué à une vitesse de 0,25 $nm.s^{-1}$. Dans ces conditions, la couche d'amorce d'or formée est typiquement polycristalline, dont les grains sont fortement texturés dans la direction <111>, comme montré dans la **Section 2.1.2** du **Chapitre 2**. Les nanofils de ZnO ont ensuite été synthétisés par CBD, où les échantillons sont immergés dans des réacteurs scellés contenant 30 mM de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$, Sigma-Aldrich) et d'hexaméthylènetétramine (HMTA, $C_6H_{12}N_4$, Sigma-Aldrich) en solution aqueuse. Afin d'atteindre un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ constant de 5 %, 1,5 mM de nitrate de cuivre semipentahydraté ($Cu(NO_3)_2.2,5H_2O$, Sigma-Aldrich) a été ajouté au bain chimique. Le pH initial de la solution avant chauffage, dénoté pH_0, a été en outre varié entre 6,9 et 10,9 en ajoutant de l'ammoniaque (NH_3, Sigma-Aldrich) au bain à différentes concentrations comprises entre 0 et 1000 mM, comme résumé dans le **Tableau 4.1**. Enfin, les réacteurs scellés ont été chauffés à 85 °C durant un temps total de 3 h.

Les nanofils de ZnO se forment alors typiquement en nucléant sur les facettes (111) des grains d'or constituant la couche d'amorce par hétéroépitaxie, même si, comme montré dans la **Section 2.1.4** du **Chapitre 2**, les nanofils peuvent aussi nucléer sur les facettes (211) des grains d'or pour former une population secondaire avec un angle moyen d'inclinaison d'environ 20 ° par rapport à la normale à la surface du substrat. Par ailleurs, un rôle potentiel des couches de titane et de l'or dans le dopage des nanofils de ZnO est exclu dans cette étude en raison des conditions de croissance des nanofils de ZnO (*e.g.* basse température), qui ne sont pas appropriées pour dissocier la couche d'amorce métallique.

$[Cu(NO_3)_2]$ / $[Zn(NO_3)_2]$	$[NH_3]$ ajouté (mM)	pH_0
0 %	0	6,9
0 %	600	10,7
5 %	0	6,9
5 %	10	7,1
5 %	20	7,2
5 %	350	10,1
5 %	600	10,7
5 %	1000	10,9

Tableau 4.1 Conditions utilisées pour la synthèse de nanofils de ZnO par CBD de la série d'échantillons étudiée, avec les valeurs correspondantes de pH_0 mesurés.

4.2.1 Évolutions morphologiques des nanofils de ZnO

Les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO synthétisés par CBD avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 et 5 % et avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 ont été caractérisées par microscopie électronique en utilisant un MEB à effet de champ FEI Quanta 250, et sont présentées dans la **Figure 4.4**. Pour chaque échantillon, les dimensions typiques (*i.e.* longueur, diamètre et densité apparente) de plusieurs dizaines de nanofils de ZnO ont été systématiquement mesurées depuis ces images MEB, à partir desquelles le rapport de forme et le volume déposé de ZnO ont été déduits. L'évolution de ces propriétés morphologiques avec le pH_0 de la solution est révélée dans la **Figure 4.5**.

Lorsque le rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ augmente de 0 (**Figure 4.4a,b**) à 5 % (**Figure 4.4e,f**) pour un pH_0 fixé à 6,9, une augmentation significative de la longueur moyenne des nanofils de ZnO de 2,4 ± 0,2 à 3,4 ± 0,3 µm est observée, ainsi qu'une augmentation encore plus marquée de leur diamètre moyen de 160 ± 50 à 510 ± 140 nm. Ces changements de taille sont cohérents avec les références [316,318–320]. La densité apparente des nanofils de ZnO décroît corrélativement de 1,6 ± 0,3 à 0,8 ± 0,2 nanofils/µm^2. Ceci indique que les espèces de type Cu(II) jouent un rôle important dans la croissance des nanofils de ZnO. Ceci pourrait provenir de la compétition entre les espèces de types Zn(II) et Cu(II) sur les sites de nucléation des couche d'amorce d'or et sur les sites d'incorporation situés sur les facettes supérieures des nanofils de ZnO [316,318].

Lorsque le pH_0 augmente jusqu'à une valeur de 7,2 pour un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ gardé constant à 5 % (**Figure 4.4e-j**), les nanofils de ZnO changent progressivement de forme et deviennent des nanoparticules, puisque leur longueur et diamètre moyens chutent à 0,14 ± 0,04 µm et 100 ± 20 nm, respectivement. La densité apparente augmente corrélativement de 0,8 ± 0,2 à 91 ± 10 nanofils/µm^2. En conséquence le rapport de forme des nanofils et le volume déposé diminuent de 6,6 ± 2,4 à 1,4 ± 1,0 et de 0,45 ± 0,08 à 0,08 ± 0,02 µm^3/µm^2, respectivement. Pour des valeurs de pH_0 comprises entre 7,2 et 10,1, la croissance hétérogène

depuis le substrat devient négligeable et une très faible quantité de ZnO est déposée. Lorsque le pH_0 augmente encore de 10,1 à 10,9 (**Figure 4.4k-p**), la longueur, le diamètre, le rapport de forme, et le volume déposé des nanofils de ZnO augmentent considérablement jusqu'à 6,7 ± 0,7 µm, 580 ± 240 nm, 11,5 ± 6,0, et 2,6 ± 0,8 $\mu m^3/\mu m^2$, respectivement. Corrélativement, la densité apparente décroît jusqu'à 1,8 ± 0,4 nanofils/μm^2 en raison de la coalescence des nanofils. La formation de nanofils aux sommets coniques est par ailleurs montrée, ce qui pourrait être attribué à l'érosion des facettes supérieures des nanofils par les ions OH^-, comme suggéré par Willander *et al.* [375]. Ce phénomène pourrait être en outre favorisé par l'augmentation drastique de la vitesse de croissance suivant l'axe polaire *c* ayant lieu dans cette gamme de pH_0, empêchant la formation complète des surfaces de plans *m* sur leurs parois latérales.

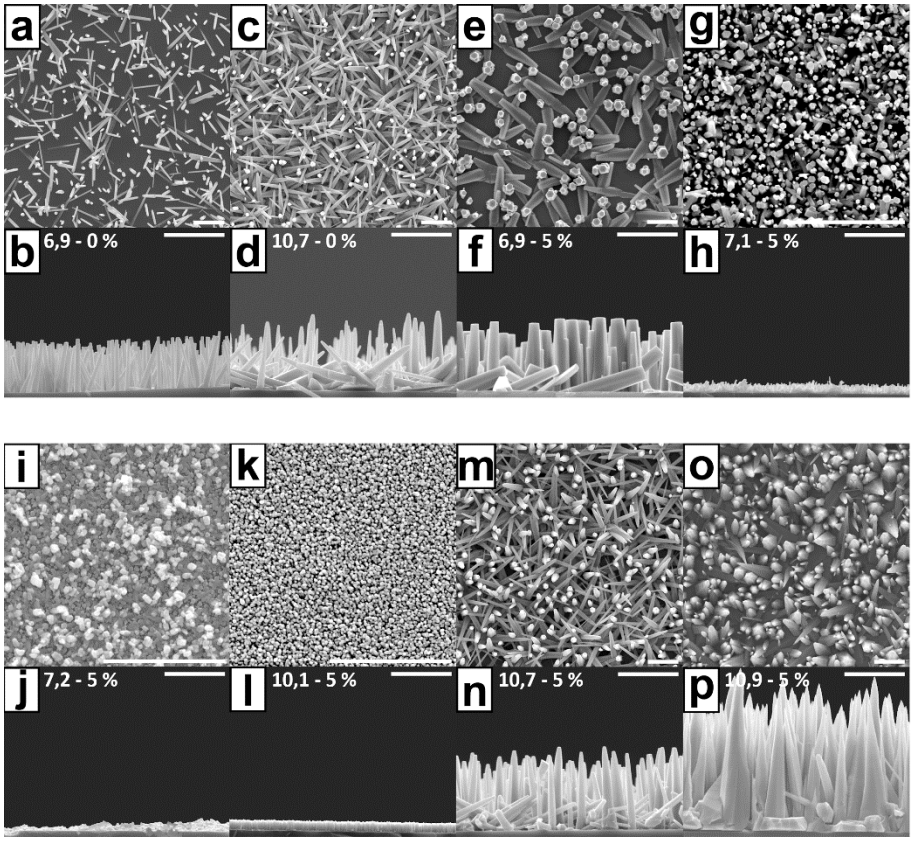

Figure 4.4 Images MEB en vue de dessus et en vue de coupe des nanofils de ZnO synthétisés par CBD pendant 3 h à 85 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA, (a-d) avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 % et avec des valeurs de pH_0 de (a,b) 6,9 et (c,d) 10,7, respectivement, et (e-p) avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % et avec des valeurs de pH_0 de (e,f) 6,9, (g,h) 7,1, (i,j) 7,2, (k,l) 10,1, (m,n) 10,7, et (o,p) 10,9 respectivement. La barre d'échelle représente 3 µm.

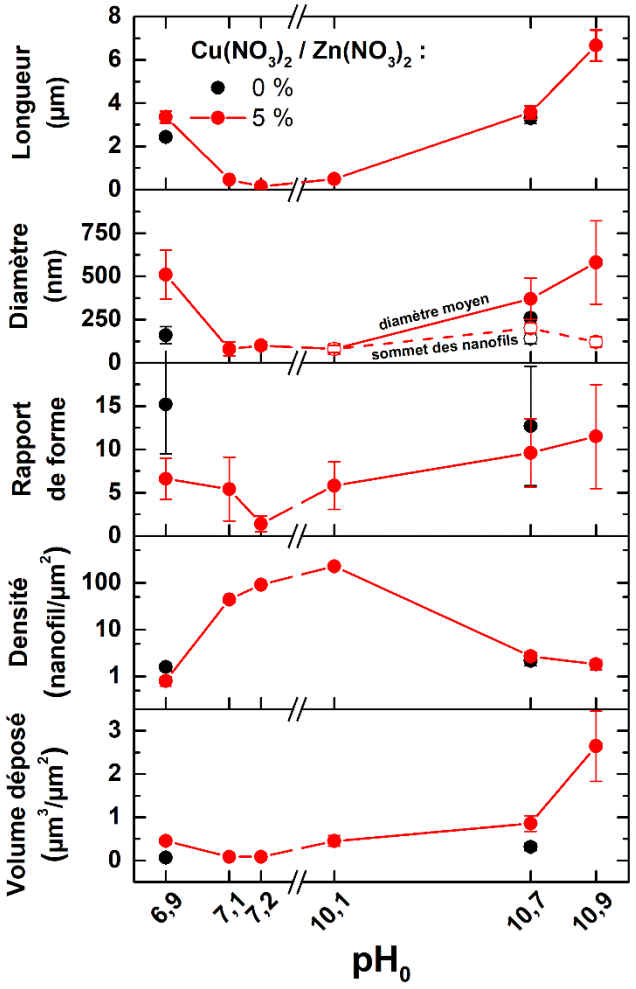

Figure 4.5 Évolutions de la longueur moyenne, du diamètre moyen, du rapport de forme, de la densité apparente, et du volume déposé des nanofils de ZnO en fonction du pH_0.

4.2.2 Simulations thermodynamiques

Afin de comprendre en détail l'évolution morphologique des nanofils de ZnO en fonction du pH_0 en présence de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain chimique, des simulations thermodynamiques ont été effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ afin de déterminer les diagrammes de spéciation et les courbes de solubilité théorique des espèces Zn(II) et Cu(II), présentés dans la **Figure 4.6**. Pour cela, les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} sont considérés comme uniques cations métalliques, qui sont capables de former des complexes avec trois ligands possibles, NH_3, NO_3^-, et HO^-, notés *L*, par la réaction générale suivante : $nM^{2+} + iL \leftrightarrow M_nL_i^{2n+}$, où M = Zn ou Cu, $M_nL_i^{2n+}$ est le complexe considéré et *i* la coordination. L'équilibre thermodynamique global est calculé à partir des constantes de stabilité $\beta_i^L = \frac{[M_nL_i^{2n+}]}{[M^{2+}]^n[L]^i}$ associées à chaque réaction de complexation, et dont les valeurs à 25 °C sont prises dans la base de données du NIST [340], puis déduites à 85 °C à partir de la relation de Van't Hoff [341]. Par ailleurs, les simulations ont été réalisées en faisant varier la concentration des ions NH_4^+ jusqu'à 1200 mM tout en fixant la température à 85 °C et les concentrations initiales des ions Zn^{2+} et Cu^{2+}

à 30 et 1,5 mM, respectivement. Les valeurs de pH correspondantes sont ensuite calculées à partir des bilans de masse et de charge effectués dans le logiciel.

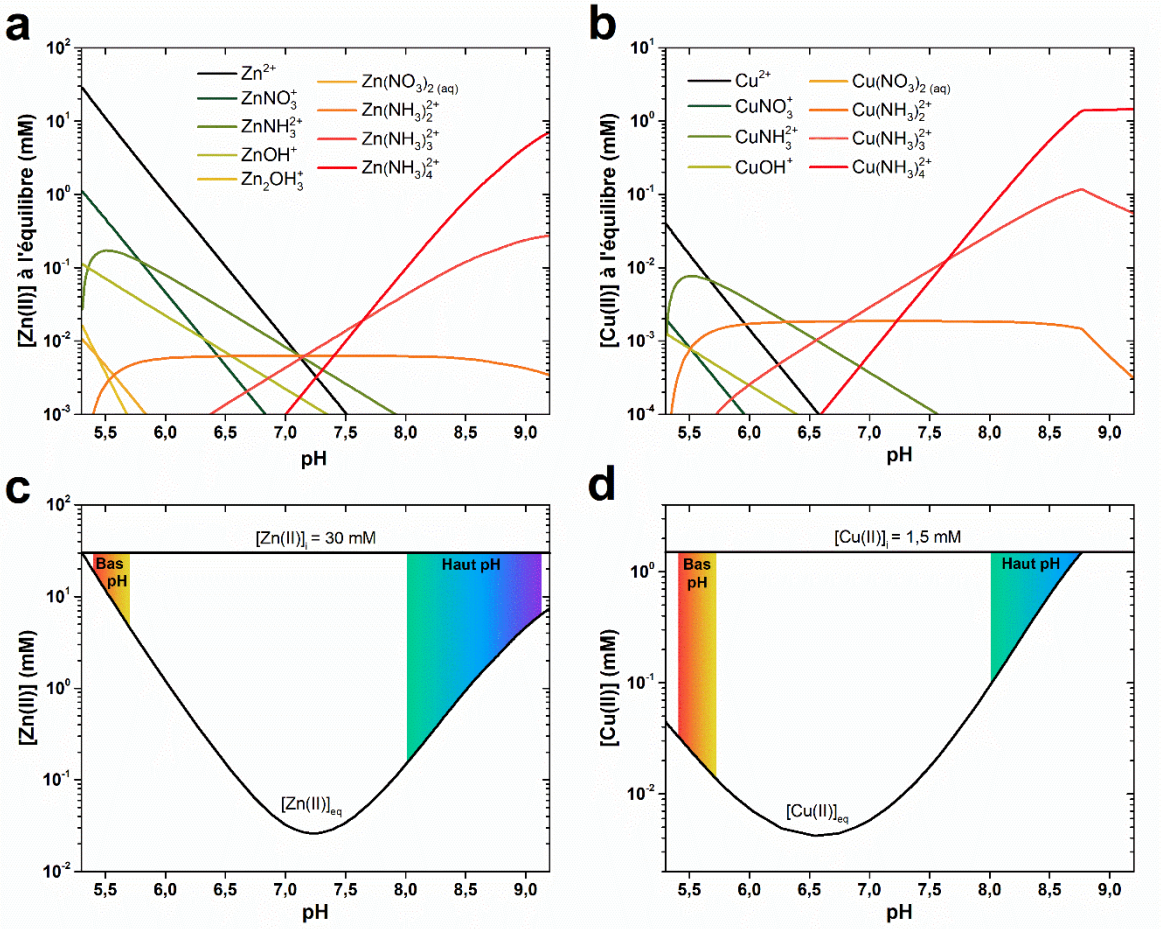

Figure 4.6 Diagrammes de spéciation des espèces de types (a) Zn(II) et (b) Cu(II) et courbes de solubilité théorique des espèces de types (c) Zn(II) et (d) Cu(II) à 85 °C en fonction du pH, d'après les simulations effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ. Les concentrations initiales des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} ont été fixées à 30 et 1,5 mM, respectivement, et la concentration des ions NH_4^+ a été variée jusqu'à 1200 mM. Les gammes de sursaturation des espèces de types Zn(II) et Cu(II) sont illustrées par les zones colorées sur les courbes de solubilité théorique et ont été estimées par la différence entre les concentrations initiales des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} et les concentrations d'équilibre des espèces de types Zn(II) et Cu(II) solubilisées, respectivement. La région à bas pH correspond aux échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 7,2, alors que la région à haut pH correspond aux échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 10,1 et 10,9.

De plus, afin d'estimer l'évolution du pH durant la croissance des nanofils de ZnO, des mesures de pH *in situ* ont été effectuées pour chaque échantillon de la série à l'aide d'une électrode pH InLab Versatile Pro (Mettler Toledo), comme présenté dans la **Figure 4.7**. Après une chute initiale du pH durant les 45 premières minutes de la croissance des nanofils de ZnO en raison de la thermalisation du bain chimique jusqu'à 85 °C, les valeurs de pH sont relativement stables, et correspondent alors au pH d'équilibre. Ainsi, le pH d'équilibre se stabilise autour de 5,4 – 5,7 et 8,0 – 9,1 lorsque le pH_0 de la solution se situe dans les gammes 6,9 – 7,2 et 10,1 – 10,9, respectivement. Ces deux gammes de pH d'équilibre sont définies

comme les régions à bas et à haut pH, respectivement. À partir des courbes de solubilité théorique dans la **Figure 4.6c,d**, les sursaturations relatives aux précipitations du ZnO et du CuO peuvent être déduites et sont représentées par des zones colorées sur les graphes pour les régions à bas et à haut pH.

À partir de la **Figure 4.6a,c**, trois régimes peuvent être identifiés pour la croissance des nanofils de ZnO : i) dans la région à bas pH, les espèces de type Zn(II) forment principalement des ions Zn^{2+} alors que la sursaturation augmente fortement avec le pH, ce qui favorise progressivement la croissance homogène dans le bain chimique aux dépens de la croissance hétérogène depuis la couche d'amorce d'or (comme discuté en **Section 2.2** du **Chapitre 2**), ii) pour des valeurs intermédiaires de pH comprises entre 5,7 et 8,0, la sursaturation est très élevée, donnant lieu à une croissance hétérogène négligeable avec très peu d'ions Zn(II) restant soluble dans le bain chimique, iii) dans la région à haut pH, les espèces de type Zn(II) forment principalement des complexes $Zn(NH_3)_4^{2+}$, réduisant la sursaturation avec l'augmentation du pH et augmentant ainsi fortement la vitesse de croissance des nanofils de ZnO. Les variations morphologiques importantes des nanofils de ZnO avec la valeur de pH_0 précédemment observées sont donc typiquement expliquées par les variations correspondantes de sursaturation, comme déjà rapporté dans plusieurs autres études [212,213].

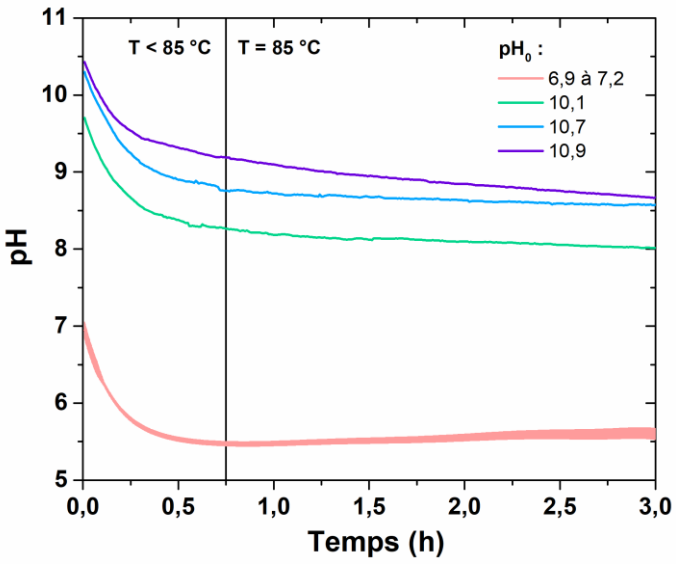

Figure 4.7 Évolution du pH durant la croissance de nanofils de ZnO avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9, et avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 %. Les courbes des échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 7,2 sont très proches puisqu'ils présentent des évolutions de pH similaires. Nous pouvons relier la diminution initiale de pH à la thermalisation du bain chimique, qui atteint une température stable de 85 °C après environ 45 min.

De façon intéressante, à partir de la **Figure 4.6b,d**, nous pouvons voir que les espèces de type Cu(II) suivent un comportement similaire puisqu'ils forment principalement des ions Cu^{2+} dans la région à bas pH et des complexes $Cu(NH_3)_4^{2+}$ dans la région à haut pH. Ceci contraste fortement avec le comportement des espèces de types Al(III) et Ga(III) en solution

aqueuse rapportées dans de précédentes études, puisqu'ils forment typiquement des complexes $X(OH)_3$ neutres (avec X = Al ou Ga) dans la région à bas pH et des complexes $X(OH)_4^-$ chargés négativement dans la région à haut pH [212,213]. La formation d'ions Al^{3+} et Ga^{3+} est privilégiée dans une gamme de pH bien plus basse, qui n'est pas favorable à la croissance des nanofils de ZnO. Les espèces de type Cu(II) chargées positivement, qui sont formées dans le cas présent à la fois dans les régions à bas et à haut pH, indiquent des interactions électrostatiques différentes avec les facettes des nanofils de ZnO par rapport aux cas de l'aluminium ou du gallium. Ceci peut ainsi induire des mécanismes d'incorporation différents pour les atomes de cuivre. De plus, la sursaturation des espèces de type Cu(II) est très élevée dans la région à bas pH, et décroît progressivement jusqu'à être négligeable dans la région à haut pH. Ceci suggère qu'une précipitation massive de CuO est thermodynamiquement favorable durant la croissance de nanofils de ZnO avec une valeur de pH_0 comprise entre 6,9 et 7,2, alors que la grande majorité des espèces de type Cu(II) reste soluble sous la forme de complexes $Cu(NH_3)_4^{2+}$ lorsque la valeur du pH_0 est comprise entre 10,1 et 10,9.

4.2.3 Mise en évidence de phases d'oxyde de cuivre

Afin de caractériser plus précisément le comportement des atomes de cuivre dans le bain chimique, plusieurs analyses chimiques et structurales ont été réalisées sur la série d'échantillons. Tout d'abord, la présence de cuivre a été estimée par des mesures EDS-MEB. Les spectres ont été obtenus à partir d'un détecteur à rayons X de Bruker incorporé dans le MEB à effet de champ FEI Quanta 250 opérant à 15 kV. Tous les spectres ont été acquis sur les réseaux de nanofils de ZnO dans des conditions identiques, et ont été normalisés par rapport à la raie K_α du Zn pointée à 8,63 keV, comme présenté dans la **Figure 4.8**.

Dans la gamme d'énergie de 7,8 à 9,0 keV, un pic intense pointé à 8,04 keV correspondant à la raie K_α du Cu est observé pour des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 7,2. De manière corrélée, un pic de plus faible intensité pointé autour de 8,90 keV correspondant à la raie du K_β du Cu est observé pour ces mêmes valeurs de pH_0. En revanche, ces pics ne sont absolument pas observés dans les dépôts synthétisés avec des valeurs de pH_0 plus élevées comprises entre 10,1 et 10,9. Ceci indique que du cuivre est abondamment présent pour les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 7,2, alors que les autres échantillons ont une quantité de cuivre *a minima* plus faible que la limite de résolution de l'appareil (< 0,2 at% Cu).

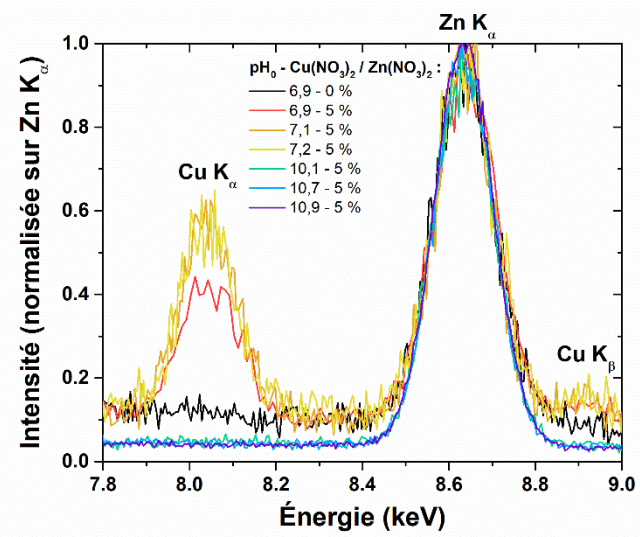

Figure 4.8 Spectres EDS-MEB des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à la raie du K_α du Zn pointée à 8,63 keV.

La composition structurale des dépôts a ensuite été déterminée à partir de diagrammes de DRX, présentés dans la **Figure 4.9a**. Les mesures θ-2θ ont été collectées avec un diffractomètre Bruker D9 Advance en configuration de Bragg-Brentano standard en utilisant la radiation Cu $K\alpha_1$ (λ = 0,15406 nm). La gamme d'acquisition a été scannée de 25 à 85 ° (en échelle 2θ) avec un pas de 0,008 ° et un temps de 2 s par pas. De plus, le décalage instrumental a été corrigé en alignant le pic de diffraction (400) du Si à sa valeur théorique de 69,132 °. Les pics de diffraction du ZnO, du Cu_2O, et du CuO ont été indexés selon les fiches ICDD 00-036-1451, 00-005-0667, et 00-048-1548, respectivement.

Les diagrammes de DRX révèlent plusieurs pics de diffraction attribués à la structure wurtzite du ZnO. Les nanofils de ZnO sont typiquement orientés dans la direction <0001> (*i.e.* selon leur axe *c*), comme le montre la forte intensité du pic de diffraction (0002) à 34,4 ° observé sur tous les échantillons. La présence de pics de diffractions mineurs attribués à d'autres directions de la structure du ZnO, ainsi que leur niveau d'intensité variable d'un échantillon à l'autre, sont attribués aux changements drastiques de verticalité des nanofils de ZnO et de leur volume déposé dans la série d'échantillons.

Étonnamment, l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 6,9 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % montre un pic de diffraction additionnel à 36,4 °, qui est attribué à la structure cubique de type $Pn\bar{3}m$ du Cu_2O à travers le plan (111). En revanche, l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 7,1 montre trois pics de diffraction additionnels à 32,6, 35,4, et 61,4 °, qui sont tous attribués à la structure monoclinique de type *C2/c* du CuO à travers les réflexions (110), (002)/(-111), et (-113), respectivement. De manière similaire, l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 7,2 montre un pic de diffraction additionnel à 35,4 °, qui est aussi attribué à la structure monoclinique de type *C2/c* du CuO à travers les plans (002)/(-111). Ceci montre clairement la présence d'une phase cristalline d'oxyde de cuivre formée sur les couches d'amorce d'or, qui peut cristalliser soit en Cu_2O pour une valeur de pH_0 de 6,9, soit

en CuO pour des valeurs de pH_0 comprises entre 7,1 et 7,2. L'affirmation présente est cohérente avec la forte quantité de cuivre observée lors des mesures EDS-MEB en **Figure 4.8**, ainsi qu'avec la précipitation massive de CuO prédite dans cette gamme de pH pour les simulations thermodynamiques en **Figure 4.6d**. Par ailleurs, la formation de ces phases d'oxyde de cuivre en présence de $Cu(NO_3)_2$ contraste fortement avec l'absence de phases d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium lors de croissances en présence d'$Al(NO_3)_3$ et de $Ga(NO_3)_3$, respectivement [212,213,361]. Les cinétiques de réaction formant les phases d'oxyde de cuivre sont certainement bien plus favorables dans le cas présent.

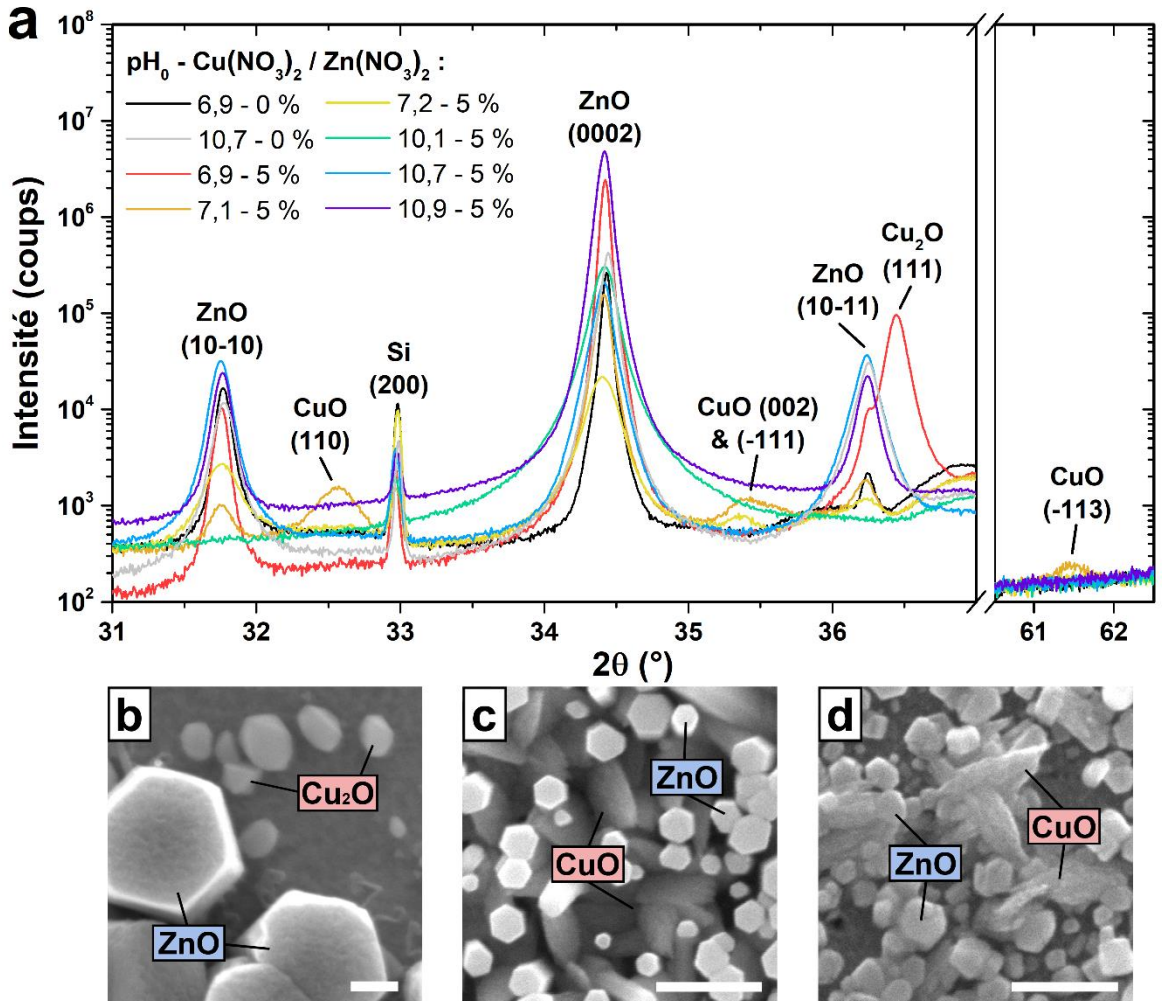

Figure 4.9 (a) Diagrammes de DRX des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %. (b-d) Images MEB à fort grossissement en vue de dessus des nanofils de ZnO synthétisés par CBD durant 3 h à 85 °C avec 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA, avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % et avec des valeurs de pH_0 de (b) 6,9, (c) 7,1, et (d) 7,2, respectivement. Des cristaux typiques de ZnO, Cu_2O, et CuO sont indiqués. La barre d'échelle représente 300 nm.

De plus, la formation d'une phase d'oxyde de cuivre est confirmée par des images MEB à fort grossissement des échantillons avec des valeurs de pH_0 de 6,9, 7,1, et 7,2, comme présenté dans la **Figure 4.9b-d**. En plus des nanofils de ZnO présentant des facettes

hexagonales, la présence de « nanoplaquettes » est clairement visible et peut être attribuée à la formation de nanocristaux d'oxyde de cuivre. Bien que la précipitation de Cu_2O pour une valeur de pH_0 de 6,9 n'a pas été prédite par les simulations thermodynamiques, Terasako *et al*. ont rapporté la possibilité de former des nanocristaux de Cu_2O par CBD en immergeant une plaque métallique oxydable dans le bain chimique, activant la réduction des espèces de type Cu(II) en espèces de type Cu(I) [376]. Ceci suggère un mécanisme similaire à l'œuvre dans le cas présent, où une source oxydable, vraisemblablement le silicium composant le substrat, a permis l'activation de la réduction des espèces de type Cu(II), principalement présentes sous la forme d'ions Cu^{2+} dans cette gamme de pH. Par ailleurs, cette même étude a montré la possibilité de modifier la nature des couches d'oxyde de cuivre de Cu_2O formées en CuO en augmentant le pH de la solution [376]. Ainsi, la valeur du pH influence de même la capacité des espèces de type Cu(II) à être réduites en espèces de type Cu(I), vraisemblablement sous la forme d'ions Cu^{+}, donnant lieu à la formation de différentes phases d'oxyde de cuivre.

4.3 Effets du pH de la solution et de la présence de $Cu(NO_3)_2$ sur l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO

Les précédents résultats montrent une présence massive de cuivre sur les échantillons avec une valeur de pH_0 comprise entre 6,9 – 7,2 en raison de la formation d'une phase d'oxyde de cuivre simultanément à la croissance des nanofils de ZnO. Néanmoins, la mise en évidence de l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO, nécessaire à l'obtention de nanofils hautement résistifs, reste à prouver. Dans ce but, de nouvelles caractérisations structurales, chimiques et optiques ont été effectuées.

4.3.1 Diffraction de rayons X

Afin d'obtenir une meilleure connaissance de la possible incorporation d'atomes de cuivre dans les nanofils de ZnO, la position du pic de diffraction (0004) du ZnO a été précisément mesurée pour chaque échantillon à partir des diagrammes de DRX en **Figure 4.10a**, et comparée à sa valeur théorique de 72,56 °, comme présenté dans la **Figure 4.10b**. Ces diagrammes de DRX ont été obtenus selon des conditions expérimentales identiques à celles utilisées précédemment (*cf* **Section 4.2.3**).

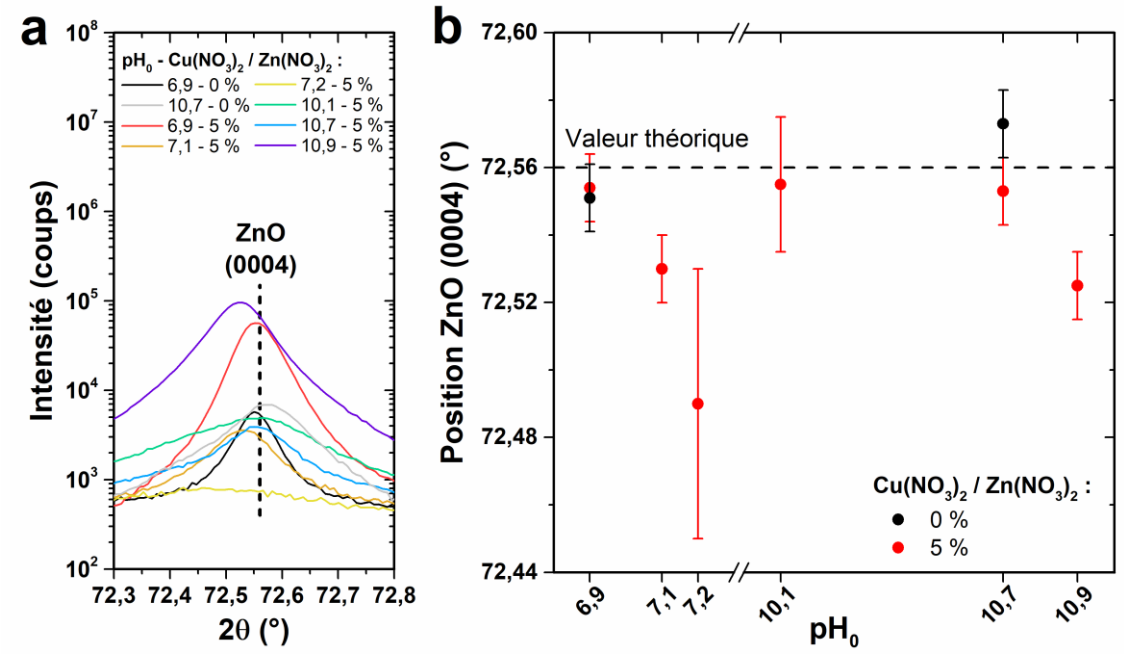

Figure 4.10 (a) Diagrammes de DRX centrés sur le pic de diffraction (0004) du ZnO des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %. (b) Évolution de la position du pic de diffraction (0004) du ZnO avec le pH_0. Les lignes pointillées dans les deux figures représentent la position théorique du pic de diffraction (0004) du ZnO d'après le fichier ICDD 00-036-1451.

Un léger décalage de 0,01 – 0,05 ° vers des angles plus faibles peut être remarqué pour les échantillons avec des valeurs de pH_0 de 7,1, 7,2, et 10,9, suggérant un paramètre de maille du ZnO plus grand selon l'axe *c* de sa structure wurtzite. En revanche, la position du pic de diffraction des échantillons avec d'autres valeurs de pH_0 est globalement en accord avec la valeur théorique mesurée dans du ZnO massif. Un paramètre de maille *c* du ZnO plus grand dans le contexte d'une incorporation du cuivre est en accord avec les références [318] et [320], et est habituellement associé à la présence de cuivre en sites interstitiels du réseau. De plus, aucune déformation supplémentaire n'est attendue dans la maille du ZnO, puisque la contrainte créée durant l'hétéroépitaxie des nanofils sur les grains d'or est complètement relâchée à travers la formation de défauts étendus tels que des dislocations à l'interface (*cf* **Section 2.1.4** du **Chapitre 2**). Les contraintes de surface n'induisent par ailleurs aucune déformation significative pour les diamètres de nanofils considérés [377]. En l'absence d'éléments dopants incorporés, la déformation résiduelle dans les nanofils de ZnO synthétisés par CBD avec un diamètre supérieur à 50 nm est globalement nulle [110]. Ainsi, le présent résultat indique que les atomes de cuivre ont été incorporés avec succès dans les échantillons avec des valeurs de pH_0 de 7,1, 7,2, et 10,9.

4.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman

La présence d'impuretés résiduelles ou de dopants intentionnels dans le cristal de ZnO est communément corrélée avec la création de défauts dans le réseau. Ils peuvent être détectés par spectroscopie de diffusion Raman par la présence de modes additionnels, en particulier pour Al, Ga, N, Sb, et Fe [213,361,378,379], ainsi que par une modification de la forme et de la position du mode de vibration E_2^{high} de la structure wurtzite du ZnO [314,318,370,380,381]. Dans ce but, des mesures de spectroscopie de diffusion Raman ont été effectuées sur les nanofils de ZnO à température ambiante (**Figure 4.11**), et lors d'un recuit jusqu'à 300 °C sous atmosphère d'oxygène (**Figure 4.12**).

Les spectres ont été collectés avec un spectromètre Horiba/Jobin Yvon LabRAM équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Un laser Ar^+ de longueur d'onde de 488 nm a été utilisé, avec une puissance sur la surface de l'échantillon inférieure à 1 mW. Le faisceau laser présente une tache focale de 1 μm^2 par l'utilisation d'un objectif à grossissement x 50. Par ailleurs, les mesures ont été réalisées en configuration rétrodiffusée, où la direction de propagation de la lumière émise du laser est perpendiculaire au substrat (*i.e.* parallèle à l'axe *c* des nanofils de ZnO). La calibration des spectres en nombre d'onde a été effectuée en utilisant un échantillon de référence en silicium et en considérant la position théorique du mode de vibration principal du silicium fixée à 520,7 cm^{-1}. Lors des mesures réalisées durant les recuits *in situ* des échantillons de la température ambiante jusqu'à 300 °C sous atmosphère d'oxygène, la température a été contrôlée par une platine chauffante Linkam THMS600 placée sous le microscope Raman.

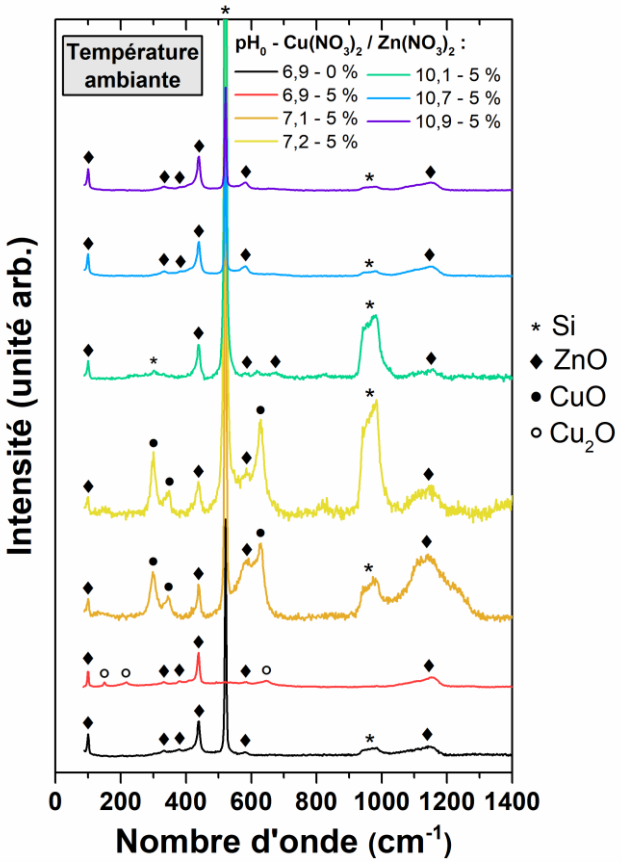

Figure 4.11 Spectres de diffusion Raman des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %. Tous les spectres ont été normalisés par rapport au pic E_2^{high} du ZnO pointé à 438 cm^{-1}.

Les spectres de diffusion Raman des nanofils de ZnO obtenus à température ambiante (**Figure 4.11**) montrent quatre raies caractéristiques associées à la structure wurtzite du ZnO présentes sur tous les échantillons, quelle que soit la valeur du pH_0 ; l'une d'elles – A_1 (TO) – étant plus ou moins visible pour les échantillons contenant une très faible quantité de ZnO (pH_0 = 7,1, 7,2, 10,1). Les raies Raman correspondant aux modes E_2^{low}, A_1 (TO), E_2^{high}, et A_1 (LO) sont situées à 100, 380, 439, et 581 cm^{-1}, respectivement [382]. De plus, des modes de second ordre apparaissent à 331 cm^{-1} ($E_2^{high} - E_2^{low}$) et autour de 1050 – 1180 cm^{-1}. L'échantillon synthétisé avec une valeur de pH_0 de 6,9 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % montre de plus trois raies caractéristiques situées à 150, 217, et 647 cm^{-1}, qui sont respectivement associées aux modes de vibration T_{1u}, $2E_u$, et T_{1u} de la structure cubique de type $Pn\bar{3}m$ du Cu_2O [383], comme l'on pouvait s'y attendre en raison de la présence de nanocristaux de Cu_2O mise en évidence dans cet échantillon. De manière similaire, les échantillons synthétisés avec des valeurs de pH_0 de 7,1 et 7,2 montrent trois raies caractéristiques associées à la structure monoclinique de type $C2/c$ du CuO, que l'on pouvait aussi attendre en raison de la présence de nanocristaux de CuO mise en évidence dans ces échantillons. Les raies correspondant aux modes A_g, B_g^1, et B_g^2 sont situées à 298, 356, et 628 cm^{-1}, respectivement [384]. Cependant, les spectres Raman ne révèlent aucun mode additionnel

qui pourrait être attribué à la présence de défauts liés à un dopant ou à une impureté dans les nanofils de ZnO. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le cuivre n'est pas connu pour induire de tels modes additionnels, contrairement à d'autres dopants comme Al, Ga, N, Sb, et Fe [378]. De plus, aucun changement significatif des propriétés de la raie E_2^{high} du ZnO n'a été observé, indiquant que la qualité de la structure cristalline des nanofils est conservée.

La **Figure 4.12** montre les spectres de diffusion Raman en température des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 de 7,1 et 10,7 et avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 %. Pour ces deux valeurs de pH_0, aucun mode additionnel et aucun élargissement du mode E_2^{high} du ZnO n'est observé lorsque les échantillons sont chauffés jusqu'à 300 °C, suggérant qu'il n'y a pas d'activation thermique dans le cas présent et que la qualité de la structure cristalline est également conservée avec la température. Cependant, l'absence de mode additionnel, pourtant typique après recuit dans la région à haut pH, suggère que l'incorporation d'impuretés résiduelles comme l'aluminium provenant des précurseurs chimiques n'a pas lieu en présence de $Cu(NO_3)_2$ [213,361].

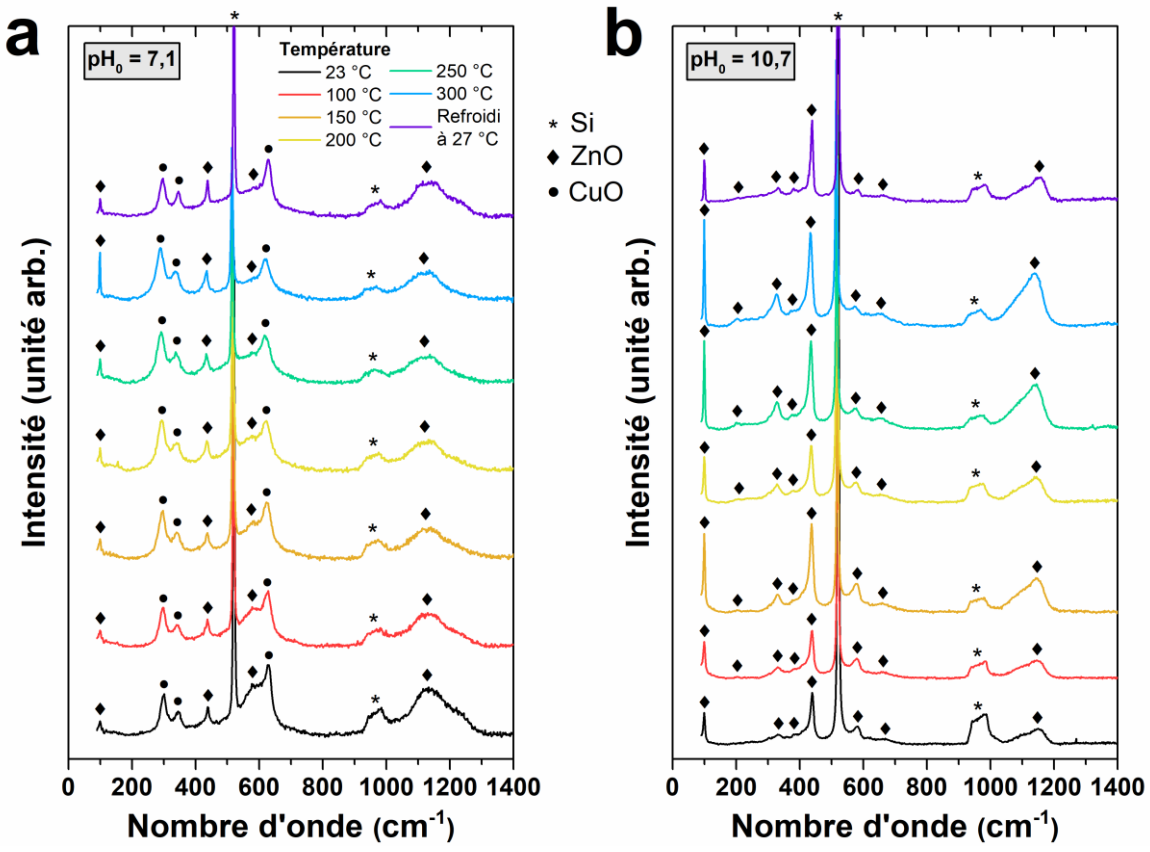

Figure 4.12 Spectres de diffusion Raman des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 de (a) 7,1 et (b) 10,7 et avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 %, collectés lors de recuits sous atmosphère d'oxygène à différentes températures jusqu'à 300 °C.

4.3.3 Spectroscopie de photoélectrons par rayons X

Les analyses par XPS ont été effectuées sur un système Thermo Fisher Scientific Theta 300 dans des conditions d'ultravide (< 1×10^{-8} Pa), équipé d'une source de rayons X utilisant une anode d'aluminium monochromatique (1486,6 eV). Les spectres obtenus ont été systématiquement alignés par rapport à la position théorique du pic 1s du carbone neutre pointé à 284,8 eV.

Les spectres XPS, collectés dans la gamme d'énergie du Cu 2p comme présenté dans la **Figure 4.13**, confirme également la présence de CuO sur les échantillons avec des valeurs de pH_0 de 7,1 et 7,2. Outre les pics Cu $2p_{1/2}$ et Cu $2p_{3/2}$ pointés à 952,6 et 932,7 eV, respectivement, des pics satellites sont clairement observables à 963,1 eV, et autour de 939 – 943 eV, et sont attribués à la présence de l'état d'oxydation Cu(II) [385]. De manière similaire, le spectre correspondant à l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 6,9 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % (courbe rouge) confirme la présence de Cu_2O. En effet, les pics Cu $2p_{1/2}$ et Cu $2p_{3/2}$ sont décalés vers des énergies plus faibles de 1,3 eV en comparaison des échantillons avec valeurs de pH_0 de 7,1 et 7,2 alors qu'aucun pic satellite n'est observé, indiquant la présence de l'état d'oxydation Cu(I) dans cet échantillon [385]. Ces pics montrent de plus une seconde contribution alignée avec les raies Cu 2p des échantillons avec des valeurs de pH_0 de 7,1 et 7,2, qui est donc attribuée à l'état d'oxydation Cu(II). Ces faibles contributions sont de même présentes sur les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 10,1 et 10,9 où aucune phase d'oxyde de cuivre n'a été observée, indiquant que l'incorporation d'éléments de type Cu(II) a lieu sur tous les échantillons.

Par ailleurs, l'analyse quantitative effectuée sur ces spectres XPS corrèle ces observations qualitatives, puisque la présence de phases d'oxyde de cuivre dans les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 7,2 est associée à une teneur élevée en cuivre comprise entre 3 et 13 at%, alors que la présence des éléments Cu(II) dans les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 10,1 et 10,9 est associée à une plus faible teneur en cuivre inférieure à 1 at%. Enfin, l'échantillon avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 % et une valeur de pH_0 de 6,9 (courbe noire) montre de faibles contributions alignées avec les pics Cu 2p attribués à l'état d'oxydation Cu(I), indiquant qu'une contamination d'éléments de type Cu(I) provenant des précurseurs chimiques a vraisemblablement eu lieu durant la croissance des nanofils de ZnO par CBD. Enfin, il est important de noter que ces mesures XPS permettent d'obtenir des données jusqu'à environ 7 nm sous la surface des nanofils de ZnO, ce qui est suffisant pour montrer l'incorporation d'atomes de cuivre sous la surface des nanofils de ZnO, sans toutefois présager de leur répartition spatiale.

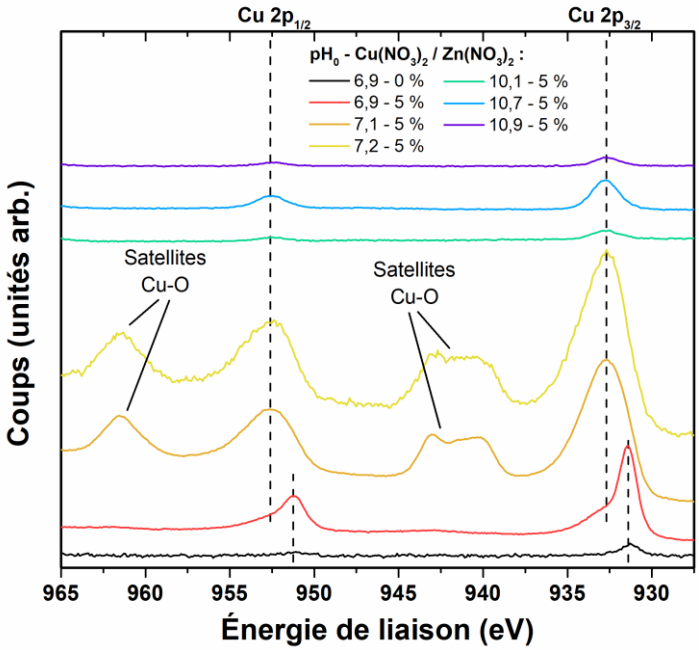

Figure 4.13 Spectres XPS centrés sur la gamme d'énergie du Cu 2p de nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %.

4.3.4 Cathodoluminescence

À la suite des mesures de DRX et d'XPS mettant en évidence la présence de Cu au sein des nanofils de ZnO, des mesures de spectroscopie de cathodoluminescence à basse température ont été entreprises à l'Institut Néel avec l'aide de Fabrice Donatini afin de déterminer les sites préférentiels d'incorporation. Des mesures de cathodoluminescence à 5 K sur nanofil unique ont été réalisées avec un MEB à effet de champ FEI Inspect F50 équipé d'un support refroidi à l'hélium liquide. Le signal de cathodoluminescence est collecté à l'aide d'un miroir parabolique et analysé avec un monochromateur d'une longueur focale de 550 mm équipé d'un réseau de diffraction de 600 rainures/mm. Les spectres ont été enregistrés avec un détecteur CCD en silicium refroidi par thermoélectricité et en utilisant une tension d'accélération de 5 kV ainsi qu'une taille de faisceau inférieure à 10 nm. On peut noter que, en raison de la faible quantité de ZnO déposé pour les échantillons avec des valeurs de pH_0 de 7,1, 7,2, et 10,1, les spectres de cathodoluminescence correspondants présentent un signal fortement bruité et n'apportent donc que peu d'informations ; ainsi, ils ne sont pas présentés ici.

Les spectres de cathodoluminescence des échantillons avec des valeurs de pH_0 de 6,9, 10,7, et 10,9, présentés dans la **Figure 4.14a**, révèlent tout d'abord une bande large et intense dans la gamme d'énergie visible centrée autour de 1,95 – 1,98 eV pour tous les échantillons mesurés, excepté pour l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 6,9 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % présentant une bande centrée à 2,04 eV. Si cette bande a été traditionnellement attribuée à l'émission de défauts profonds tels que les lacunes d'oxygène

(V_O) [386], cette indexation a récemment été remise en cause par des calculs *ab initio* plus récents, qui ont par ailleurs montré qu'elle a pour origine l'émission de défauts tels que les lacunes de zinc et ceux induits par l'hydrogène, tels que les complexes de type (V_{Zn}-H) [98,387]. De plus, nous pouvons remarquer que, pour une valeur de pH_0 de 6,9, l'intensité de cette bande est bien plus élevée pour l'échantillon avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % que pour l'échantillon de référence avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 %. Ceci suggère que de nombreux défauts radiatifs ont été créés à la suite de l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO. Le décalage observé entre ces deux bandes indique en outre une redistribution de ces défauts à la suite de l'incorporation du cuivre. Cependant, ces défauts ne semblent pas avoir modifié significativement la structure de la maille du ZnO, comme montré par l'absence de mode additionnel en spectroscopie de diffusion Raman dans les **Figure 4.11** et **Figure 4.12**. En revanche, les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 10,7 et 10,9 présentent des raies d'émission visible de fortes intensités indépendamment de la présence de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain chimique. Ceci est probablement causé par la vitesse de croissance axiale importante des nanofils de ZnO constatée dans cette gamme de pH_0, induisant la formation de nombreux défauts dans sa structure. Par ailleurs, nous pouvons noter des raies autour de 1,65 – 1,68 eV pour les échantillons avec une valeur de pH_0 de 6,9, et qui correspondent aux émissions de second ordre liées aux raies présentes dans la zone de bord de bande.

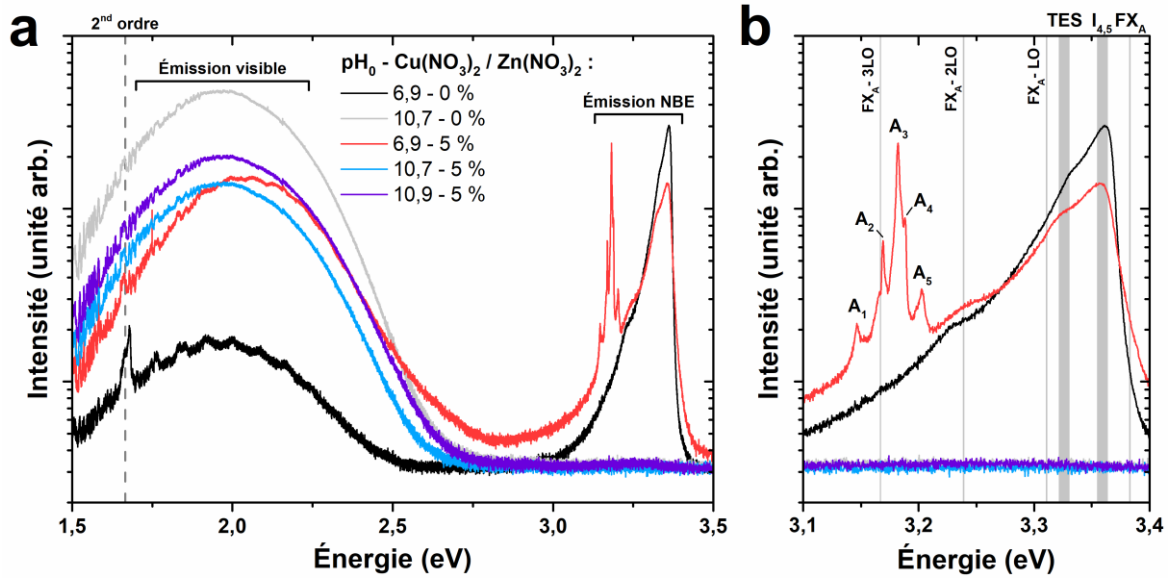

Figure 4.14 (a) Spectres de cathodoluminescence mesurés à 5 K sur nanofil unique pour des nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %. (b) Spectres centrés sur la zone de bord de bande.

La zone de bord de bande (*near band edge* en anglais, NBE), localisée autour de 3,1 – 3,4 eV, présente de nombreuses raies pour les échantillons avec une valeur de pH_0 de 6,9, comme révélé par la **Figure 4.14b**. Le pic intense situé autour de 3,359 eV est typiquement assigné aux raies excitoniques I_4 et I_5, si l'on suit la nomenclature utilisée habituellement

pour ces raies dans le ZnO [89]. Ces raies sont caractéristiques de la présence d'excitons liés à des donneurs neutres comme H_O et les complexes de type (V_{Zn}-3H) [98,102,103], ce qui est cohérent avec l'incorporation massive d'hydrogène typiquement observée lors de la croissance de nanofils de ZnO par CBD et responsable de leur forte conductivité électrique. La présence d'une raie associée à H_{BC} est également notée dans cette partie du bord de bande. De plus, la présence de ces défauts est corrélée à l'apparition de la raie autour de 3,326 eV attribuée à une transition à deux électrons (TES) associée à la raie I_4 [89]. Par ailleurs, des raies de faibles intensités situées à 3,238 et 3,166 eV sont attribuables respectivement à la deuxième et troisième répliques phonon LO des transitions d'excitons libres FX_A. De là, il est possible d'en déduire la présence des raies FX_A ainsi que de sa première réplique phonon LO autour de 3,38 et 3,31 eV, respectivement (non visibles car confondues avec les raies $I_{4,5}$ et TES, respectivement) [89].

Enfin, nous pouvons noter la présence de 5 raies additionnelles sur l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 6,9 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 %, dénotées A_1, A_2, A_3, A_4, et A_5, et situées à 3,146, 3,169, 3,182, 3,188, et 3,202 eV, respectivement. Ces raies ne sont attribuables à aucune émission radiative connue dans le ZnO, et pourraient donc être issues de défauts induits spécifiquement par l'incorporation du cuivre. Néanmoins, les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 10,7 et 10,9 ne présentent aucune raie dans la zone de bord de bande, ce qui est assez habituel dans cette gamme et pourrait provenir de la présence de défauts de surface agissant comme sites de recombinaisons non-radiatives. Ceci pourrait ainsi être attribuable à une qualité optique dégradée des nanofils pour ces échantillons, où les transitions radiatives sont systématiquement effectuées au travers des nombreux défauts profonds associés à la bande d'émission visible, aux dépens des transitions excitoniques habituellement observables. Les raies additionnelles présentes dans la zone de bord de bande attribuables à la présence de cuivre ne peuvent alors être observées. Ces résultats préliminaires de spectroscopie de cathodoluminescence illustrent la complexité du dopage extrinsèque au cuivre des nanofils de ZnO synthétisés par CBD, qui implique également une forte incorporation de défauts reliés à l'hydrogène susceptibles de jouer un rôle significatif.

4.4 Processus physico-chimiques et mécanismes d'incorporation du cuivre

Les processus physico-chimiques générés par l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ durant la croissance de nanofils de ZnO par CBD sont résumés schématiquement dans la **Figure 4.15**. L'incorporation de cuivre comme dopant au sein des nanofils de ZnO est déterminée par le processus d'adsorption des espèces de type Cu(II) sur leurs surfaces solides au cours de leur croissance. L'énergie libre d'adsorption des espèces de cuivre implique les contributions énergétiques liées aux forces électrostatiques, aux forces de solvatation, ainsi qu'aux forces chimiques [388,389]. Concernant les forces électrostatiques, le point de charge nulle (*point-of-zero-charge* en anglais, PZC) du ZnO, correspondant à la valeur de pH à laquelle une surface donnée initialement chargée positivement devient chargée négativement, représente un paramètre clé [362]. Il a été rapporté que le PZC est égal à 8,7 ± 0,2 et 10,2 ± 0,2 pour les plans polaires *c* et pour les plans non-polaires *m* du ZnO, respectivement [352,390]. À partir des mesures de pH *in situ* présentées dans la **Figure 4.7**, nous pouvons déduire que les facettes latérales des nanofils de ZnO formées de plans *m* restent chargées positivement dans toute la gamme de pH étudiée, alors que les facettes supérieures des nanofils de ZnO formées de plans *c* sont chargées positivement jusqu'à une valeur de pH_0 de 10,7, et deviennent chargées négativement pour une valeur de pH_0 de 10,9. En fonction de la valeur du pH_0, les forces électrostatiques entre les espèces de type Cu(II) et les surfaces solides en croissance des nanofils de ZnO sont donc attractives ou répulsives et l'amplitude de l'énergie libre électrostatique associée est fortement modifiée. À l'inverse, l'énergie libre de solvatation agit systématiquement comme une barrière énergétique pour l'adsorption des espèces de type Cu(II) sur les surfaces solides en croissance. Finalement, l'énergie libre chimique, issue de forces de dispersion de courtes portées et de liaisons hydrogène interfaciales, favorise fortement le processus d'adsorption des espèces de type Cu(II) sur les surfaces solides en croissance. Ainsi, l'équilibre entre les différentes contributions énergétiques à l'énergie libre d'adsorption détermine le comportement des espèces de type Cu(II) dans le bain chimique au voisinage des surfaces libres des nanofils de ZnO.

Pour une valeur de pH_0 de 6,9 (**Figure 4.15a**), les ions Cu^{2+} majoritaires dans le bain chimique issus de la solubilisation du $Cu(NO_3)_2$ subissent un changement d'état d'oxydation de +2 à +1, occasionnant la formation d'ions Cu^{+}. En raison de la sursaturation importante d'espèces Cu à ce pH, la cristallisation de nanocristaux de phase Cu_2O a lieu simultanément à la croissance des nanofils de ZnO. Cependant, une très faible quantité d'ions Cu^{2+} reste dans l'état d'oxydation +2. Ces ions Cu^{2+} interagissent préférentiellement avec les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO chargées positivement et sont adsorbés sur ces surfaces solides en croissance malgré la présence de forces électrostatiques répulsives. L'énergie libre chimique des ions Cu^{2+} est typiquement très importante sur les surfaces d'oxydes métalliques [389], et compense ainsi la barrière énergétique attribuée à la faible énergie libre

électrostatique de l'état d'oxydation +2 et à l'importante énergie libre de solvatation provenant de la faible constante diélectrique du ZnO en comparaison à celle de l'eau. Autrement dit, les ions Cu^{2+} sont en compétition avec les ions Zn^{2+} durant le processus d'allongement des nanofils de ZnO et s'incorporent dans la maille grâce à leurs structures ioniques similaires. La quantité d'atomes de cuivre incorporé est cependant très faible en raison de la très petite quantité d'ions Cu^{2+} disponible, n'induisant aucun changement significatif dans la structure du cristal de ZnO.

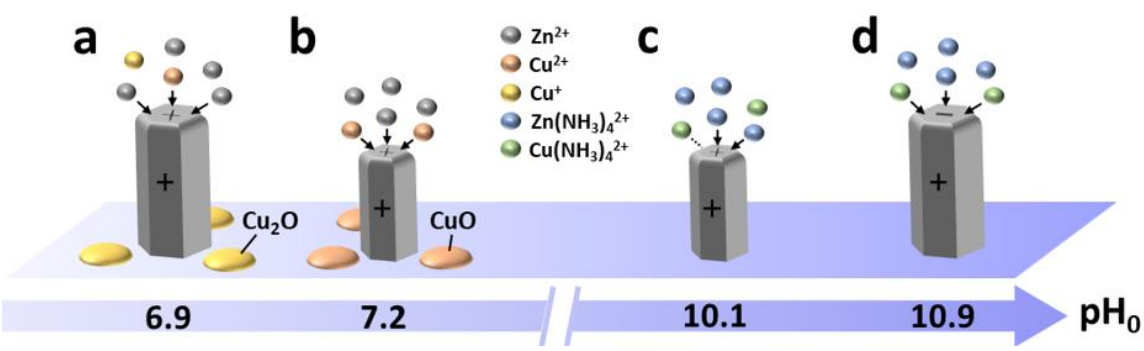

Figure 4.15 Représentation schématique des mécanismes d'incorporation du cuivre dans des nanofils de ZnO synthétisés par CBD.

Lorsque la valeur du pH_0 est comprise entre 7,1 et 7,2 (**Figure 4.15b**), les ions Cu^{2+} majoritaires dans le bain chimique issus de la solubilisation du $Cu(NO_3)_2$ restent dans l'état d'oxydation +2. En raison de la sursaturation importante d'espèces Cu dans cette gamme de pH, la cristallisation de nanocristaux de phase CuO a lieu simultanément à la croissance des nanofils de ZnO. Cependant, une quantité significative d'ions Cu^{2+} reste solubilisé dans le bain chimique. De manière similaire à l'échantillon avec une valeur de pH_0 de 6,9, ces ions Cu^{2+} interagissent préférentiellement avec les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO chargées positivement et sont adsorbés sur ces surfaces solides en croissance malgré la présence de forces électrostatiques répulsives. En augmentant la valeur du pH proche du PZC, l'énergie libre chimique compense alors l'énergie libre électrostatique plus faible ainsi que l'importante énergie libre de solvatation [389]. Puisqu'il n'y a pas de changement d'oxydation dans cette gamme de pH, une quantité plus importante d'ions Cu^{2+} est disponible pour interagir avec les nanofils de ZnO, induisant une incorporation de même plus importante d'atomes de cuivre dans la maille du ZnO. Ces atomes de cuivre forment vraisemblablement des défauts accepteurs Cu_{Zn} en raison de leur faible énergie de formation [325,363], mais la présence en fortes concentrations de défauts liés à l'azote et à l'hydrogène [97,98] peut altérer significativement la nature des défauts formés par le cuivre. Cependant, puisque la quantité de cuivre incorporé est très grande dans cette gamme de pH, un nombre important de défauts donneurs Cu_i est aussi vraisemblablement créé, affectant la structure du cristal du ZnO [366].

Lorsque la valeur du pH_0 est comprise entre 10,1 et 10,7 (**Figure 4.15c**), les espèces de type Cu(II) sont majoritairement sous la forme d'ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$, et restent solubilisées dans le

bain chimique. La faible sursaturation des espèces de type Cu(II) dans cette gamme de pH n'est pas favorable à la cristallisation de phases d'oxyde de cuivre et seulement les nanofils de ZnO sont donc formés. Les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ interagissent préférentiellement avec les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO chargées positivement malgré la présence de forces électrostatiques répulsives. D'une part, l'énergie libre chimique des ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ est bien plus faible que celle des ions Cu^{2+} [389]. D'autre part, il est bien connu que leurs énergies libres électrostatique et de solvatation sur les surfaces d'oxyde métallique sont aussi bien plus petites que celles des ions Cu^{2+}, de sorte que leur processus d'adsorption est toujours énergétiquement favorable [389]. En particulier, les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ sont probablement situés dans la couche de Stern externe, par opposition aux précédents ions Cu^{2+} pénétrant à travers la couche de Stern. Suivant un processus similaire à celui ayant lieu pour les échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 7,2, les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ sont en compétition avec les ions $Zn(NH_3)_4^{2+}$ au cours de l'allongement des nanofils de ZnO et s'incorporent dans la maille grâce à leurs structures ioniques similaires. Dans cette gamme de pH, la quantité d'atomes de cuivre incorporés est néanmoins relativement modeste malgré la quantité importante d'ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ dans le bain chimique en raison de la faible intensité de l'énergie libre chimique.

Pour une valeur de pH_0 de 10,9 (**Figure 4.15d**), les espèces de type Cu(II) suivent un processus de solubilisation similaire puisqu'ils forment majoritairement des ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et aucune phase d'oxyde de cuivre n'est formée. Cependant, le pH du bain chimique est plus élevé que le PZC du plan *c* du ZnO, qui devient chargé négativement. Ainsi, les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ sont soumis à des forces électrostatiques attractives avec les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO et sont alors facilement adsorbés sur ces surfaces solides en croissance. L'ajout de l'énergie libre électrostatique à l'énergie libre chimique compense largement la barrière énergétique attribuée à l'énergie libre de solvatation, de sorte qu'une incorporation importante d'atomes de cuivre a lieu dans la maille du ZnO. De manière similaire aux échantillons avec des valeurs de pH_0 comprises entre 7,1 et 7,2, à la fois des défauts accepteurs Cu_{Zn} et des défauts donneurs Cu_i sont vraisemblablement créés dans la maille du ZnO en raison de la quantité importante de cuivre incorporé, même si la présence de défauts liés à l'azote ou à l'hydrogène dans les nanofils de ZnO peut avoir un rôle. Outre les présents mécanismes d'incorporation du cuivre et ses interactions avec les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO, d'autres phénomènes physico-chimiques induits par l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ peuvent avoir lieu dans le bain chimique. En particulier, l'augmentation du diamètre observée lors de l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain dans la région à bas pH, ainsi que l'absence d'impuretés résiduelles dans les nanofils de ZnO lorsqu'ils sont synthétisés dans la région à haut pH, suggèrent que les espèces de type Cu(II) peuvent aussi interagir avec les facettes latérales *m* des nanofils de ZnO.

En conséquence, le cuivre suit des mécanismes d'incorporation singuliers dans les nanofils de ZnO synthétisés par CBD. Contrairement à d'autres dopants comme l'aluminium ou le gallium où le processus d'adsorption est principalement guidé par les forces électrostatiques prédominantes, le cuivre s'incorpore à travers les facettes supérieures *c* des

nanofils de ZnO à la fois dans les régions à bas pH (*i.e.* quand la valeur du pH_0 est comprise entre 6,9 et 7,2) et à haut pH (*i.e.* quand la valeur du pH_0 est comprise entre 10,1 et 10,9). Par opposition, l'aluminium et le gallium ne s'incorporent pas dans la région à bas pH en raison de forces électrostatiques répulsives prédominantes associées à la formation d'ions Al^{3+} et Ga^{3+} présentant un état d'oxydation +3. Les éléments Al et Ga s'incorporent seulement à travers les facettes latérales *m* des nanofils de ZnO dans la région à haut pH où les forces électrostatiques sont attractives [212,213], en plus de l'énergie libre chimique supposée importante et de l'énergie de solvatation liée à la formation des complexes $Al(OH_4)^-$ et $Ga(OH_4)^-$. Le comportement particulier du cuivre peut globalement être expliqué par sa capacité à former le même type d'espèce chimique que le zinc lorsqu'ils sont dissouts en milieu aqueux (*i.e.* Cu^{2+} et $Cu(NH_3)_4^{2+}$), alors que l'aluminium et le gallium forment des ions métalliques avec un état d'oxydation plus grand dans la région à bas pH et des complexes hydroxydes distincts dans la région à haut pH. Cependant, la formation des phases d'oxyde de cuivre dans la région à bas pH doit être prise en compte dans la conception de dispositifs nanométriques comme les nanogénérateurs piézoélectriques. De plus, une autre particularité du cuivre dans les nanofils de ZnO dépend de sa capacité à former à la fois des défauts donneurs et accepteurs, dont la proportion relative peut être ajustée avec la quantité de cuivre incorporé. Ces résultats rapportent un aperçu général de l'incorporation de dopants dans des nanofils de ZnO synthétisés par CBD lorsque les forces électrostatiques ne sont pas prédominantes dans les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques contenant le dopant.

4.5 Caractérisations électriques de nanofils de ZnO uniques

Nous avons pu montrer jusqu'à présent la possibilité d'introduire du cuivre au sein des nanofils de ZnO synthétisés par CBD lors de l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain chimique. Néanmoins, la possibilité de modifier les propriétés électriques de tels nanofils par l'activation des dopants induits par le cuivre dans la maille du ZnO n'est pas démontrée. Dans ce but, des structures dédiées permettant la caractérisation électrique de nanofils uniques ont pu être réalisées. Les propriétés électriques de plusieurs nanofils de ZnO ont ensuite pu être estimées.

4.5.1 Fabrication des dispositifs à base d'un nanofil unique

L'obtention d'une configuration permettant une mesure fiable et rapide des propriétés électriques d'un nanofil unique nécessite l'élaboration de structures spécifiques. Par l'expertise technique du LTM dans ce domaine, un mode opératoire préexistant dans le laboratoire a pu être utilisé et adapté spécifiquement à l'obtention de dispositifs comprenant des nanofils uniques de ZnO synthétisés en présence de $Cu(NO_3)_2$.

Le mode opératoire, présenté dans la **Figure 4.16**, comprend typiquement 8 étapes pouvant être réalisées dans les salles blanches de la Plateforme Technologique Avancée (PTA). À partir de l'échantillon original comprenant le réseau de nanofils de ZnO aligné verticalement sur le substrat (**Figure 4.16a**), un morceau est clivé et transféré dans une fiole comprenant de l'isopropanol (**Figure 4.16b**). Afin de décrocher les nanofils du substrat original, la fiole est placée dans un bain à ultrasons durant environ 30 à 60 s. Une goutte d'isopropanol contenant les nanofils en suspension est ensuite transférée sur un nouveau substrat en silicium, sur lequel se trouve une couche isolante de 200 nm de Si_3N_4 (**Figure 4.16c**). Après chauffage de ce nouvel échantillon jusqu'à l'évaporation de l'isopropanol (**Figure 4.16d**), une multitude de nanofils de ZnO dispersés horizontalement est typiquement obtenue. Afin d'augmenter la densité des nanofils dispersés, il est éventuellement utile de renouveler les étapes (c) et (d) plusieurs fois.

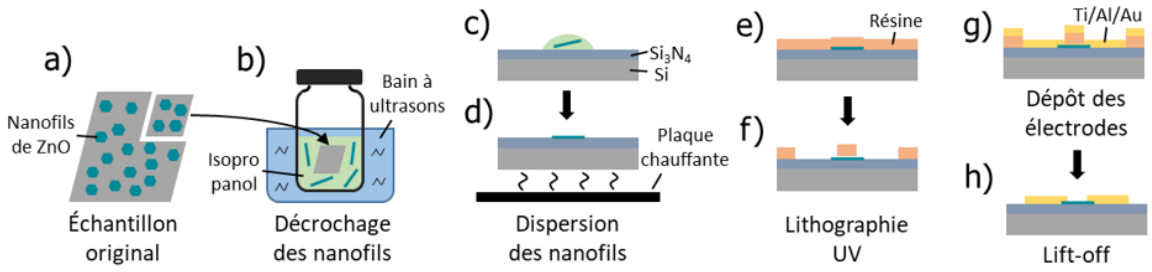

Figure 4.16 Étapes de fabrication des échantillons permettant la caractérisation électrique des nanofils de ZnO par mesure deux pointes sur nanofil unique.

Afin de déposer de manière localisée et contrôlée les électrodes autour d'un nanofil unique, il est nécessaire d'effectuer une étape de lithographie, où une résine photosensible est préalablement déposée (**Figure 4.16e,f**). Pour cela, deux protocoles expérimentaux sont possibles en fonction de la machine de lithographie utilisée, qui ont tous deux pu être mis en œuvre indifféremment au cours de cette thèse.

Dans le cas où une machine SUSS MicroTec MJB4 équipée d'une lampe UV est utilisée (λ = 365 nm, filtrée à 6 mW/cm^2, disponible dans la salle blanche de la PTA située au bâtiment 10.05), une couche de résine réversible AZ5214E est étalée par enduction centrifuge (*spin coating* en anglais) durant 60 s, avec une vitesse de 4000 rpm et une accélération de 2000 rpm/s (**Figure 4.16e**). Le solvant est ensuite évaporé par un recuit à 100 °C pendant 120 s. Afin que cette résine photosensible agisse comme une résine négative, deux étapes de lithographie sont nécessaires. Une première exposition de 6 s est d'abord effectuée au travers d'un masque approprié. Ce masque contient un motif dont la forme correspond à celle des deux électrodes que l'on souhaite déposer de part et d'autre d'un nanofil. Le motif est alors aligné avec l'échantillon de sorte qu'un nanofil soit en contact avec les deux parties de ce motif. L'échantillon est ensuite recuit à 120 °C durant 120 s. La deuxième exposition, permettant de rendre la résine négative, est ensuite effectuée sans masque (*flood exposure*) durant 33 s. La résine peut alors être développée dans un mélange [1:1] d'eau et d'AZ developer durant 30 à 60 s (**Figure 4.16f**).

Dans le cas où une machine SUSS MicroTec MJB4 équipée d'une lampe DUV est utilisée (λ = 240 nm, filtrée à 4 mW/cm^2, disponible dans la salle blanche de la PTA située au bâtiment BCAi), une couche de résine négative MAN2410 est étalée par enduction centrifuge durant 30 s, avec une vitesse de 3000 rpm et une accélération de 2000 rpm/s (**Figure 4.16e**). Le solvant est ensuite évaporé par un recuit à 90 °C pendant 150 s. Une seule étape de lithographie est ici requise, où une exposition de 8 s est effectuée au travers d'un masque approprié. Le type de masque et sa procédure d'alignement avec l'échantillon sont identiques au cas précédent. La résine peut alors être directement développée dans de l'AZ326MIF durant environ 130 s (**Figure 4.16f**).

L'échantillon est ensuite placé dans un évaporateur sous vide afin de déposer sur toute sa surface une couche métallique constituant les électrodes (**Figure 4.16g**). Pour cela, un premier dépôt d'une sous-couche d'accroche en titane de 50 nm est réalisé à une vitesse de 0,1 nm/s, qui est suivi d'un second dépôt d'une couche d'aluminium de 250 nm à une vitesse de 1 nm/s assurant un contact ohmique avec le nanofil. Enfin, un troisième dépôt d'or de 100 nm est effectué à une vitesse de 0,25 nm/s, conférant une stabilité chimique aux électrodes et limitant la résistance de contact avec les pointes de mesure. Pour finir, un *lift-off* est réalisé afin d'enlever la résine restante ainsi que le surplus de métal (**Figure 4.16h**). L'échantillon est alors placé dans de l'acétone jusqu'au retrait complet de la résine, puis rincé dans de l'isopropanol.

À l'issue de cette dernière étape, il est primordial de vérifier au MEB que les électrodes sont correctement formées et que le nanofil est bien en contact avec ces électrodes. En effet, chaque étape de fabrication, si elle est mal maîtrisée, présente une certaine variabilité

pouvant entraîner un dysfonctionnement du dispositif final. Les problèmes récurrents pouvant être rencontrés pendant la fabrication sont typiquement : i) un mauvais développement de la résine photosensible, ii) un mauvais alignement du nanofil avec les électrodes, iii) une erreur de jugement sur la nature d'un nanofil (qui peut s'avérer être une particule quelconque), ou encore iv) un mauvais *lift-off* ne permettant pas la formation complète des électrodes, ou au contraire retirant le nanofil du substrat.

La **Figure 4.17** présente des images MEB typiquement obtenues lorsque la fabrication du dispositif est réussie, c'est-à-dire lorsque les électrodes sont bien définies et le nanofil correctement aligné. On peut noter que les électrodes présentent chacune une large zone métallique d'environ 200 × 200 μm^2 permettant de placer facilement une pointe de mesure lors des caractérisations électriques (**Figure 4.17a**). Les deux électrodes sont par ailleurs séparées d'environ 4 µm au niveau du nanofil (**Figure 4.17b**). Le dispositif est alors prêt à être soumis à des caractérisations électriques.

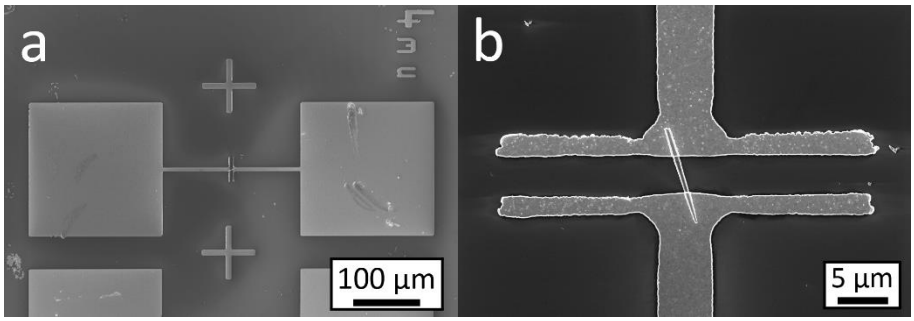

Figure 4.17 Images MEB en vue de dessus d'un dispositif typique permettant la mesure électrique d'un nanofil unique de ZnO. a) Image à faible grossissement permettant de distinguer les deux électrodes, et b) image à fort grossissement permettant de distinguer le contact du nanofil avec les électrodes.

4.5.2 Mesures de résistivité par la méthode des deux pointes

Dans le cadre de la série d'échantillons présentant des nanofils de ZnO synthétisés par CBD en présence de $Cu(NO_3)_2$, seules quatre conditions de croissances jugées représentatives ont été considérées afin de limiter le nombre de dispositifs à fabriquer. Ainsi, plusieurs dispositifs ont été réalisés à partir de nanofils de ZnO synthétisés avec des valeurs de pH_0 de 6,9 ou de 10,9, et avec des rapports $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 ou 5 %, comme résumé dans le **Tableau 4.2**.

La réalisation des dispositifs pouvant échouer pour de multiples raisons détaillées précédemment, la probabilité d'échec du procédé de fabrication est relativement élevée. Ainsi, dans le cas présent, la réalisation d'un nombre important de dispositifs a été nécessaire (*i.e.* entre 10 et 14 pour chaque condition de croissance considérée), permettant d'obtenir un nombre de dispositifs par condition de croissance où le procédé de fabrication a effectivement réussi variable entre 2 et 11.

Des caractérisations électriques ont alors pu être effectuées sur ces dispositifs par la méthode des deux pointes, afin d'en déduire la résistivité des nanofils de ZnO. Pour cela, une

station de mesure dédiée reliée à un analyseur paramétrique Keithley 4200A-SCS, a été utilisée. Pour un dispositif donné, une pointe est placée sur chacune des deux zones métalliques définies par les électrodes de part et d'autre du nanofil. L'intensité I traversant le nanofil est ensuite mesurée pour diverses valeurs de tension V appliquées entre les deux pointes, qui sont typiquement comprises entre -1 et 1 V. Dans le cas où le dispositif est fonctionnel, celui-ci décrit un comportement ohmique, et I et V suivent une dépendance linéaire, comme illustré par la mesure montrée dans la **Figure 4.18**. Une valeur de résistance $R = U/I$ du nanofil est alors directement déduite, et la résistivité du nanofil ρ est calculée suivant la formule $\rho = RS/l$, avec S la section du nanofil, et l la longueur apparente du nanofil mesurée entre les deux électrodes.

pH_0	$[Cu(NO_3)_2]$ / $[Zn(NO_3)_2]$	Dispositifs réalisés	Dispositifs réussis	Dispositifs fonctionnels	Résistivité moyenne (Ω.cm)
6,9	0 %	12	2	0	/
6,9	5 %	13	4	1	$2{,}7 \times 10^{-2}$
10,7	0 %	11	4	2	$3{,}1 \times 10^{-2}$
10,7	5 %	14	11	6	$3{,}8 \times 10^{-2} \pm 1{,}9 \times 10^{-2}$

Tableau 4.2 Nombre de dispositifs réalisés pour les quatre conditions de croissance considérées. La fabrication d'une partie seulement de ces dispositifs a effectivement réussie, parmi lesquels une partie seulement est effectivement fonctionnelle lors des mesures électriques deux pointes. La résistivité moyenne est alors extraite de ces mesures. L'incertitude associée correspond à l'écart-type de la série des valeurs de résistivité individuelles, et n'est indiquée que dans le cas où le nombre de dispositifs fonctionnels est suffisamment grand.

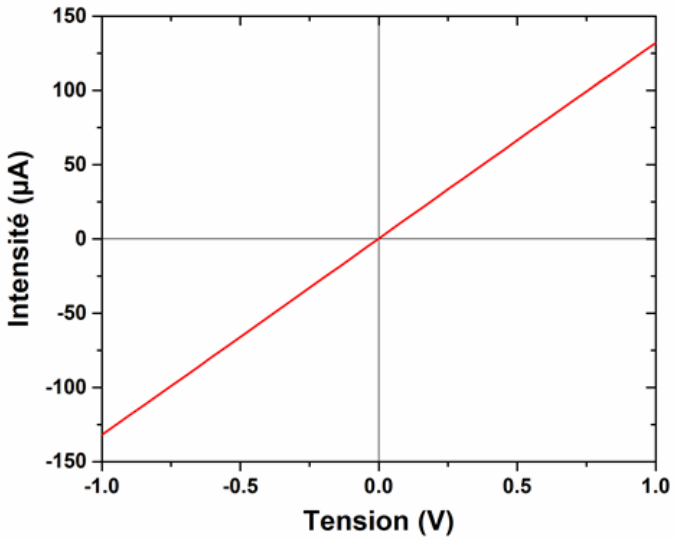

Figure 4.18 Intensité électrique I mesurée en fonction de la tension V appliquée à un nanofil de ZnO lors de sa caractérisation par la méthode des deux pointes. La linéarité observée est caractéristique du comportement ohmique obtenu par un dispositif fonctionnel, à partir de laquelle la résistivité du nanofil peut être déduite.

Parmi les 21 dispositifs mesurés au total, 9 s'avèrent être réellement fonctionnels (*i.e.* présentant un comportement ohmique clairement identifiable). Les autres dispositifs montrent un comportement complètement isolant, où aucune intensité *I* significative ne peut être mesurée. Ceci pourrait provenir d'un état de surface dégradé du nanofil présentant une couche de contaminants isolante, ou bien d'un mauvais contact entre le nanofil et les électrodes qui n'a pu être décelé par MEB. Parmi les dispositifs fonctionnels, 1 correspond à un nanofil synthétisé avec un pH_0 de 6,9 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 %, 2 correspondent à un nanofil synthétisé avec un pH_0 de 10,7 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 %, et 6 à un nanofil synthétisé avec un pH_0 de 10,7 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 %. Leurs caractérisations électriques révèlent des valeurs de résistivité moyenne de 2,7 $\times 10^{-2}$, 3,1 $\times 10^{-2}$, et 3,8 ± 1,9 $\times 10^{-2} \times 10^{-2}$ Ω.cm, respectivement. Celles-ci sont cohérentes avec les valeurs de résistivité obtenues dans la littérature pour des nanofils de ZnO synthétisés par CBD, et qui sont typiquement comprises autour de 10^{-2} – 10^{-1} Ω.cm [97,98]. Ces faibles valeurs de résistivité révèlent en outre un comportement quasi-métallique du ZnO, qui est associé à de hautes concentrations de porteurs libres se trouvant dans la gamme de 10^{18} – 10^{19} cm^{-3}. Dans le cadre de la croissance de ZnO par CBD, ce fort dopage *n* intrinsèque est principalement causé par l'incorporation massive d'hydrogène issu du bain chimique, qui à son tour est à l'origine de la création de nombreux défauts donneurs dans la maille du ZnO (*e.g.* H_{BC}, H_O, V_{Zn}-*n*H, ...) [97,98].

Par ailleurs, on peut remarquer que la valeur de résistivité moyenne est légèrement plus élevée pour les nanofils synthétisés avec un pH_0 de 10,7 et un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 5 % par rapport à ceux synthétisés au même pH_0 et avec un rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ de 0 %. Néanmoins, en raison de la forte dispersion des valeurs de résistivités mesurées, cet écart doit être relativisé et il n'est pas possible de conclure de manière ferme quant à un éventuel effet de l'incorporation du cuivre sur les propriétés électriques des nanofils de ZnO. La variabilité des résistances de contact entre les pointes de mesure et l'échantillon pourrait jouer un rôle dans la dispersion de ces mesures. Cependant, il est important de rappeler que les défauts Cu_{Zn} présentent un niveau d'énergie accepteur relativement profond situé autour de 0,7 – 1 eV au-dessus de la bande de valence [325,363]. Ainsi, il est probable que le cuivre ne soit pas naturellement actif dans le ZnO, ce qui rend la réalisation d'un recuit nécessaire. De plus, la présence potentielle de défauts donneurs Cu_i dans le cas où le cuivre est introduit en grande quantité dans les nanofils viendrait compenser l'effet des défauts accepteurs Cu_{Zn}, pouvant significativement diminuer la hausse de résistivité attendue. Enfin, les propriétés électriques des nanofils de ZnO non dopés étant largement gouvernées par l'incorporation massive de l'hydrogène, il est envisageable que l'incorporation du cuivre ait un effet significatif sur la formation des défauts liés à l'hydrogène ce qui complique encore l'interprétation.

Ainsi, l'ajout d'une étape de recuit assurant l'activation du cuivre au sein des nanofils de ZnO, ainsi qu'un ajustement plus fin de la quantité de cuivre incorporée par la variation de la quantité de $Cu(NO_3)_2$ introduite dans le bain chimique, semblent déterminants et doivent être considérés afin de maîtriser le procédé permettant l'obtention de nanofils de ZnO

hautement résistifs. Une analyse couplée à l'incorporation de l'hydrogène s'avère indispensable également.

4.6 Conclusion

En résumé, les effets de l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ lors de la croissance de nanofils de ZnO par CBD en utilisant des valeurs de pH_0 comprises entre 6,9 et 10,9 ont été étudiés en détail. Le rapport $Cu(NO_3)_2/Zn(NO_3)_2$ a été fixé à 5 % alors que la valeur du pH_0 a été ajustée à travers l'ajout d'ammoniaque. En combinant des simulations thermodynamiques avec des analyses chimiques et structurales, nous avons montré la formation simultanée de nanocristaux d'oxyde de cuivre et de nanofils de ZnO sur les couches d'amorce d'or au cours de la croissance par CBD lorsque la valeur du pH_0 est comprise entre 6,9 et 7,2, en raison de la sursaturation importante des espèces Cu. Ces nanocristaux prennent la forme soit d'une phase Cu_2O lorsque la valeur du pH_0 est de 6,9, soit de CuO lorsque la valeur du pH_0 est comprise entre 7,1 et 7,2, révélant un changement de l'état d'oxydation du cuivre de +1 à +2 lors de l'augmentation du pH_0. Aucune phase d'oxyde de cuivre n'a été détectée pour des valeurs de pH_0 comprises entre 10,1 et 10,9. De plus, les nanofils de ZnO conservent leur qualité cristalline avec aucune incorporation d'impuretés résiduelles venant des précurseurs chimiques. Les diagrammes de prédominance théoriques des espèces Zn(II) et Cu(II) montrent que le cuivre a un comportement chimique très similaire à celui du zinc lorsqu'ils sont dissouts en milieu aqueux, puisqu'ils forment tous deux majoritairement des ions X^{2+} (avec X = Cu ou Zn) lorsque le pH_0 est compris entre 6,9 et 7,2, et des ions $X(NH_3)_4^{2+}$ lorsque le pH_0 est compris entre 10,1 et 10,9.

Nous avons ensuite identifié les processus physico-chimiques induits par l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain chimique menant à l'incorporation du cuivre dans les nanofils de ZnO et leur dépendance avec la valeur du pH_0. Dans la région à bas pH_0, les ions Cu^{2+} sont en compétition avec les ions Zn^{2+} pour leur incorporation à travers les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO malgré des intéractions électrostatiques répulsives en raison de leurs structures ioniques similaires. Cependant, la quantité de cuivre incorporé dépend directement de la quantité d'ions Cu^{2+} disponible, qui est très faible à une valeur de pH_0 de 6,9 et devient significative lorsque le pH_0 est compris entre 7,1 et 7,2. Dans la région à haut pH_0, les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ sont aussi en compétition avec les ions $Zn(NH_3)_4^{2+}$ pour leur incorporation à travers les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO malgré des intéractions électrostatiques répulsives en raison de leurs structures ioniques similaires. À une valeur de pH_0 de 10,9, les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO deviennent chargées négativement créant des intéractions électrostatiques attractives avec les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$, ce qui favorise une incorporation plus importante de cuivre. Ces résultats révèlent des mécanismes distinctifs d'incorporation du cuivre en comparaison avec d'autres dopants comme l'aluminium ou le gallium, et généralise la stratégie pour doper des nanofils de ZnO par CBD au-delà de la seule considération des forces électrostatiques impliquées dans le processus d'adsorption des espèces dopantes.

Enfin, des caractérisations électriques sur nanofil unique par la méthode des deux pointes ont révélé des nanofils de ZnO hautement conducteurs avec des résistivités autour de $3 \times 10^{-}$

^{2} Ω.cm. Les faibles écarts de résistivité observés n'ont cependant pas permis de distinguer un éventuel dopage compensatoire du cuivre dans les nanofils de ZnO. La réalisation d'un recuit assurant l'activation des défauts dopants, ainsi que l'optimisation de la quantité de cuivre introduite dans les nanofils de ZnO, n'ont toutefois pas été considérés dans cette étude. Il serait nécessaire également de considérer le dopage à l'hydrogène dans cette analyse, qui est inhérent à la technique de CBD. La prise en compte de ces étapes d'optimisation supplémentaires, combinées à la stratégie d'incorporation du cuivre décrite dans ce chapitre, permettraient ainsi d'obtenir des nanofils de ZnO hautement résistifs pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques efficaces.

Chapitre 5

Intégration de réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques

Sommaire

5.1 Calcul du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil en compression ... 187

5.1.1 Contexte ... 187

5.1.2 Approche globale ... 188

5.1.3 Approche locale ... 192

5.2 Croissances localisées des nanofils de ZnO ... 196

5.2.1 État de l'art ... 196

5.2.2 Croissances localisées assistées par lithographie à faisceau d'électrons ... 197

5.2.3 Croissances localisées assistées par copolymère à blocs ... 204

5.3 Fabrication et caractérisation de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO ... 209

5.3.1 Fabrication des nanogénérateurs piézoélectriques ... 209

5.3.2 Montage d'un banc de mesure piézoélectrique ... 217

5.4 Conclusion ... 221

Ce dernier chapitre s'intéresse à l'intégration verticale des réseaux de nanofils de ZnO présentés au cours des précédentes études dans des nanogénérateurs piézoélectriques à travers le traitement de plusieurs problématiques complémentaires. Tout d'abord, une approche analytique est développée afin d'estimer la potentiel généré par un nanofil piézoélectrique en compression en fonction de ses propriétés géométriques, mécaniques et diélectriques, et semi-conductrices donnant un éclairage sur les valeurs de tension typiquement attendues pour un nanogénérateur. Ensuite, l'introduction d'une couche mince lithographiée préalablement à la formation des nanofils de ZnO est considérée dans le but d'obtenir un réseau ordonné de nanofils par croissance localisée au moyen de méthodes de lithographie avancées. La faisabilité d'une telle approche est notamment étudiée pour des croissances localisées à partir de couches d'amorce en or assistées par lithogrpahie à faisceau d'électrons ou par copolymère à blocs. Enfin, des premiers démonstrateurs de nanogénérateurs piézoélectriques sont fabriqués et caractérisés. Afin d'obtenir des dispositifs fonctionnels, une attention particulière est portée aux dépôts de la matrice polymère encapsulant les nanofils et de l'électrode supérieure. Le montage d'un banc de mesure expérimental complet est par ailleurs réalisé, permettant finalement la caractérisation des perfomances piézoélectriques des dispositifs.

5.1 Calcul du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil en compression

5.1.1 Contexte

Les propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO ont un impact majeur sur les performances des nanogénérateurs piézoélectriques, comme mis en évidence par divers calculs par la méthode des éléments finis (*cf* **Section 1.3.3** du **Chapitre 1**) [42,195–197,391]. Cependant, afin d'obtenir une compréhension précise et schématique de l'influence du dimensionnement des nanofils de ZnO sur le potentiel piézoélectrique qu'ils génèrent, il peut être intéressant de développer par une approche analytique une expression explicite du potentiel généré en fonction des différents paramètres géométriques, mécaniques, et diélectriques, et semi-conductrices liés au nanofil de ZnO.

De telles expressions ont déjà pu être proposées, d'une part par Gao et Wang dans le cas d'un nanofil déformé en flexion [392], et d'autre part par Romano *et al.* dans le cas d'un nanofil déformé en compression [197], et sont de la forme :

$$V_{max,flexion} = \left(\frac{e_{33} - 2(1+\nu)e_{15} - 2\nu e_{31}}{\varepsilon_0 + \varepsilon_{11}}\right)\frac{F_r}{\pi Y R} \tag{5.1}$$

$$V_{max,compression} = \left(\frac{e_{33} - 2\nu e_{31}}{\varepsilon_{33}}\right)\frac{F_z L}{\pi Y R^2} \tag{5.2}$$

Avec V_{max} le potentiel maximal générée par le nanofil (V), F_r et F_z les forces de flexion et de compression appliquées (N), respectivement, Y et ν le module d'Young (GPa) et le coefficient de Poisson du ZnO considérés isotropes, respectivement, R et L le rayon et la longueur du nanofil (m), respectivement, ε_0 et ε_{11} les permittivités du vide et du ZnO selon son plan basal ($C^2.N^{-1}.m^{-2}$), respectivement, et e_{33}, e_{15}, et e_{31} les constantes piézoélectriques du ZnO (C/m^2). On peut remarquer que le potentiel maximal est généré soit au niveau des surfaces latérales (facettes *m*), soit au niveau de la surface supérieure (facettes *c*) suivant si le nanofil est déformé en flexion ou en compression, respectivement. Néanmoins, ces expressions ont été obtenues par une résolution du premier ordre, considérant uniquement l'effet piézoélectrique direct. Or, une résolution prenant en compte l'effet piézoélectrique inverse de second ordre semble primordial afin de déterminer précisément le potentiel généré par le nanofil. De même, les propriétés semi-conductrices du nanofil de ZnO, à travers la présence de charges statiques ou mobiles, en volume ou en surface dans le nanofil, n'ont typiquement pas été considérées, bien que celles-ci ont un effet prépondérant dans le ZnO notamment à travers l'effet d'écrantage.

Nous proposons donc ici de répondre à ce problème dans le cas d'un nanofil en compression, correspondant au mode de sollicitation d'intérêt dans les nanogénérateurs piézoélectriques intégrés verticalement. Ceci est réalisé à travers deux méthodes de résolution complémentaires. L'une, par une approche globale, permet de déduire le potentiel

généré en tout point du nanofil, mais néglige toute déformation par effet de Poisson. L'autre, par une approche locale, permet de déduire le potentiel généré au sommet du nanofil en prenant en compte les effets de Poisson, mais néglige les charges électrostatiques en volume. Dans les deux cas, les équations de base de la piézoélectricité sont considérées. Celles-ci s'écrivent sous forme tensorielle, telles que (*cf* **Section 1.1.3** du **Chapitre 1**) :

$$T = c^E S - e^t E \tag{5.3}$$

$$D = eS + \varepsilon^S E \tag{5.4}$$

Dans ces équations, T représente le tenseur des contraintes (N/m^2), S le tenseur des déformations, D le tenseur du champ de déplacement électrique (C/m^2), E le tenseur du champ électrique (N/C), c le tenseur des rigidités (*i.e.* des constantes élastiques) (N/m^2), ε le tenseur des permittivités absolues (C^2.N^{-1}.m^{-2}), et e le tenseur des constantes piézoélectriques (C/m^2). De plus, le nanofil considéré par les deux approches possède une géométrie identique illustrée dans la **Figure 5.1**. En considérant un repère cylindrique (r,θ,z), le nanofil est défini de section circulaire de rayon R et de longueur L, et tel que son axe longitudinal c soit parfaitement aligné avec l'axe z du repère. La force F de compression est de même appliquée selon cet axe longitudinal. De plus, la base du nanofil est située en $z = 0$, et est supposée encastrée dans le substrat.

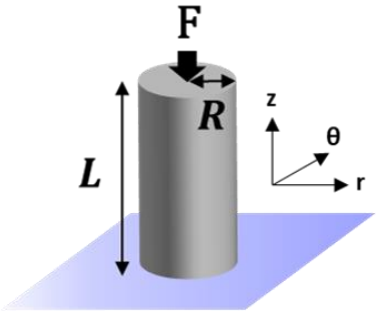

Figure 5.1 Schéma de la géométrie utilisée pour établir l'expression analytique du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil en compression.

5.1.2 Approche globale

L'approche globale a pour objectif, à partir des équations **(5.3)** et **(5.4)**, d'établir un système d'équations différentielles partielles décrivant le potentiel piézoélectrique V et le déplacement u en tout point du nanofil, et de résoudre ensuite ce système. Ce déplacement u (m) est un champ vectoriel constitué de trois composantes u_r, u_θ, et u_z, qu'il convient de ne pas confondre avec le tenseur des déformations S. Ces deux grandeurs sont en effet reliées par la relation :

$$S = \frac{1}{2}(\nabla u + (\nabla u)^t) \tag{5.5}$$

Où ∇ est l'opérateur nabla, et où l'exposant t indique que l'on considère la transposée du tenseur associé. En remarquant que le nanofil est comprimé suivant l'axe z, la symétrie du

problème impose $u_\theta = 0$. Ainsi, en adoptant la notation de Voigt, les six composantes de S s'expriment en fonction de u_r et u_z en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$S = \begin{bmatrix} {\partial u_r}/{\partial r} \\ {u_r}/{r} \\ {\partial u_z}/{\partial z} \\ 0 \\ {\partial u_r}/{\partial z} + {\partial u_z}/{\partial r} \\ 0 \end{bmatrix} \tag{5.6}$$

Par ailleurs, en négligeant la gravité, aucune force de volume ne s'applique sur le nanofil, et la condition d'équilibre dynamique se traduit par la relation :

$$\nabla . T = 0 \tag{5.7}$$

De plus, le système doit satisfaire l'équation de Gauss qui, en prenant en compte la densité de charges volumiques ρ dans le nanofil (C/m³), est de la forme :

$$\nabla . D = \rho \tag{5.8}$$

En considérant les équations **(5.3)** et **(5.4)**, et en remarquant que $E = -\nabla V$, il est possible de réécrire les équations **(5.7)** et **(5.8)** sous la forme :

$$\nabla . (cS) + \nabla . (e^t \nabla V) = 0 \tag{5.9}$$

$$\nabla . (eS) - \nabla . (\varepsilon \nabla V) = \rho \tag{5.10}$$

En considérant les tenseurs c, ε, et e propres au ZnO (*cf* **Section 1.2.3** du **Chapitre 1**) et la relation **(5.6)**, ces équations tensorielles peuvent alors être développées en trois équations différentielles partielles exprimées en fonction du potentiel V et des composantes de déplacement u_r et u_z. On obtient :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[c_{11} r \frac{\partial u_r}{\partial r} + c_{12} u_r + c_{13} r \frac{\partial u_z}{\partial z} + e_{31} r \frac{\partial V}{\partial z}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[c_{44}\left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r}\right) + e_{15}\frac{\partial V}{\partial r}\right] = 0 \tag{5.11}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[c_{44} r \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r}\right) + e_{15} r \frac{\partial V}{\partial r}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[c_{13}\left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r}\right) + c_{33}\frac{\partial u_z}{\partial z} + e_{33}\frac{\partial V}{\partial z}\right] = 0 \tag{5.12}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[e_{15} r \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r}\right) - \varepsilon_{11} r \frac{\partial V}{\partial r}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[e_{31}\left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r}\right) + e_{33}\frac{\partial u_z}{\partial z} - \varepsilon_{33}\frac{\partial V}{\partial z}\right] = \rho \tag{5.13}$$

Puisque le nanofil est soumis à une contrainte uniaxiale, il est possible de poser comme hypothèses : ${\partial u_r}/{\partial z} = {\partial u_z}/{\partial r} = 0$. Afin de résoudre ce système d'équations différentielles partielles du second ordre, il est cependant nécessaire de simplifier radicalement ces expressions. Nous proposons ainsi de réduire le problème à une dimension en négligeant les effets de Poisson, ce qui revient à poser : ${\partial u_r}/{\partial r} = {\partial V}/{\partial r} = u_r = 0$. L'équation **(5.11)** devient nulle, et les équations **(5.12)** et **(5.13)** se simplifient alors sous les formes :

$$c_{33}\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + e_{33}\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \tag{5.14}$$

$$e_{33}\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} - \varepsilon_{33}\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \rho \tag{5.15}$$

Ce système d'équations différentielles partielles peut être résolu et admet des solutions générales de la forme :

$$u_z(z) = \frac{e_{33}\rho}{2(c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2)}z^2 + a_2 z + a_1 \tag{5.16}$$

$$V(z) = \frac{-c_{33}\rho}{2(c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2)}z^2 + a_4 z + a_3 \tag{5.17}$$

Avec a_1, a_2, a_3, et a_4 des constantes à déterminer. Pour cela, il convient de poser les conditions aux limites suivantes :

$$u_z(z=0) = 0 \tag{5.18}$$

$$V(z=0) = 0 \tag{5.19}$$

$$T_3(z=L) = c_{33}\frac{\partial u_z(z=L)}{\partial z} + e_{33}\frac{\partial V(z=L)}{\partial z} = \frac{-F}{\pi R^2} \tag{5.20}$$

$$D_3(z=L) = e_{33}\frac{\partial u_z(z=L)}{\partial z} - \varepsilon_{33}\frac{\partial V(z=L)}{\partial z} = Q_s \tag{5.21}$$

L'équation **(5.18)** rend compte d'un déplacement longitudinal nul à la base du nanofil, qui est supposé encastré dans le substrat. De même, l'équation **(5.19)** pose comme référence des potentiels celui situé à la base du nanofil. Par ailleurs, l'équation **(5.20)** rend compte de la force de compression F appliquée au sommet du nanofil. Enfin, l'équation **(5.21)** traduit la présence d'une certaine charge surfacique Q_S (C/m²) au sommet du nanofil, pouvant provenir de la présence de pièges en surface. On remarque que les équations **(5.20)** et **(5.21)** peuvent être exprimées en fonction de u_z et V à travers les équations **(5.3)** et **(5.4)**.

En injectant ces conditions aux limites dans les équations **(5.16)** et **(5.17)**, on en déduit que $a_1 = a_3 = 0$, et que :

$$a_2 = \frac{-e_{33}\rho L + e_{33}Q_s - \varepsilon_{33}\frac{F}{\pi R^2}}{c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2} \tag{5.22}$$

$$a_4 = \frac{c_{33}\rho L - c_{33}Q_s - e_{33}\frac{F}{\pi R^2}}{c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2} \tag{5.23}$$

Les équations **(5.16)** et **(5.17)** se réécrivent alors sous les formes :

$$u_z(z) = \frac{1}{c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2}\left[e_{33}\rho\left(\frac{z^2}{2} - Lz\right) + e_{33}Q_s z - \varepsilon_{33}\frac{F}{\pi R^2}z\right] \tag{5.24}$$

$$V(z) = \frac{1}{c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2}\left[c_{33}\rho\left(Lz - \frac{z^2}{2}\right) - c_{33}Q_s z - e_{33}\frac{F}{\pi R^2}z\right] \tag{5.25}$$

Les valeurs maximales du déplacement longitudinal u_z et du potentiel V, générées au sommet du nanofil (en $z = L$), sont de la forme :

$$u_z(z=L) = \frac{1}{c_{33}\varepsilon_{33} + {e_{33}}^2}\left[e_{33}\rho\frac{L^2}{2} + e_{33}Q_s L - \varepsilon_{33}\frac{F}{\pi R^2}L\right] \tag{5.26}$$

$$V(z=L)=\frac{1}{c_{33}\varepsilon_{33}+{e_{33}}^2}\left[c_{33}\rho\frac{L^2}{2}-c_{33}Q_sL-e_{33}\frac{F}{\pi R^2}L\right] \tag{5.27}$$

On remarque les effets opposés des charges volumiques ρ et des charges surfaciques Q_s sur le potentiel piézoélectrique généré par le nanofil. Il est cependant délicat d'effectuer une application numérique directe des relations **(5.26)** et **(5.27)** car les termes ρ et Q_s ne sont en réalité pas indépendants, et varient en outre avec le potentiel piézoélectrique en raison de l'effet d'écrantage (*cf* **Section 1.3.3.2** du **Chapitre 1**). On peut en fait supposer que ρ et Q_s s'expriment selon les formes suivantes :

$$\rho(z,V)=q\times\left(N_D^+-n(z,V)\right) \tag{5.28}$$

$$Q_s(V)=q\times f(n(z=L,V),N_{it}) \tag{5.29}$$

Avec q la charge élémentaire égale à 1,6× 10^{-19} C, N_D^+ la concentration de défauts donneurs ionisés (m^{-3}), n la concentration d'électrons libres dans le nanofil (m^{-3}), et N_{it} la densité de pièges éventuellement présents à la surface du nanofil (m^{-2}). L'effet d'écrantage entraîne nécessairement une répartition inégale des électrons libres dans le nanofil. Cette répartition est d'autant plus inégale que le potentiel piézoélectrique est important. C'est pourquoi on a n dépendant de z et V. En conséquence, la concentration de charges à la surface du nanofil, représentée dans l'équation **(5.29)** par une certaine fonction f, est elle-même dépendante de la concentration d'électrons libres en $z = L$ et de la densité de pièges N_{it}. Ainsi, la prise en compte rigoureuse de l'effet d'écrantage dans l'expression analytique du potentiel piézoélectrique généré dans le nanofil nécessite l'intégration de ces considérations, ce qui complexifie significativement la résolution du problème.

Toutefois, en première approximation, l'effet d'écrantage peut être pris en compte en faisant l'hypothèse que la densité de charges volumiques ρ en $z = L$ est proportionnelle à la fois à la tension générée V et à la concentration d'électrons libres n dans le nanofil, tel que :

$$\rho(z=L)=-qknV \tag{5.30}$$

Avec k un paramètre libre à déterminer (V^{-1}). En intégrant cette relation dans l'équation **(5.27)**, on obtient alors une nouvelle expression de la tension générée au sommet du nanofil :

$$|V(z=L)|=\frac{c_{33}Q_sL+e_{33}\frac{F}{\pi R^2}L}{c_{33}\varepsilon_{33}+{e_{33}}^2+qknc_{33}\frac{L^2}{2}} \tag{5.31}$$

Afin de de rendre compte de l'effet de la concentration d'électrons libres sur la valeur du potentiel piézoélectrique, cette équation est appliquée numériquement pour diverses valeurs de n et pour un nanofil de 2 µm de longueur, de 100 nm de rayon, et soumis à une force de 10 nN, comme révélé par la **Figure 5.2**. Pour cela, les valeurs des différentes constantes élastiques, piézoélectriques, et diélectriques du ZnO sont reprises du **Tableau 1.7** du **Chapitre 1**. Comme attendu, une forte chute du potentiel est observée avec l'augmentation de la concentration d'électrons libres dans le nanofil, passant de 43 mV lorsque n est inférieure à 10^{12} – 10^{14} cm^{-3} à 0 mV lorsque n est supérieure à 10^{15} – 10^{17} cm^{-3}, ce qui est caractéristique de l'effet d'écrantage. Plusieurs courbes ont en outre été tracées pour

différentes valeurs du paramètre k permettant d'estimer son influence sur la valeur du potentiel. On remarque que le potentiel tend à augmenter avec la diminution de k, et que les courbes tracées pour des valeurs de k comprises entre 0,1 et 1 et pour $Q_S = 0$ sont très similaires à celles obtenues dans la littérature par calculs utilisant la méthode des éléments finis, où une forte chute de potentiel piézoélectrique est typiquement observée lorsque n atteint des valeurs de 10^{14} – 10^{16} cm^{-3} (*cf* **Figure 1.17e** du **Chapitre 1**) [171,196,198]. La détermination exacte de la valeur de k nécessiterait toutefois la confrontation de ce modèle avec des données expérimentales. Par ailleurs, en variant la valeur de Q_S, on note que la charge surfacique peut avoir un effet bénéfique ou au contraire défavorable sur la valeur de potentiel piézoélectrique suivant si les charges impliquées sont positives ou négatives, respectivement, ce qui rend compte de l'importance de l'état de surface au sommet du nanofil de ZnO.

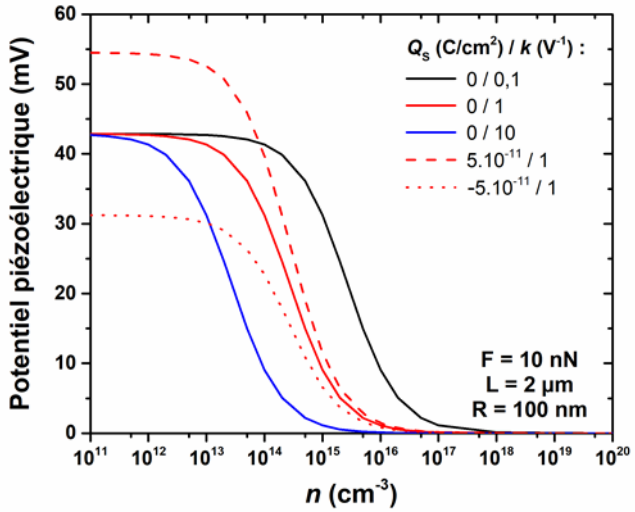

Figure 5.2 Évolution du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil de ZnO de 2 µm de longueur et de 100 nm de rayon en fonction de sa concentration en électrons libres n et pour plusieurs valeurs de k et de Q_S dans le cas où une force de 10 nN est appliquée, d'après l'équation **(5.31)**.

Ainsi, bien que l'approche globale permette la prise en compte des propriétés semi-conductrices des nanofils de ZnO sur la valeur du potentiel piézoélectrique, celle-ci fait appel à une méthode de résolution relativement complexe nécessitant des hypothèses simplificatrices fortes où les effets de Poisson sont négligés. De plus, il serait primordial d'être en mesure de développer un modèle prenant rigoureusement en compte l'effet d'écrantage, qui pour cela ne nécessiterait pas l'introduction d'un paramètre libre arbitraire.

5.1.3 Approche locale

L'approche locale a pour objectif de simplifier le problème en résolvant l'expression du potentiel généré uniquement au sommet du nanofil (*i.e.* en $z = L$), correspondant à l'endroit

où celui-ci est maximal. Pour cela, les conditions aux limites **(5.20)** et **(5.21)** de l'approche globale sont directement considérées afin de résoudre les équations **(5.3)** et **(5.4)**. On a donc :

$$T_1 = T_2 = T_4 = T_5 = T_6 = 0 \; ; T_3 = \frac{-F}{\pi R^2} \tag{5.32}$$

$$D_1 = D_2 = 0 \; ; \; D_3 = Q_s \tag{5.33}$$

En développant l'équation tensorielle **(5.3)** en $z = L$, on peut former un système de 6 équations à 9 inconnues (constituées des 6 composantes de S et des 3 composantes de E) :

$$c_{11}S_1 + c_{12}S_2 + c_{13}S_3 - e_{31}E_3 = 0 \tag{5.34}$$

$$c_{12}S_1 + c_{11}S_2 + c_{13}S_3 - e_{31}E_3 = 0 \tag{5.35}$$

$$c_{13}S_1 + c_{13}S_2 + c_{33}S_3 - e_{33}E_3 = \frac{-F}{\pi R^2} \tag{5.36}$$

$$c_{44}S_4 - e_{15}E_2 = 0 \tag{5.37}$$

$$c_{44}S_5 - e_{15}E_1 = 0 \tag{5.38}$$

$$\frac{c_{11} - c_{12}}{2} S_6 = 0 \tag{5.39}$$

En reformulant ces équations avec le module d'Young Y et le coefficient de Poisson ν suivant l'axe c du nanofil (*cf* **Section 1.2.3** du **Chapitre 1**), on en déduit :

$$S_1 = S_2 = \frac{e_{31}E_3}{c_{11} + c_{12}} + \frac{\nu}{Y}\left[\frac{F}{\pi R^2} - (e_{33} - 2\nu e_{31})E_3\right] \tag{5.40}$$

$$S_3 = \frac{(e_{33} - 2\nu e_{31})E_3 - \frac{F}{\pi R^2}}{Y} \tag{5.41}$$

$$S_4 = \frac{e_{15}}{c_{44}}E_2 \; ; \; S_5 = \frac{e_{15}}{c_{44}}E_1 \; ; \; S_6 = 0 \tag{5.42}$$

Par ailleurs, en développant l'équation tensorielle **(5.4)** en $z = L$, on peut former un nouveau système de 3 équations :

$$e_{15}S_5 + \varepsilon_{11}E_1 = 0 \tag{5.43}$$

$$e_{15}S_4 + \varepsilon_{11}E_2 = 0 \tag{5.44}$$

$$e_{31}S_1 + e_{31}S_2 + e_{33}S_3 + \varepsilon_{33}E_3 = Q_S \tag{5.45}$$

En injectant les relations **(5.40)**, **(5.41)**, et **(5.42)** dans ces équations, on en déduit :

$$E_1 = E_2 = S_4 = S_5 = S_6 = 0 \tag{5.46}$$

$$E_3 = \frac{(e_{33} - 2\nu e_{31})\frac{F}{\pi R^2} + YQ_S}{Y\left(\varepsilon_{33} + \frac{2e_{31}^2}{c_{11} + c_{12}}\right) + (e_{33} - 2\nu e_{31})^2} \tag{5.47}$$

En faisant l'hypothèse que le potentiel généré varie linéairement le long du nanofil, tel que $E_3 = -L(V(z = L) - V(z = 0))$, on en déduit l'expression du potentiel généré au sommet du nanofil :

$$|V(z=L)| = \frac{-(e_{33}-2\nu e_{31})\dfrac{F}{\pi R^2} + YQ_S}{Y\left(\varepsilon_{33} + \dfrac{2e_{31}^2}{c_{11}+c_{12}}\right) + (e_{33}-2\nu e_{31})^2} L \qquad (5.48)$$

On remarque qu'en raison de la nature locale de la méthode de résolution, la concentration de charges volumique ρ n'apparaît pas dans l'équation **(5.48)** et a donc été négligée ici.

Afin de donner un éclairage sur la pertinence des approches globales et locales, ainsi que sur celle développée par Romano *et al.* [197], les équations **(5.2)**, **(5.27)**, et **(5.48)** ont été comparées à une simulation numérique réalisée par le logiciel COMSOL dans le cas d'un nanofil de ZnO de longueur variable, de 100 nm de rayon, et soumis à une force de 10 nN, comme révélé par la **Figure 5.3**. De manière similaire à précédemment, les valeurs des différentes constantes du ZnO sont reprises du **Tableau 1.7** du **Chapitre 1**, tandis que les charges volumiques et surfaciques sont négligées ($\rho = Q_S = 0$). On peut remarquer que dans ces conditions, toutes les approches indiquent que le potentiel piézoélectrique généré est proportionnel à la longueur du nanofil et inversement proportionnel à sa section, ce qui est cohérent avec les rapports de formes élevés privilégiés expérimentalement.

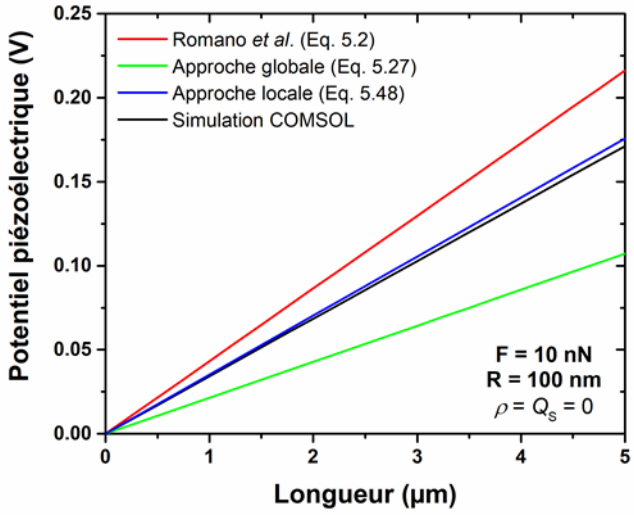

Figure 5.3 Évolution du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil de ZnO de 100 nm de rayon en fonction de sa longueur dans le cas où une force de 10 nN est appliquée, d'après l'équation **(5.2)** établie par Romano *et al.* [197], l'équation **(5.27)** établie par l'approche globale, l'équation **(5.48)** établie par l'approche locale, et par une simulation numérique réalisée par le logiciel COMSOL.

On observe sur la **Figure 5.3** un très bon accord entre les résultats obtenus par l'approche locale et la simulation COMSOL, puisqu'ils présentent un écart relatif de seulement 2,6 %. Selon ceux-ci, un nanofil de ZnO de 2 µm de longueur et de 200 nm de diamètre, correspondant à des dimensions typiquement rencontrées pour des nanofils synthétisés à partir de couches d'amorce en or, génère un potentiel piézoélectrique d'environ 70 mV. Ce potentiel est cependant probablement surestimé en raison de l'effet d'écrantage non considéré ici. La très bonne précision obtenue par l'approche locale est expliquée par le fait

qu'elle prend en compte à la fois les effets de Poisson (déformation transverse) et les effets piézoélectriques de second ordre (déformation par effet piézoélectrique inverse). En effet, on peut remarquer que dans l'approche de Romano *et al.*, où les effets piézoélectriques du second ordre sont négligés [197], le potentiel piézoélectrique est significativement surestimé d'environ 26 %, ce qui rend compte de l'influence négative de l'effet piézoélectrique inverse sur la valeur du potentiel. À l'inverse, on peut remarquer que dans l'approche globale, où les effets de Poisson sont négligés, le potentiel piézoélectrique est significativement sous-estimé d'environ 37 %, ce qui rend compte de l'influence positive de la déformation transverse sur la valeur du potentiel.

Ainsi, une description précise du potentiel piézoélectrique généré par un nanofil de ZnO en compression, prenant en compte les effets piézoélectriques du second ordre, a été obtenue par deux approches complémentaires. Bien que l'approche locale permette de calculer avec une bonne précision le potentiel généré par le nanofil, elle échoue à prendre en compte les charges électrostatiques de volume. L'approche globale permet quant à elle la prise en compte de ces charges, ce qui donne lieu à l'estimation de l'impact de l'effet d'écrantage par la migration des charges libres sur le potentiel piézoélectrique. Cependant, la méthode de résolution plus complexe nécessite dans ce cas de négliger les effets de Poisson ainsi que d'introduire un paramètre libre arbitraire afin de simplifier le problème.

5.2 Croissances localisées des nanofils de ZnO

L'intégration verticale de réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques nécessite généralement l'utilisation d'une matrice polymère souple afin d'assurer la robustesse du dispositif final (*cf* **Section 1.3.2.3** du **Chapitre 1**). D'autre part, on remarque qu'un tel polymère peut également être utilisé en tant que résine afin de réaliser une croissance localisée des nanofils assistée par lithographie, où la morphologie des nanofils est contrôlée par la position et la taille des motifs lithographiés dans cette résine (*cf* **Section 1.4.2.2** du **Chapitre 1**). Ainsi, il semble judicieux de déposer une partie de cette matrice polymère préalablement à la croissance des nanofils, afin qu'elle puisse également jouer le rôle de résine pour la croissance localisée des nanofils. En suivant cette approche, nous présentons dans cette section les divers essais expérimentaux de croissance localisée des nanofils de ZnO assistée par des techniques de lithographie avancées telles que la lithographie à faisceau d'électrons et la lithographie par copolymère à blocs, à la fois depuis des couches d'amorce en ZnO et en or.

5.2.1 État de l'art

Un état de l'art général sur la croissance localisée de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique (CBD) est discuté dans la **Section 1.4.2.2** du **Chapitre 1**. On distingue typiquement la croissance sélective (plusieurs nanofils par motif) de la croissance sélective de surface (un seul nanofil par motif). Le second cas semble plus intéressant puisqu'il permet en principe à la fois le contrôle de la position et du diamètre de chaque nanofil de ZnO.

Peu de travaux font état de croissances localisées de nanofils depuis une couche d'amorce en or [167,393,394]. On note toutefois les résultats prometteurs obtenus par Cui *et al*. et Weintraub *et al*. dans le cadre d'une synthèse réalisée par dépôt électrochimique, où une tension électrique est appliquée au bain chimique, comme révélé par la **Figure 5.4** [393,394]. Dans les deux cas, la croissance localisée a été réalisée par le dépôt d'une couche de PMMA de 180 et 75 nm d'épaisseur, respectivement, où les motifs ont été formés par lithographie à faisceau d'électrons. Cette technique présente l'avantage de permettre la formation de motifs de tailles variées avec une très bonne précision (< 10 nm). Ainsi, plusieurs réseaux de trous de diamètres variables ont été réalisés. Pour des diamètres de trous supérieurs à 200 nm, plusieurs nanofils nucléent typiquement dans chaque motif (**Figure 5.4a**), ce qui est caractéristique d'une croissance sélective. De manière intéressante, la possibilité de réaliser une croissance sélective de surface a été montrée pour des diamètres de trous inférieurs à 200 nm (**Figure 5.4b,c**), où des réseaux ordonnés de nanofils ont été obtenus. Cependant, à notre connaissance, la démonstration d'une telle croissance sélective de surface depuis une couche d'amorce en or n'a pas été montrée lors d'une synthèse par CBD.

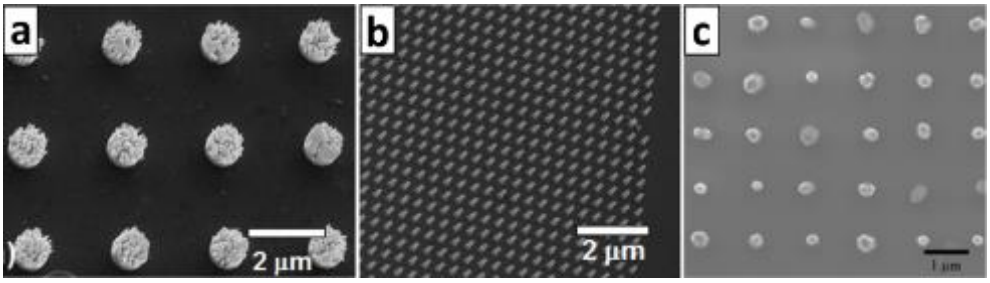

Figure 5.4 Images MEB en vue de dessus de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt électrochimique par croissance localisée assistée par lithographie à faisceau d'électrons depuis une couche d'amorce en or. En fonction de la taille du motif, il est possible d'obtenir soit (a) une croissance sélective (diamètre des trous : 1 µm), soit (b,c) une croissance sélective de surface (diamètre des trous : (b) 100 nm, (c) 200 nm). D'après (a,b) Cui *et al.* [393], et (c) Weintraub *et al.* [394].

En raison de ces résultats prometteurs, nous proposons donc dans un premier temps l'utilisation de la lithographie à faisceau d'électrons pour la réalisation de croissances localisées des nanofils de ZnO synthétisés par CBD. Cette technique étant néanmoins relativement coûteuse et non adaptée à de grandes surfaces, nous proposons dans un second temps l'utilisation de la lithographie par copolymère à blocs permettant d'obtenir un réseau régulier de trous de petites tailles (< 100 nm) sur de grandes surfaces.

5.2.2 Croissances localisées assistées par lithographie à faisceau d'électrons

Bien que la croissance sélective de surface de nanofils de ZnO par CBD a pu être démontrée depuis un monocristal de ZnO [256,295,300,301] ou une couche d'amorce en ZnO [256,293,294,299], nous choisissons tout d'abord de réaliser des premiers essais de croissances localisées assistées par lithographie à faisceau d'électrons depuis ces types de substrats afin de valider le mode opératoire mis en place. La possibilité d'effectuer ces croissances localisées à partir de couches d'amorce en or est ensuite expérimentée et discutée.

5.2.2.1 Mode opératoire

Le mode opératoire comprend typiquement 4 étapes présentées dans la **Figure 5.5**. Tout d'abord, comme évoqué précédemment, trois types d'échantillons sont envisagés pour réaliser ces croissances localisées (**Figure 5.5a**). Ainsi, l'échantillon initial peut être constitué soit i) d'un monocristal de ZnO, ii) d'une couche d'amorce polycristalline en ZnO déposée sur un substrat en silicium (100), ou iii) d'une couche d'amorce polycristalline en or déposée sur un substrat en silicium (100) par l'intermédiaire d'une sous-couche d'accroche en titane. Les conditions de préparation de ces échantillons initiaux seront détaillées ultérieurement. Une couche de résine électrosensible d'environ 50 nm d'épaisseur constituée de polyméthacrylate de méthyle ($(C_5H_8O_2)_n$, PMMA) 2 % 950 K dilué dans de l'anisole est

ensuite déposée par enduction centrifuge (**Figure 5.5b**). Le solvant est ensuite évaporé par un recuit de 2 min à 180 °C. La lithographie à faisceau d'électrons est réalisée à l'aide d'un système JEOL6300FS au sein des salles blanches de la PTA, permettant la création de motifs sous forme de trous circulaires dans la résine (**Figure 5.5c**). La position et la taille de ces trous est préalablement définie par l'élaboration d'un « masque » informatisé contenant le tracé et la disposition de tous les motifs souhaités dans la résine. Ceci peut être par exemple réalisé à l'aide du logiciel KLayout. De cette manière, plusieurs réseaux de motifs de densités et de tailles variées allant de 20 nm à 5 µm, et de formes circulaires ou carrées, sont typiquement lithographiés sur un même échantillon. Après exposition de la résine au faisceau d'électrons, celle-ci est ensuite développée dans une solution contenant un mélange de méthylisobutylcétone (MIBK) et d'isopropanol afin de retirer les zones exposées. Enfin, la croissance localisée des nanofils de ZnO est effectuée par CBD selon le protocole détaillé dans la **Section 1.4.1** du **Chapitre 1** (**Figure 5.5d**), où l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse contenant du $Zn(NO_3)_2$ et du HMTA en quantités équimolaires chauffée entre 75 et 90 °C.

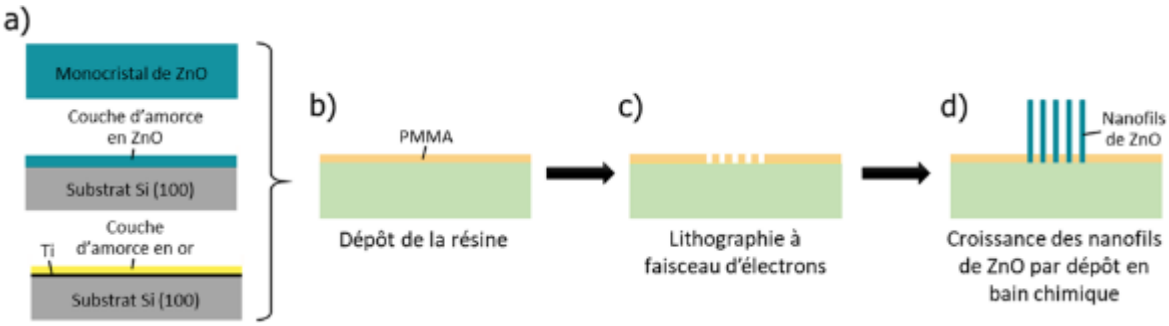

Figure 5.5 Étapes permettant l'obtention de réseaux ordonnés de nanofils de ZnO par croissance localisée assistée par lithographie à faisceau d'électrons, à partir d'un monocristal de ZnO, d'une couche d'amorce en ZnO, ou en or.

5.2.2.2 Depuis un monocristal ou une couche d'amorce en ZnO

Le ZnO, sous forme de monocristal ou de couche polycristalline, représente un substrat de choix pour la croissance de nanofils de ZnO en raison de structures cristallines identiques permettant la nucléation par homoépitaxie (*cf* **Section 2.1.1** du **Chapitre 2**). Les monocristaux de ZnO présentent en outre une très haute qualité cristalline. C'est pourquoi des premiers essais sont menés sur ce type de substrat afin de valider le mode opératoire précédemment décrit.

Pour cela, un monocristal de ZnO fourni par CrysTec de polarité Zn et d'une taille de 1 × 1 cm^2 est utilisé. Afin d'améliorer la qualité de sa surface de nucléation, un recuit sous atmosphère O_2 de 850 °C est réalisé pendant 2 h préalablement au dépôt de la résine électrosensible. Par ailleurs, les couches d'amorces polycristallines en ZnO sont formées sur des substrats en silicium d'environ 2 × 2 cm^2 selon deux procédés distincts. Une première couche d'amorce est formée selon le procédé sol-gel décrit dans la **Section 3.1.3.1** du

Chapitre 3, où le substrat est trempé dans une solution d'éthanol absolu contenant 375 mM d'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, Sigma-Aldrich) et de monoéthanolamine (MEA, C_2H_7NO, Sigma-Aldrich), puis est recuit 10 min à 300 °C et 1 h à 500 °C. Une seconde couche d'amorce est formée par dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) dans un bâti MC200 d'Annealsys en utilisant le diéthyl zinc et le dioxygène comme précurseurs de zinc et d'oxygène, respectivement [395]. Après l'étape de lithographie à faisceau d'électrons, la croissance localisée des nanofils de ZnO est réalisée sur chaque échantillon en les immergeant durant 2 h (monocristal) ou 3 h (couche polycristalline) dans un bain chimique chauffé à 90 °C contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA. Enfin, l'observation des différents réseaux de nanofils est effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), dans un MEB Zeiss Ultra+ situé à la PTA. Les images obtenues pour des réseaux de trous de 10 et 150 nm de diamètres et pour différents espacements sont présentées dans la **Figure 5.6**.

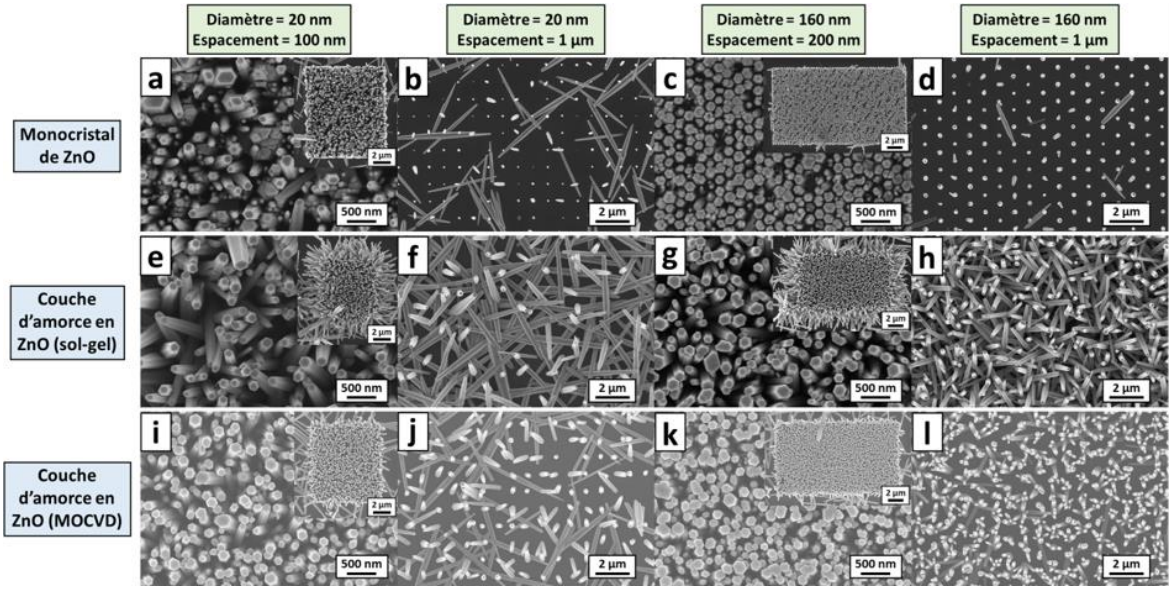

Figure 5.6 Images MEB en vue de dessus de nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée assistée par lithographie à faisceau d'électrons, depuis (a-d) un monocristal de ZnO, (e-h) une couche d'amorce polycristalline de ZnO élaborée par procédé sol-gel, et (i-l) une couche d'amorce polycristalline de ZnO élaborée par MOCVD. Le dépôt en bain chimique est réalisé à 90 °C avec une concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 30 mM. Les diamètres et espacements des motifs circulaires lithographiés dans la résine sont respectivement de (a,e,i) 20 et 100 nm, (b,f,j) 20 nm et 1 µm, (c,g,k) 160 et 200 nm, et (d,h,l) 160 nm et 1 µm. Les inserts montrent des images MEB de l'ensemble du réseau de nanofils correspondant.

Les croissances localisées obtenues à partir du monocristal de ZnO (**Figure 5.6a-d**) montrent la possibilité de former des nanofils de ZnO à partir de trous de très petites tailles de 20 nm de diamètre, bien que ceux-ci soient relativement désorientés (**Figure 5.6a,b**). Des trous plus grands de 160 nm de diamètre permettent quant à eux l'obtention de réseaux de nanofils présentant une très bonne verticalité et une très bonne uniformité, que ce soit pour des réseaux de trous denses (**Figure 5.6c**) ou plus clairsemés (**Figure 5.6d**), ce qui valide

clairement le mode opératoire utilisé pour ce type de substrat. Les nanofils obtenus à partir de croissances localisées depuis des couches d'amorce polycristallines en ZnO ne montrent pas les mêmes caractéristiques suivant si la couche est réalisée par procédé sol-gel (**Figure 5.6e-h**), ou par MOCVD (**Figure 5.6i-l**). On remarque en effet que, bien que les nanofils nucléent globalement en grand nombre, ceux-ci présentent une verticalité relativement mauvaise dans le cas d'une couche d'amorce réalisée par procédé sol-gel, que ce soit pour des trous de 20 ou de 160 nm. Cette verticalité est significativement améliorée pour une couche d'amorce réalisée par MOCVD, où un réseau relativement ordonné de nanofils peut être par exemple obtenu pour des trous de 20 nm de diamètre et espacés de 1 µm. Ceci provient typiquement de la meilleure qualité cristalline et de la meilleure texturation suivant l'axe *c* du ZnO des grains composant les couches d'amorce lorsqu'elles sont élaborées par MOCVD. Enfin, on peut noter que, indépendamment du type de substrat utilisé, les diamètres des nanofils de ZnO, variant autour de 50 – 150 nm, ne suivent pas le diamètre des trous dans lequel ils nucléent lorsque celui-ci est égal à 20 nm. Un contrôle du diamètre des nanofils est toutefois atteint pour des trous suffisamment grands de 160 nm, où l'on peut observer des réseaux de nanofils de diamètres relativement uniformes proches de 160 nm.

Ainsi, la possibilité d'effectuer une croissance sélective de surface des nanofils de ZnO par lithographie à faisceau d'électrons est démontrée par le présent mode opératoire mis en place, bien que la verticalité et la taille des nanofils puisse varier considérablement en fonction du substrat utilisé et de la taille des motifs lithographiés.

5.2.2.3 Depuis une couche d'amorce en or

Les couches d'amorce en or ont été préparées à partir de substrats en silicium (100) immergés dans une solution tampon de type BOE d'acide fluorhydrique (HF) puis rincés à l'eau déminéralisée, permettant le retrait de la couche native d'oxyde de silicium. Ces substrats ont ensuite été placés dans un évaporateur sous vide (< 10^{-6} Torr) à température ambiante où, dans un premier temps, une couche d'adhésion en titane de 10 nm a été déposée à une vitesse de 0,1 $nm.s^{-1}$. Afin de former la couche d'amorce en or, un second dépôt d'or a ensuite été effectué à une vitesse de 0,25 $nm.s^{-1}$. Dans ces conditions, la couche d'amorce en or formée est typiquement polycristalline, dont les grains sont fortement texturés dans la direction <111>, comme montré dans la **Section 2.1.2** du **Chapitre 2**. Après l'étape de lithographie à faisceau d'électrons, la croissance localisée des nanofils de ZnO est réalisée par CBD selon diverses conditions expérimentales, afin d'identifier les conditions optimales pour la nucléation des nanofils depuis les motifs formés sur la couche d'amorce en or. Enfin, l'observation des différents réseaux de nanofils est effectuée sur un MEB à effet de champ FEI Quanta 250.

Tout d'abord, une première croissance localisée est effectuée à partir d'une couche d'amorce en or de 5 nm d'épaisseur, dans un bain chauffé à 90 °C durant 5 h et contenant 30 mM de $Zn(NO_3)_2$ et d'HMTA en concentrations équimolaires. Le réseau de nanofils de ZnO obtenu à partir de trous de 60 nm de diamètre espacés de 200 nm est révélé dans la **Figure**

5.7a. On peut clairement remarquer que les nanofils de ZnO sont uniquement formés sur la zone rectangulaire de 17 × 20 µm^2 correspondant au domaine lithographié, ce qui démontre la faisabilité de la croissance sélective de surface par CBD des nanofils de ZnO sur des couches d'amorce en or. Les nanofils plus gros visibles sur les bords de l'image MEB correspondent à des nanofils de ZnO formés de manière homogène redéposés depuis la solution. Les nanofils présentent un diamètre moyen de 280 nm et une densité surfacique apparente de 3,8 nanofils/µm^2, indiquant une bonne sélectivité de la surface de nucléation mais aucun contrôle réel sur leur diamètre. On peut noter que ce diamètre est même supérieur à celui obtenu dans des conditions similaires par croissance spontanée (*i.e.* environ 150 nm, *cf* **Section 2.1.3** du **Chapitre 2**), ce qui peut être attribué au temps de croissance plus élevé. Par ailleurs, les angles d'inclinaison de 100 nanofils de ZnO ont été mesurés depuis cette image MEB et comparés à la figure de pôle par rayons X de la **Figure 2.6** du **Chapitre 2** collectée sur des nanofils synthétisés dans des conditions similaires par croissance spontanée sur une couche d'amorce en or de 5 nm d'épaisseur, comme présenté dans la **Figure 5.7b**. De manière intéressante, la distribution des angles d'inclinaison moyens des nanofils de ZnO synthétisés par croissance spontanée ou localisée montre la même tendance. Ceci révèle que la lithographie par faisceau d'électrons n'affecte par les mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO et que les deux populations primaire, présentant un bon alignement vertical, et secondaire, fortement désorientée, sont toujours formées (*cf* **Section 2.1** du **Chapitre 2**). Ainsi, bien que la croissance localisée des nanofils de ZnO permet un contrôle efficace de leur position, il reste nécessaire d'optimiser leur verticalité et leur taille selon les mêmes approches que celles développées dans le **Chapitre 2** dans le cadre d'une croissance spontanée.

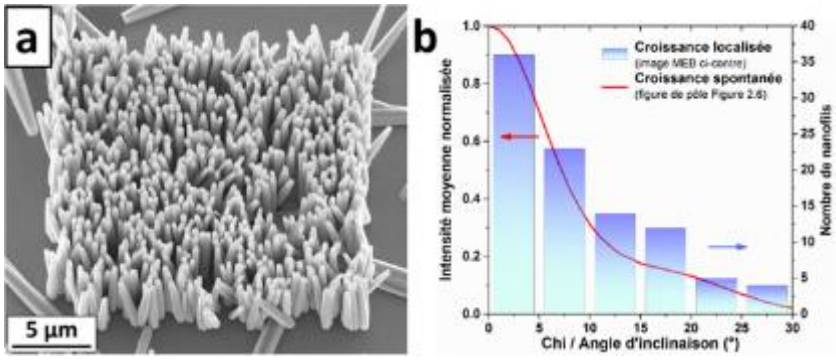

Figure 5.7 (a) Image MEB en vue inclinée de nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée assistée par lithographie à faisceau d'électrons depuis une couche d'amorce en or de 5 nm d'épaisseur. Le dépôt en bain chimique est réalisé durant 5 h à 90 °C, avec une concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 30 mM. Le diamètre et l'espacement des trous lithographiés dans la résine sont de 60 nm et 200 nm, respectivement. (b) Intensité moyenne normalisée de la figure de pôle par rayons X collectée autour du pic de diffraction (0002) des nanofils de ZnO après leur croissance spontanée depuis couche d'amorce en or de 5 nm d'épaisseur en fonction de l'angle d'inclinaison, d'après la **Figure 2.6** du **Chapitre 2** (courbe rouge). Quantité de nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée visibles dans l'image MEB en (a) en fonction de leur angle d'inclinaison (histogramme bleu).

Dans ce contexte, d'autres croissances localisées ont été réalisées en variant les propriétés du bain chimique. En particulier, une série d'échantillons comprenant des nanofils de ZnO synthétisés depuis une couche d'amorce en or de 50 nm d'épaisseur dans un bain chimique chauffé à 75 °C durant 16 h, et contenant des concentrations de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA allant de 1 à 10 mM, a été réalisée. Le choix de la température du bain et des concentrations en précurseurs relativement basses est ici motivé par les résultats intéressants obtenus par certains auteurs pour des conditions de croissance similaire, où le rapport de forme des nanofils est notamment maximisé [243,244,297]. Les réseaux de nanofils de ZnO obtenus pour des concentrations en précurseurs de 1, 2, 3, 5, et 10 mM, et pour des tailles de motifs allant de 150 nm à 3 µm sont présentés dans la **Figure 5.8**.

Les croissances localisées réalisées au travers de motifs circulaires de 160 nm de diamètre espacés de 200 nm donnent typiquement lieu à un réseau de nanofils très dense, comme déjà observé dans la **Figure 5.6c,g,k**. Dans le cas d'une croissance depuis une couche d'amorce en or, on distingue une forte variation de la morphologie du réseau de nanofils de ZnO avec la concentration en précurseurs, comme révélé par la **Figure 5.8a-e**. Pour une très faible concentration de 1 mM, on observe une formation des nanofils principalement sur les bords de la zone rectangulaire définissant la zone lithographiée (**Figure 5.8a**). Ceci peut être expliqué par le fait que, pour une telle concentration, une zone de déplétion apparaît rapidement autour de la zone de croissance, et les réactifs alors apportés par diffusion sont directement consommés au niveau des premiers sites de nucléation accessibles situés au niveau des bords qui présentent par ailleurs une barrière d'énergie certainement plus basse. Une situation similaire est observée pour une concentration de 2 mM, bien que les nanofils semblent globalement plus longs et très désorientés (**Figure 5.8b**). Lorsque la concentration en précurseurs est augmentée jusqu'à 3 ou 5 mM, un réseau beaucoup plus dense et homogène de nanofils de ZnO se forme sur la zone lithographiée (**Figure 5.8c,d**). On peut noter que la verticalité du réseau de nanofils est particulièrement bonne pour une concentration en précurseurs de 5 mM, bien que ces nanofils semblent présenter un diamètre plus important que pour une concentration de 3 mM. Curieusement, très peu de nanofils sont formés lorsque la concentration en précurseurs atteint 10 mM, qui présentent en outre une très forte désorientation (**Figure 5.8e**). Cette chute de densité est en contradiction avec l'augmentation du nombre de nanofils observée dans cette gamme de concentrations lors d'une croissance spontanée (*cf* **Section 2.2.3** du **Chapitre 2**).

La présence d'un optimum de concentration en précurseurs de 5 mM est par ailleurs confirmée lors de la croissance localisée de nanofils au travers de motifs carrés de 0,5 µm de côtés et espacés de 1,5 µm (**Figure 5.8f-j**). De manière similaire, très peu de nanofils sont observés pour des faibles concentrations de 1 ou 2 mM, et sont en outre fortement désorientés (**Figure 5.8f,g**). Un nombre significativement plus important de nanofils apparaît pour une concentration en précurseurs de 3 mM, bien que ceux-ci restent relativement désordonnés (**Figure 5.8h**). En revanche, un réseau de nanofils présentant une très bonne uniformité morphologique et une très bonne verticalité est observé pour une concentration de 5 mM (**Figure 5.8i**). En raison de la taille plus importante des motifs, on

remarque toutefois la présence de plusieurs nanofils (≈ 5 – 10) par motif. Enfin, quasiment aucun nanofil n'est formé pour une concentration en précurseurs de 10 mM (**Figure 5.8j**).

En augmentant encore la taille des motifs carrés à 1,2 µm de côtés, il est possible d'observer une amélioration globale de l'uniformité et de la verticalité des réseaux de nanofils indépendamment de la concentration en précurseurs (**Figure 5.8k-o**), et l'on dénombre ainsi typiquement autour de 20 – 30 nanofils de ZnO par motif. On peut toutefois remarquer quelques motifs ne présentant aucun nanofil pour des concentrations de 1 et 10 mM. Cette amélioration est encore renforcée lorsque la taille des motifs est augmentée à 3 µm de côtés (**Figure 5.8q-u**), puisque tous les motifs présentent désormais des nanofils. On en dénombre alors typiquement autour de 100 - 200 par motif. Bien que ce type de réseau, présentant une croissance sélective des nanofils de ZnO, n'est pas idéal dans le cadre de son intégration dans un nanogénérateur piézoélectrique, où une croissance sélective de surface des nanofils est privilégiée, il peut être avantageusement mis à profit en formant par exemple différents pixels d'un capteur de pression haute résolution.

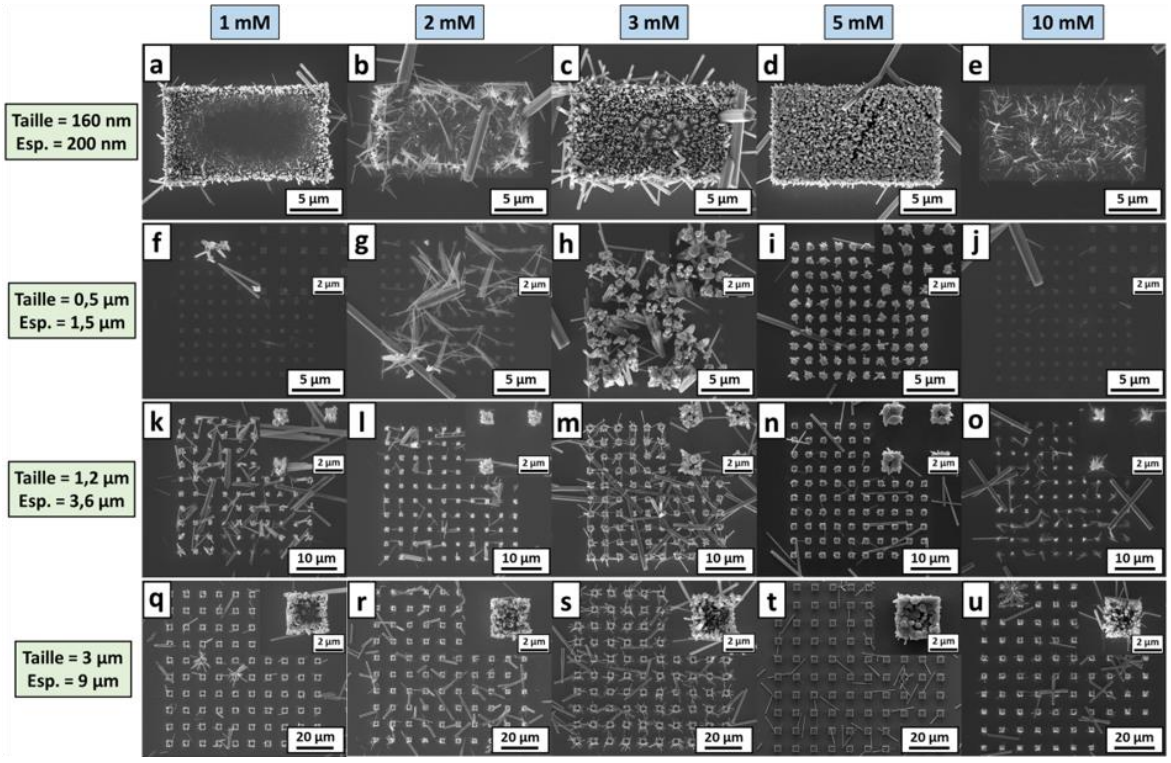

Figure 5.8 Images MEB en vue de dessus de nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée assistée par lithographie à faisceau d'électrons depuis une couche d'amorce en or de 50 nm d'épaisseur. Le dépôt en bain chimique est réalisé durant 16 h à 75 °C, avec une concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de (a,f,k,q) 1 mM, (b,g,l,r) 2 mM, (c,h,m,s) 3 mM, (d,i,n,t) 5 mM, et (e,j,o,u) 10 mM. Les tailles et les espacements des motifs circulaires ou carrés lithographiés dans la résine sont respectivement de (a-e) 160 et 200 nm, (f-j) 0,5 et 1,5 µm, (k-o) 1,2 et 3,6 µm, et (q-u) 3 et 9 µm. Les inserts montrent des images MEB à plus fort grossissement des réseaux de nanofils correspondants.

Ainsi, bien que la croissance sélective de surface des nanofils de ZnO puisse être réalisée dans des conditions de synthèse standard (30 mM de précurseurs, chauffé à 90 °C) à partir d'un monocristal ou d'une couche d'amorce polycristalline de ZnO, il est nécessaire d'adapter précisément les propriétés du bain chimique pour être en mesure d'obtenir des résultats similaires depuis une couche d'amorce en or. En particulier, des résultats prometteurs sont obtenus pour un bain chimique chauffé à 75 °C contenant 5 mM de précurseurs, où des réseaux ordonnés de nanofils sont obtenus par croissance sélective. Cependant, des optimisations supplémentaires restent nécessaires pour être en mesure d'élaborer des nanofils de ZnO par croissance sélective de surface depuis ce type de couche d'amorce.

5.2.3 Croissances localisées assistées par copolymère à blocs

Comme évoqué précédemment, la lithographie à faisceau d'électrons est relativement coûteuse et non adaptée à la croissance de nanofils sur de grandes surfaces. Nous proposons donc dans cette section l'utilisation de la lithographie par copolymère à blocs puisqu'elle permet l'obtention rapide d'un réseau régulier de motifs circulaires de petites tailles (30 – 80 nm) sur de grandes surfaces.

5.2.3.1 Mode opératoire

Le mode opératoire comprend typiquement 4 étapes présentées dans la **Figure 5.9**. Tout d'abord, de manière analogue aux croissances localisées assistées par lithographie à faisceau d'électrons, trois types d'échantillons sont envisagés pour réaliser ces croissances localisées (**Figure 5.9a**). Ainsi, l'échantillon initial peut être constitué soit i) d'un monocristal de ZnO, ii) d'une couche d'amorce polycristalline en ZnO déposée sur un substrat en silicium (100), ou iii) d'une couche d'amorce polycristalline en or déposée sur un substrat en silicium (100) par l'intermédiaire d'une sous-couche d'accroche en titane. Afin de former une couche comprenant un réseau régulier de motifs circulaires sur les échantillons, un copolymère à blocs de type polystyrène-*bloc*-polyméthacrylate de méthyle (PS-*b*-PMMA, $(C_5H_8O_2)_m$-*b*-$(C_8H_8)_n$, Arkema) est utilisé. Celui-ci présente typiquement une fraction volumique PMMA/PS de 30/70 avec des masses molaires moyennes M_n de 18,5 et 38,6 kg/mol, respectivement. Le PS-*b*-PMMA est dilué dans un solvant de propylène glycol monométhyle éther acétate (PGMEA), puis déposé par enduction centrifuge sur les échantillons et recuit afin de former une couche d'environ 35 – 45 nm d'épaisseur (**Figure 5.9b**). Afin que le copolymère à blocs s'arrange spontanément sous forme de cylindres perpendiculaires au substrat, une couche neutre de 5 à 8 nm d'épaisseur est éventuellement déposée préalablement à la couche de PS-*b*-PMMA, qui est constituée de chaînes de copolymère arrangées aléatoirement (PS-*r*-PMMA). On peut noter que cette couche neutre n'est pas requise dans le cas où une couche d'amorce en or est utilisée. Les motifs circulaires sont ensuite formés par le retrait sélectif du PMMA (**Figure 5.9c**). Ceci est typiquement réalisé en immergeant l'échantillon dans de l'isopropanol après une exposition à une radiation de

type ultraviolet. Une gravure par un plasma O_2 est en outre réalisé pour s'assurer que les motifs donnent effectivement accès à la surface de nucléation des nanofils. Enfin, la croissance localisée des nanofils de ZnO est effectuée par CBD selon le protocole détaillé dans la **Section 1.4.1** du **Chapitre 1** (**Figure 5.9d**), où l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse contenant du $Zn(NO_3)_2$ et du HMTA en quantités équimolaires et chauffée entre 75 et 90 °C.

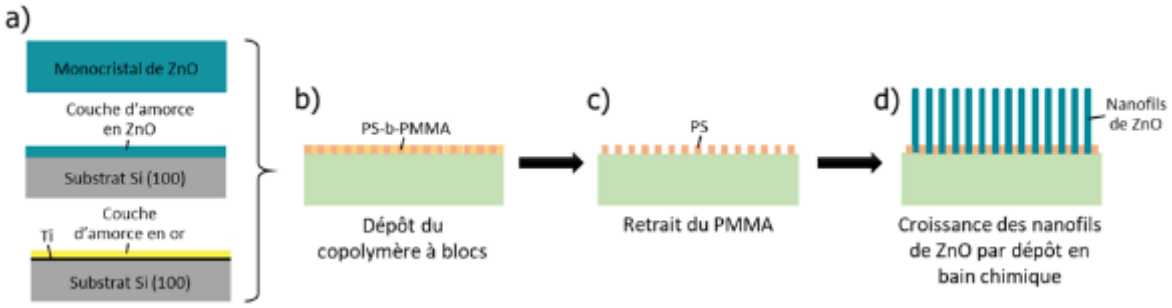

Figure 5.9 Étapes permettant l'obtention de réseaux ordonnés de nanofils de ZnO par croissance localisée assistée par copolymère à blocs, à partir d'un monocristal de ZnO, d'une couche d'amorce en ZnO, ou en or.

5.2.3.2 Depuis un monocristal ou une couche d'amorce en ZnO

La croissance localisée de nanofils de ZnO assistée par copolymères à bloc n'a pas, à notre connaissance, été rapportée dans la littérature. Il convient donc dans un premier temps d'évaluer la faisabilité de ce procédé par l'utilisation de substrats permettant naturellement un fort taux de nucléation des nanofils de ZnO. Comme évoqué précédemment, le ZnO sous forme de monocristal ou de couche polycristalline représente un substrat de choix pour la croissance de nanofils de ZnO en raison de sa structure cristalline identique à celle des nanofils, permettant une nucléation par homoépitaxie (*cf* **Section 2.1.1** du **Chapitre 2**). Ainsi, un monocristal et des couches d'amorce polycristallines en ZnO sont préparés selon les mêmes procédures que celles employées précédemment dans la **Section 5.2.2.2**. En particulier, les couches polycristallines en ZnO sont élaborées soit par procédé sol-gel, soit par MOCVD. Par ailleurs, au regard des résultats prometteurs obtenus pour les croissances localisées assistées par lithographie à faisceau d'électrons réalisées pour des températures et des concentrations en $Zn(NO_3)_2$ et en HMTA relativement faibles, des conditions similaires de synthèse sont considérées ici, où le dépôt en bain chimique est réalisé pendant 16 h à 75 °C avec 1 mM de précurseurs. Les réseaux de nanofils obtenus pour ces différents substrats et pour différents types de copolymère PS-*b*-PMMA sont présentés dans la **Figure 5.10**.

La **Figure 5.10a** montre le réseau de nanofils obtenu depuis un monocristal de ZnO à partir de motifs circulaires de petites tailles de 35 nm de diamètre. Bien que l'on distingue une bonne uniformité du réseau sur une grande surface, les nanofils présentent une forte désorientation par rapport à la normale au substrat, donnant lieu à un réseau relativement désordonné. De plus, on peut remarquer que le diamètre des nanofils de ZnO, variant entre

50 et 150 nm, n'est ici pas contrôlé par la taille des motifs. Les **Figure 5.10b** et **Figure 5.10c** montrent les réseaux de nanofils obtenus depuis des couches d'amorce polycristallines en ZnO élaborés par procédé sol-gel et par MOCVD, respectivement, depuis ces mêmes motifs circulaires de 35 nm de diamètre. On observe cette fois une grande disparité dans la morphologie des nanofils, certains pouvant être à l'état de nucléus d'une taille inférieure à 20 nm, alors que d'autres présentent des longueurs supérieures à 1 µm. On remarque toutefois des diamètres relativement faibles autour de 30 – 60 nm, suggérant un contrôle relatif de la croissance radiale des nanofils de ZnO. Par ailleurs, on peut noter le nombre globalement plus élevé de nanofils présents sur la couche d'amorce en ZnO élaborée par MOCVD, ce qui est typiquement lié à la meilleure qualité cristalline des grains composant la couche d'amorce obtenue par ce procédé.

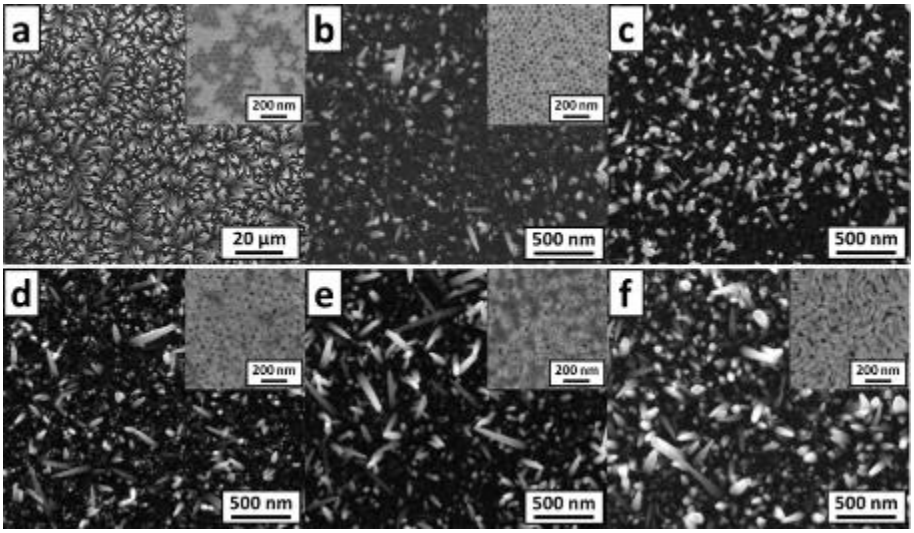

Figure 5.10 Images MEB en vue de dessus de nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée assistée par copolymère à blocs, depuis (a) un monocristal de ZnO, (b,d-f) une couche d'amorce polycristalline de ZnO élaborée par procédé sol-gel, et (c) une couche d'amorce polycristalline de ZnO élaborée par MOCVD. Le dépôt en bain chimique est réalisé durant 16 h à 75 °C, avec une concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de 1 mM. Différents types de copolymères à blocs PS-*b*-PMMA sont utilisés, amenant à la formation de motifs circulaires de (a-c) 35 nm, (d) 43 nm, (e) 80 nm de diamètres, et (f) de motifs en rayures de 30 nm de côtés. Les inserts montrent des images MEB du copolymère à bloc avant la croissance des nanofils.

Ces résultats montrent la difficulté à obtenir un réseau de nanofils de ZnO ordonné et uniforme depuis des motifs circulaires de très petites dimensions. Afin de tenter de résoudre ce problème, des croissances localisées ont été réalisées en utilisant différents types de copolymères PS-*b*-PMMA, amenant à la formation de motifs de plus grandes tailles, comme présenté dans la **Figure 5.10d-f**. Pour cela, des couches d'amorce polycristallines en ZnO élaborées par procédé sol-gel ont été considérées. Lorsque des motifs circulaires de 43 nm de diamètre sont présents sur l'échantillon (**Figure 5.10d**), les nanofils de ZnO montrent de même des morphologies très variables, et aucun changement notable n'est observé en comparaison au cas où des motifs de 35 nm de diamètre sont utilisés. En augmentant la taille

des motifs jusqu'à 80 nm de diamètre (**Figure 5.10e**), on remarque en revanche une augmentation de la proportion de nanofils complètement formés (*i.e.* présentant typiquement une longueur supérieure à 1 µm). On note toutefois que ceux-ci gardent une forte désorientation par rapport à la normale au substrat. De plus, le réseau de motifs formé par le copolymère n'est plus aussi régulier que précédemment, ce qui contribue à diminuer en retour la régularité du réseau de nanofils de ZnO. La **Figure 5.10f** montre le réseau de nanofils obtenu à partir de motifs en rayures de 30 nm de large (*cf* insert). Bien que ce type de motif ne forme pas de réseau régulier, celui-ci permet en principe un accès plus facile à la couche d'amorce pour la nucléation des nanofils. La proportion de nanofils de ZnO complètement formés est en effet encore plus importante pour cet échantillon, où une densité relativement élevée est atteinte, bien que les nanofils restent fortement désorientés. On remarque tout de même qu'un contrôle relatif du diamètre des nanofils de ZnO est gardé pour ces motifs de plus grandes dimensions, puisque ceux-ci restent typiquement compris entre 30 et 100 nm.

Ainsi, ces résultats apportent des premiers éléments prometteurs pour l'obtention d'un réseau de nanofils de ZnO ordonné et uniforme à partir d'une croissance localisée assistée par copolymère à blocs. Ceux-ci peuvent notamment servir de point de départ afin d'ajuster plus précisément ce procédé, à travers l'optimisation des propriétés du copolymère à blocs, ou du bain chimique servant à la synthèse des nanofils.

5.2.3.3 Depuis une couche d'amorce en or

Dans le contexte de l'intégration de ces réseaux de nanofils dans des nanogénérateurs piézoélectriques, il semble intéressant d'évaluer également la possibilité de réaliser la croissance localisée des nanofils de ZnO assistée par copolymères à bloc depuis des couches d'amorce en or. De telles couches d'amorce en or de 50 nm d'épaisseur ont été préparées selon la même procédure que celle employée précédemment dans la **Section 5.2.2.3**. La croissance localisée des nanofils de ZnO est réalisée par CBD selon des conditions similaires à précédemment, où le bain chimique est chauffé durant 16 h à 75 °C. Toutefois, afin d'identifier les conditions optimales de croissance, la concentration en $Zn(NO_3)_2$ et en HMTA est variée entre 1 et 10 mM. Les réseaux de nanofils de ZnO ainsi obtenus pour des concentrations en précurseurs de 1, 2, 3, 5 et 10 mM, et pour des couches de copolymère PS-*b*-PMMA présentant des motifs circulaires de 35 ou 43 nm de diamètres, sont présentés dans la **Figure 5.11**.

Ces images révèlent une influence peu marquée de la concentration en précurseurs sur la morphologie des réseaux de nanofils. Ceux-ci montrent en effet des densités similaires très faibles inférieures à 0,2 nanofil/µm^2, ce qui est bien plus faible que la densité surfacique des motifs présents (≈ 300 – 400 motifs/µm^2). Les nanofils présentent également un diamètre moyen bien plus important que celui des motifs, augmentant d'environ 250 - 500 nm pour 1 mM de précurseurs à 500 - 750 nm pour 10 mM de précurseurs. La très grande taille des nanofils peut être attribuée à la très faible densité du réseau, la croissance étant limitée par

la diffusion des réactifs chimiques (voir **Chapitre 2**). On note toutefois la relativement bonne verticalité de ces nanofils, en particulier pour les réseaux synthétisés avec 1, 2, et 10 mM de précurseurs. Par ailleurs, aucun effet notable n'est observé lorsque la taille des motifs est réduite à 35 nm de diamètre (**Figure 5.11c,i**). Ainsi, le très faible diamètre des motifs formés par le copolymère à bloc, combiné à l'utilisation d'une couche d'amorce en or où le taux de nucléation des nanofils de ZnO est naturellement plus faible en comparaison à une couche d'amorce en ZnO, rend difficile la réalisation de ce type de croissance localisée. Ces résultats constituent cependant une première avancée significative, qu'il convient de considérer pour des travaux ultérieurs adoptant la même approche.

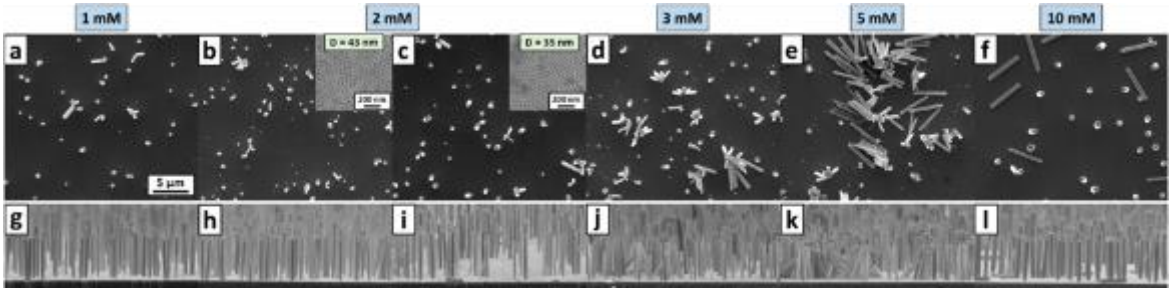

Figure 5.11 Images MEB (a-f) en vue de dessus et (g-l) en vue inclinée de nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée assistée par copolymère à blocs, depuis des couches d'amorce en or de 50 nm d'épaisseur. Le dépôt en bain chimique est réalisé durant 16 h à 75 °C, avec une concentration équimolaire de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA de (a,g) 1 mM, (b,c,h,i) 2 mM, (d,j) 3 mM, (e,k) 5 mM, et (f,l) 10 mM. Différents types de copolymères à blocs PS-*b*-PMMA sont utilisés, amenant à la formation de motifs circulaires de (c,i) 35 nm, et (a,b,d-h,j-l) 43 nm de diamètres. Les inserts montrent des images MEB du copolymère à bloc avant la croissance des nanofils.

Ainsi, la croissance localisée des nanofils de ZnO est une voie prometteuse afin de renforcer leur contrôle morphologique à travers la taille et la position des motifs lithographiés. En particulier, des réseaux ordonnés de nanofils ont été obtenus par l'utilisation de la lithographie par faisceau d'électrons à partir de couches d'amorce en or, où des conditions de synthèse basses concentrations (5 mM de précurseurs) et basses températures (75 °C) ont été utilisées. Cependant, dans le cas de motifs de petites tailles inférieures à 200 nm, permettant en principe la croissance sélective de surface des nanofils de ZnO, l'obtention de réseaux ordonnés est plus difficile. D'une part, la croissance localisée assistée par lithographie à faisceau d'électrons révèle des nanofils dont la position est contrôlée, mais dont le diamètre et la verticalité ne sont pas affectés par les motifs. D'autre part, la croissance localisée assistée par lithographie à copolymères à bloc montre des nanofils présentant une bonne verticalité, mais dont la taille et la densité surfacique ne sont pas contrôlés par ceux des motifs. Ces résultats sont donc amenés à être améliorés, que ce soit par l'optimisation du procédé de lithographie ou des conditions de synthèse des nanofils de ZnO par CBD.

5.3 Fabrication et caractérisation de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO

Après avoir exploré diverses stratégies pour le contrôle des propriétés morphologiques et électriques des nanofils de ZnO au cours de ce manuscrit, nous proposons dans cette section de mettre en œuvre un procédé permettant leur intégration verticale dans des nanogénérateurs piézoélectriques. Pour cela, le mode opératoire permettant la fabrication de tels dispositifs est dans un premier temps détaillé puis optimisé par l'ajustement des conditions de dépôt de l'électrode supérieure et des propriétés de la matrice polymère. Dans un second temps, le montage complet du banc de mesure piézoélectrique mis en place pour caractériser les performances des nanogénérateurs piézoélectriques est présenté et discuté.

5.3.1 Fabrication des nanogénérateurs piézoélectriques

Plusieurs types d'architectures de nanogénérateurs piézoélectriques sont recensées dans la littérature, que l'on sépare typiquement en deux catégories, suivant si le réseau de nanofils est intégré verticalement ou latéralement dans le dispositif (*cf* **Section 1.3.2** du **Chapitre 1**). En raison de leur simplicité de mise en œuvre, les structures intégrées verticalement, où les nanofils sont sollicités en traction/compression, sont généralement privilégiées. Nous choisissons donc ici de considérer ce type de structure pour l'élaboration de nanogénérateurs piézoélectriques.

5.3.1.1 Mode opératoire

Le mode opératoire comprend typiquement 5 étapes présentées dans la **Figure 5.12**. Tout d'abord, une couche d'amorce en or de 50 nm d'épaisseur est déposée par évaporation sous vide sur un substrat en silicium (100) dopé *p* (ρ = 0,04 – 0,05 Ω.cm) d'environ 2 × 2 cm^2 selon les mêmes conditions que celles employées précédemment (*cf* **Section 5.2.2.3**), où une sous-couche d'accroche en titane de 10 nm est préalablement déposée (**Figure 5.12a**). La croissance des nanofils de ZnO est ensuite réalisée par CBD selon le protocole détaillé dans la **Section 1.4.1** du **Chapitre 1**, où l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse contenant du $Zn(NO_3)_2$ et du HMTA (**Figure 5.12b**). L'objectif principal étant ici l'obtention de premiers démonstrateurs, il est fait le choix de simplifier les conditions de synthèse des nanofils. En particulier, aucune croissance localisée et aucun additif chimique ne sont considérés pour le contrôle des propriétés morphologiques ou électriques des nanofils de ZnO. Afin de privilégier la formation de nanofils avec une bonne verticalité et un rapport de forme élevé, ces croissances sont réalisées à une température et avec des concentrations en précurseurs relativement basses de 75 °C et 2 mM, respectivement. De plus, afin de faciliter

l'encapsulation ultérieure du réseau de nanofils, le temps de croissance est limité à 3 h. Ceci permet alors d'obtenir des nanofils avec des longueurs comprises entre 1,3 et 1,9 µm, des diamètres allant de 100 à 200 nm, pour une densité surfacique relativement faible autour de 0,2 nanofil/µm^2, comme révélé par la **Figure 5.13**.

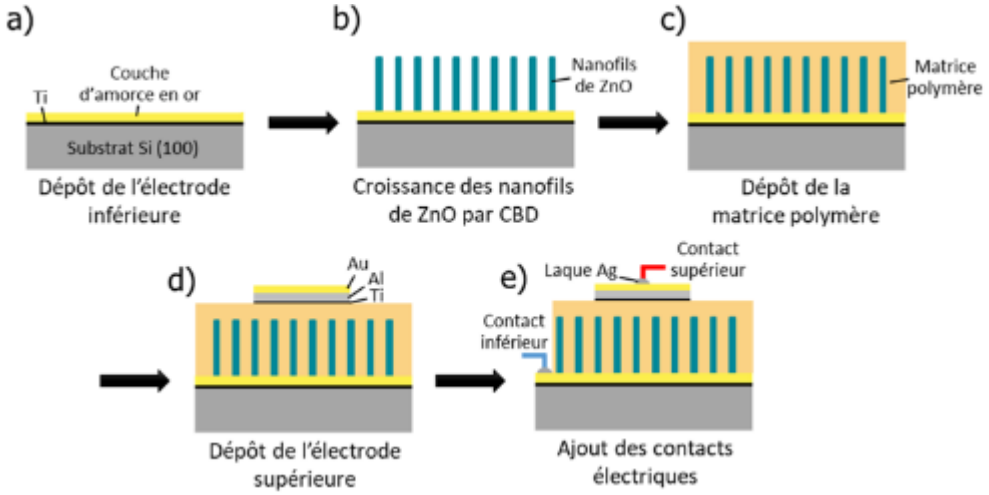

Figure 5.12 Étapes permettant l'obtention de nanogénérateurs piézoélectriques à partir d'un réseau de nanofils de ZnO intégré verticalement.

Ces nanofils sont ensuite encapsulés dans une matrice polymère souple de nature et de hauteur variables par enduction centrifuge (**Figure 5.12c**). On peut noter que l'on privilégie une encapsulation totale des nanofils, afin de former un nanogénérateur avec une structure métal/nanofil/condensateur (*cf* **Section 1.3.3.1** du **Chapitre 1**). Ce type de structure est en effet plus simple à mettre en œuvre qu'une structure métal/nanofil/métal où les nanofils sont directement en contact avec l'électrode supérieure, ce qui nécessiterait alors une étape de gravure supplémentaire. L'électrode supérieure est ensuite déposée par évaporation sous vide (**Figure 5.12d**). Celle-ci se compose d'une sous-couche d'accroche en titane de 20 nm d'épaisseur déposée à 0,1 nm/s, d'une couche en aluminium de 250 nm déposée à 1 nm/s permettant un épaississement suffisant de l'électrode, et d'une couche en or de 100 nm déposée à 0,5 nm/s permettant d'assurer la stabilité chimique et électrique de l'électrode. Par ailleurs, afin d'éviter les courts-circuits sur les bords de l'échantillon, l'électrode supérieure n'est déposée que sur une certaine zone prédéfinie, en suivant plusieurs stratégies qui seront détaillées par la suite. Enfin, les dispositifs ainsi formés sont contactés électriquement par l'ajout de fils électriques en contact avec les deux électrodes métalliques (**Figure 5.12e**). Pour assurer une faible résistance de contact et pour fixer mécaniquement les fils électriques, leurs extrémités sont collées sur les électrodes par l'application d'une goutte de laque d'argent. De plus, la matrice polymère est enlevée par grattage sur une petite zone en coin de l'échantillon, permettant d'assurer l'accès à l'électrode inférieure.

En parallèle à l'élaboration de ces nanogénérateurs piézoélectriques, des échantillons de référence ne contenant pas de nanofils de ZnO ont été élaborés. Pour cela, le même mode opératoire est employé, à l'exception de l'étape de synthèse des nanofils de ZnO qui n'est pas

réalisée. Ces échantillons permettent alors en principe d'identifier la présence éventuelle de signaux électriques parasites issus de la structure du dispositif.

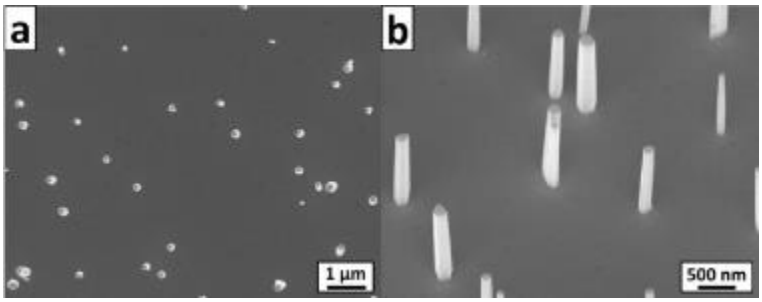

Figure 5.13 Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en vue inclinée d'un réseau de nanofils de ZnO typiquement utilisé pour la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques. Ceux-ci sont obtenus depuis une couche d'amorce en or de 50 nm d'épaisseur par un dépôt en bain chimique réalisé à 75 °C durant 3 h avec 2 mM de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA.

Si l'étape de synthèse des nanofils de ZnO par CBD a été largement étudiée au cours de cette thèse (**Figure 5.12b**), nous avons encore peu de recul sur le reste du procédé de fabrication du nanogénérateur piézoélectrique. C'est pourquoi nous proposons dans la suite à nous attacher particulièrement à l'optimisation des étapes correspondant aux dépôts de la matrice polymère (**Figure 5.12c**) et de l'électrode supérieure (**Figure 5.12d**).

5.3.1.2 Optimisation de l'électrode supérieure

Un des problèmes majeurs pouvant survenir lors de la fabrication du nanogénérateur piézoélectrique est la création d'un court-circuit entre les deux électrodes du dispositif. En particulier, ces courts-circuits peuvent se former aisément au niveau des bords de l'échantillon dans le cas où l'électrode supérieure est déposée sur toute sa surface. Ceci est expliqué par des parois qui, étant formées par clivage, ne sont généralement pas parfaitement verticales, ou bien par une diminution drastique de l'épaisseur de la matrice polymère dans ces zones, rendant possible un contact direct entre les deux électrodes. Un tel cas de figure est illustré dans la **Figure 5.14a** présentant le bord d'un nanogénérateur piézoélectrique court-circuité. On y voit clairement le contact entre les deux électrodes en raison de l'absence locale de matrice polymère.

Afin d'éviter ce problème, il convient de contrôler le dépôt de l'électrode supérieure afin que celle-ci ne soit pas présente sur les bords de l'échantillon. Pour cela, différents essais ont été effectués à partir d'échantillons de référence (sans nanofil), où une matrice formé d'un copolymère en poly(méthacrylate de méthyle/acide méthacrylique) (PMMA/MAA, AR-P 617.08, Allresist) d'environ 2 µm d'épaisseur est utilisée, comme illustré dans la **Figure 5.14b**. Afin d'atteindre une telle épaisseur, trois dépôts successifs sont réalisés par enduction centrifuge durant 60 s à une vitesse de 2000 rpm et avec une accélération de 1000 rpm/s. Un recuit à 180 °C durant 5 min est de plus effectué après chaque dépôt afin d'évaporer le solvant.

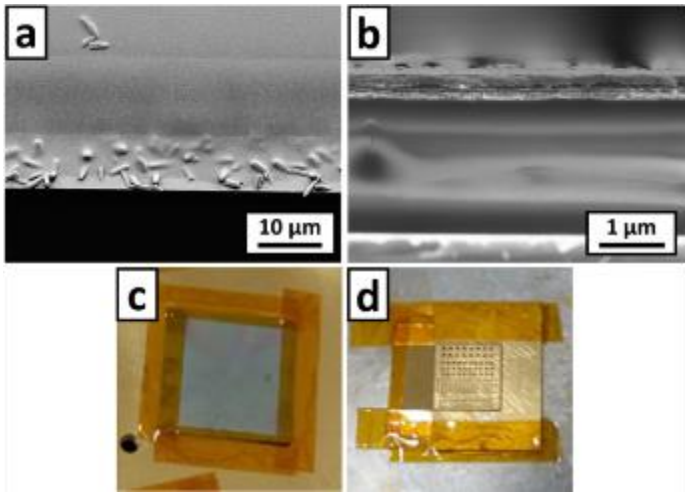

Figure 5.14 (a) Image MEB en vue inclinée du bord d'un nanogénérateur piézoélectrique dont l'électrode supérieure a été déposée sur toute sa surface. L'absence de polymère au niveau du bord amène ici à la formation d'un court-circuit. (b) Image MEB en vue de coupe d'un échantillon de référence (sans nanofil) comprenant une matrice polymère en PMMA/MAA de 2 µm d'épaisseur. (c,d) Photographies montrant deux stratégies ayant pour but d'éviter la formation de courts-circuits au niveau des bords de l'échantillon durant le dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide. Une fois placé sur le porte-substrat de l'évaporateur, les bords de l'échantillon sont recouverts soit (c) par du Kapton, soit (d) par un masque physique comprenant des motifs prédéfinis.

Une première stratégie consiste à maintenir l'échantillon sur le porte-substrat de l'évaporateur avec du Kapton de sorte que celui-ci recouvre tout son périmètre, comme montré par la **Figure 5.14c**. Après le dépôt uniforme de l'électrode sur toute cette surface, le Kapton est retiré et l'électrode supérieure est absente des bords de l'échantillon. Un multimètre est ensuite utilisé aux bornes des deux électrodes afin de vérifier la résistance électrique de cet empilement. Cependant, parmi les 3 échantillons réalisées selon cette méthode, tous présentent des résistances inférieures à 2 Ω, ce qui est caractéristique d'un court-circuit. Ainsi, bien que les électrodes soient effectivement isolées au niveau des bords, ceux-ci restent néanmoins en contact quelque part sur l'échantillon. Ce résultat, relativement surprenant au regard de l'épaisseur importante de polymère déposée, pourrait être expliqué par la présence d'impuretés sur l'échantillon amenant localement à des variations importantes d'épaisseurs de la matrice polymère, et permettant un contact entre les deux électrodes.

Afin de résoudre ce problème, une seconde stratégie a été mise en œuvre, consistant à placer sur l'échantillon un masque physique en Al comprenant des ouvertures prédéfinies durant le dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide, comme montré par la **Figure 5.14d**. L'idée est ici de déposer une multitude de plots métalliques de petites tailles (< 1 mm de diamètre) isolés entre eux, afin de pouvoir considérer la matrice polymère comme localement homogène en-dessous de chacun des plots. Cette stratégie s'est révélée efficace puisque la mesure électrique de ces structures par multimètre indique des résistances systématiquement supérieures à 1 MΩ (correspondant au calibre maximal de l'appareil), ce qui est caractéristique d'un circuit ouvert.

Des électrodes métalliques de si petites tailles ne sont cependant pas souhaitables pour l'élaboration des nanogénérateurs piézoélectriques. Il convient donc de trouver un compromis dans la taille de l'électrode supérieure, qui doit être suffisamment grande pour récupérer une quantité significative d'énergie électrique générée par le nanogénérateur, et suffisamment petite pour limiter les risques de court-circuit. Pour cela, une stratégie similaire à celle mise en place dans la **Figure 5.14d** est adoptée, mais où un nouveau masque physique en Al comprenant une unique ouverture carrée de 1×1 cm^2 est utilisé. C'est donc par cette méthode que sont formées les électrodes supérieures dans la suite de cette section. Par ailleurs, une attention particulière est donnée au dépôt de la matrice polymère par enduction centrifuge afin de limiter au maximum les risques d'inhomogénéités dans le dépôt.

5.3.1.3 Optimisation de la matrice polymère

La matrice polymère est un composant critique du nanogénérateur piézoélectrique, permettant d'assurer sa robustesse et définissant la nature du contact avec l'électrode supérieure (*cf* **Section 1.3.3.1** du **Chapitre 1**). Afin de maximiser la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique dans les nanofils de ZnO, cette matrice doit être souple et avoir une faible permittivité diélectrique [195]. Le PMMA, avec un module d'Young d'environ 2 – 4 GPa et une permittivité relative autour de 3, semble être un matériau de choix pour remplir cette fonction, celui-ci étant par ailleurs couramment utilisé dans les procédés de microélectronique standards. C'est pourquoi ce matériau est, dans un premier temps, choisi pour la fabrication des nanogénérateurs piézoélectriques. Plus spécifiquement, un copolymère PMMA/MAA identique à celui utilisé précédemment est considéré. Il convient en outre de s'assurer de la formation d'un contact capacitif entre les nanofils de ZnO et l'électrode supérieure, supposant l'encapsulation complète des nanofils dans la matrice polymère. Les nanofils synthétisés sur ces échantillons présentant des longueurs comprises entre 1,3 et 1,9 µm (voir **Figure 5.13**), une matrice avec une épaisseur supérieure à 2 µm est nécessaire pour la formation d'un tel contact capacitif.

Afin d'optimiser l'épaisseur de la matrice polymère, plusieurs nanogénérateurs piézoélectriques ont donc été fabriqués avec des épaisseurs de PMMA/MAA variables. De manière similaire à la procédure décrite précédemment, plusieurs dépôts successifs par enduction centrifuge ont été réalisés sur un même échantillon afin d'obtenir une épaisseur suffisante de polymère. Chaque dépôt est réalisé durant 60 s à une vitesse de 2000 rpm et avec une accélération de 1000 rpm/s, qui est suivi d'un recuit à 180 °C durant 5 min afin d'évaporer le solvant. Dans ces conditions, chaque dépôt permet en principe la formation d'une couche de PMMA/MAA d'environ 700 nm d'épaisseur. De cette manière, trois nanogénérateurs ont été fabriqués, comprenant une matrice polymère réalisée à partir de 3, 4, ou 5 dépôts successifs de PMMA/MAA, respectivement. Les structures obtenues sont observées par MEB et présentées dans la **Figure 5.15a-c**, tandis que les épaisseurs des matrices correspondantes sont reportées dans le **Tableau 5.1**.

Tout d'abord, les images MEB permettent de distinguer clairement les différents éléments du nanogénérateur piézoélectrique, où les nanofils de ZnO, la matrice polymère, les électrodes inférieures et supérieures, et le substrat en silicium sont clairement visibles. On remarque ensuite que les nanofils sont complètement encapsulés dans la matrice polymère quel que soit le nombre de dépôts effectués, puisque cette matrice a une épaisseur d'environ 2,2, 3,0, ou 3,7 µm lorsque 3, 4, ou 5 dépôts de PMMA/MAA sont réalisés, respectivement. Ainsi, ces épaisseurs sont cohérentes avec l'ajout d'une couche d'environ 700 nm pour chaque dépôt effectué dans ces conditions, et on remarque que seulement 3 dépôts de PMMA/MAA sont en principe suffisants pour la formation d'un contact capacitif avec l'électrode supérieure. Trois nouveaux nanogénérateurs piézoélectriques identiques ont ensuite été fabriqués afin de mesurer les résistances électriques de ces structures avec un multimètre, dont les valeurs sont reportées dans le **Tableau 5.1**. Étonnamment, ces trois dispositifs montrent des résistances inférieures à 2 Ω, ce qui est caractéristique de la présence de courts-circuits entre les deux électrodes. L'électrode supérieure étant ici déposée de manière contrôlée à travers un masque physique, tel que décrit précédemment, ces résultats suggèrent que le PMMA/MAA utilisé ici n'est pas adéquat pour assurer l'isolation électrique de la structure.

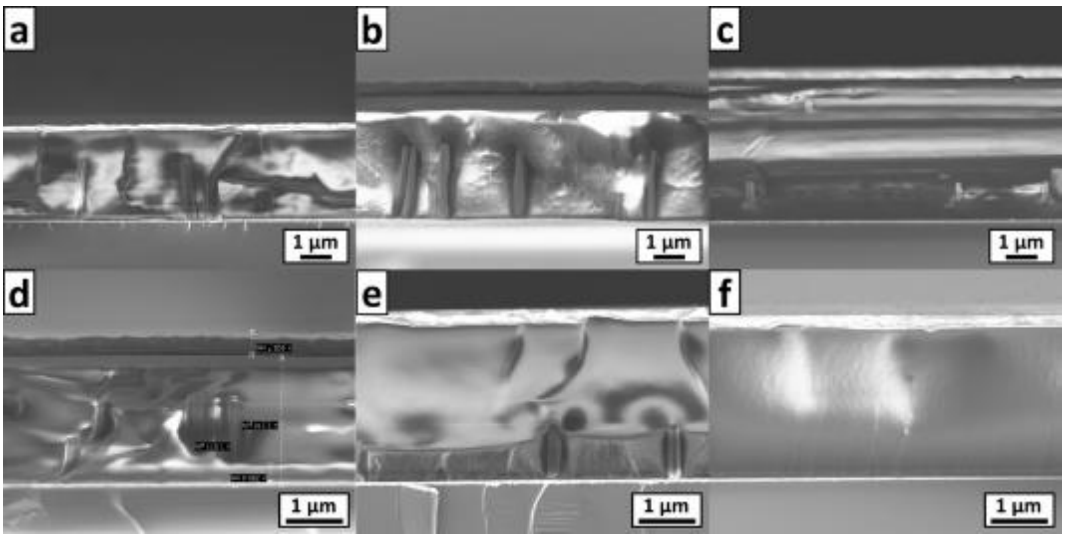

Figure 5.15 Images MEB en vue de coupe de nanogénérateurs piézoélectriques comprenant une matrice polymère réalisée par (a) 3 dépôts de PMMA/MAA, (b) 4 dépôts de PMMA/MAA, (c) 5 dépôts de PMMA/MAA, (d) 1 dépôt de HSQ suivi de 3 dépôts de PMMA/MAA, et (e) 1 dépôt d'Accuflo suivi de 3 dépôts de PMMA/MAA. (f) **I**mage MEB en vue de coupe d'un échantillon de référence (sans nanofil) comprenant une matrice polymère en AZ 1512HS.

Afin de surmonter ce problème, une nouvelle stratégie est dans un second temps employée, consistant à introduire une nouvelle couche au niveau de la base des nanofils de ZnO assurant l'isolation électrique de la structure. Des couches de diverses natures sont alors considérées pour leur insertion entre l'électrode inférieure du dispositif et la matrice en

PMMA/MAA, amenant à l'élaboration de nouveaux échantillons dont les caractéristiques sont révélées dans la **Figure 5.15d-f** et le **Tableau 5.1.**

Tout d'abord, l'hydrogénosilsesquioxane ($[HSiO_{3/2}]_n$, HSQ) est utilisé pour la fabrication d'un nouveau nanogénérateur, où une couche de HSQ FOX 12 (Dow Corning) est déposée à la base des nanofils de ZnO par enduction centrifuge durant 60 s à une vitesse de 2000 rpm et avec une accélération de 1000 rpm/s, qui est suivi d'un recuit à 250 °C durant 5 min. Un tel dépôt donne alors lieu à une couche de HSQ d'environ 250 nm. Afin d'encapsuler totalement le réseau de nanofils de ZnO, trois dépôts successifs de PMMA/MAA sont ensuite réalisés selon la même procédure que précédemment, permettant la formation de la structure présentée sur la **Figure 5.15d**. On observe ainsi une épaisseur totale de 2,3 µm suffisante pour la formation d'un contact capacitif au niveau de l'électrode supérieure. De manière intéressante, les mesures électriques réalisées sur un nanogénérateur identique montrent clairement le comportement capacitif de la structure, avec une résistance électrique mesurée supérieure à 1 MΩ. Ce résultat confirme donc la capacité du HSQ à isoler efficacement les deux électrodes du dispositif.

Matrice polymère	Épaisseur totale (µm)	Surépaisseur (µm)	Résistance électrique (Ω)
3 dépôts PMMA/MAA	2,2	0,3 – 0,9	< 2
4 dépôts PMMA/MAA	3,0	1,1 – 1,7	< 2
5 dépôts PMMA/MAA	3,7	1,8 – 2,4	< 2
1 dépôt HSQ + 3 dépôts PMMA/MAA	2,3	0,4 – 1,0	$> 10^6$
1 dépôt Al_2O_3 + 3 dépôts PMMA/MAA	2,2	0,3 – 0,9	5.10^5
1 dépôt Accuflo + 3 dépôts PMMA/MAA	2,7	0,8 – 1,4	$> 10^6$
1 dépôt AZ 1512HS	2,5	Référence	< 2

Tableau 5.1 Épaisseurs totales, surépaisseurs au-dessus des nanofils, et résistances électriques des dispositifs associés aux matrices polymères utilisées pour la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques.

De manière analogue, un nanogénérateur piézoélectrique a été élaboré avec l'introduction d'une couche d'alumine (Al_2O_3) de 10 nm d'épaisseur formée par dépôt par couche atomique (*atomic layer deposition* en anglais pour ALD) dans un système Fiji 200 d'Ultratech préalablement au dépôt de la matrice polymère. L'encapsulation du réseau de nanofils est ensuite réalisée par trois dépôts successifs de PMMA/MAA de manière identique à précédemment. Les mesures électriques montrent de même la capacité de l'alumine à isoler relativement bien les deux électrodes du dispositif, puisque des résistances de l'ordre de 500 kΩ sont observées.

D'autres résines typiquement utilisées dans des procédés de la microélectronique ont de plus été considérées pour être introduites en tant que couche isolante dans le nanogénérateur piézoélectrique. Parmi celles-ci, des résultats prometteurs ont été obtenus avec une résine commerciale d'Accuflo T-27 (Honeywell). Bien que des résultats préliminaires ont montré l'impossibilité d'augmenter l'épaisseur de cette résine lorsque plusieurs dépôts successifs sont effectués par enduction centrifuge, celle-ci peut être avantageusement combinée avec la matrice de PMMA/MAA pour obtenir la structure présentée dans la **Figure 5.15e**. La couche d'environ 500 – 600 nm de résine d'Accuflo a été obtenue par un dépôt de 120 s à une vitesse de 6000 rpm et une accélération de 200 rpm/s. Afin d'évaporer le solvant, un recuit en trois étapes est effectué, où l'échantillon est d'abord chauffé à 110 °C durant 2 min, puis à 180 °C durant 2 min, et enfin à 250 °C durant 15 min. Trois dépôts successifs de PMMA/MMA sont ensuite réalisés de manière identique à précédemment, donnant lieu à une épaisseur totale de la matrice polymère d'environ 2,7 µm. Les mesures électriques effectuées sur ce type de nanogénérateur piézoélectrique montrent encore une fois des résistances très élevées supérieures à 1 MΩ, ce qui révèle la capacité de l'Accuflo à isoler efficacement les deux électrodes du dispositif.

Enfin, des essais ont été réalisés avec une résine d'AZ 1512HS (Microchemicals), dont le dépôt est typiquement réalisé par enduction centrifuge durant 120 s à une vitesse de 4000 rpm et une accélération de 200 rpm/s, suivi d'un recuit à 100 °C. Par cette méthode, des couches d'environ 1,3 – 1,5 µm d'épaisseur sont obtenues. Cependant, de manière similaire à la résine d'Accuflo, il n'est pas possible d'épaissir cette couche en réalisant plusieurs dépôts successifs dans l'optique d'obtenir une couche suffisamment épaisse pour l'encapsulation complète des nanofils de ZnO. Il est toutefois possible d'augmenter significativement l'épaisseur de cette couche en diminuant la vitesse de rotation du dépôt à 1000 rpm. Une structure de référence (sans nanofil) a pu être obtenue par cette méthode montrant alors une épaisseur de résine d'environ 2,5 µm, comme révélé dans la **Figure 5.15f**. Néanmoins, les mesures électriques réalisées sur de telles structures indiquent systématiquement la présence de courts-circuits avec des résistances très faibles inférieures à 2 Ω. Pour cette raison, la résine d'AZ 1512HS ne semble pas adaptée pour l'élaboration de nanogénérateurs piézoélectriques et aucun dispositif n'a donc été fabriqué avec cette résine.

Ainsi, nous avons mis au point un procédé permettant la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques fonctionnels comprenant des réseaux de nanofils de ZnO intégrés verticalement. En particulier, son optimisation a permis d'empêcher la formation systématique de courts-circuits entre les deux électrodes du dispositif, qui sont délétères pour son fonctionnement. Pour cela, un masque physique dédié est utilisé pour le dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide, afin que celle-ci ne se forme que sur une zone contrôlée de 1×1 cm^2 sur l'échantillon, évitant ainsi tout contact des électrodes au niveau des bords. Par ailleurs, un effort particulier a été entrepris dans l'optimisation de la matrice polymère encapsulant les nanofils de ZnO. L'utilisation de PMMA/MAA, bien que présentant des propriétés mécaniques et diélectriques idéales pour permettre une

conversion efficace de l'énergie au sein des nanofils de ZnO, ne permet pas d'isoler électriquement les deux électrodes entre elles de manière reproductible. En insérant une couche mince de HSQ, d'Al_2O_3, ou de résine d'Accuflo à la base du réseau de nanofils, nous avons pu toutefois montrer la possibilité de former une structure capacitive avec des résistances élevées autour de 1 MΩ. Ces résultats encourageants doivent désormais être confirmés par la caractérisation de la réponse piézoélectrique des nanogénérateurs développés par ces méthodes.

5.3.2 Montage d'un banc de mesure piézoélectrique

L'évaluation des performances des nanogénérateurs piézoélectriques nécessite l'utilisation d'un banc de mesure dédié. Afin d'être en mesure de réaliser ce type de caractérisation, un montage expérimental spécifique a été mis en place au cours de cette thèse, dont la conception et le fonctionnement sont présentés dans cette section.

Pour déterminer précisément les performances d'un nanogénérateur piézoélectrique, un tel montage doit être capable d'une part de générer une vibration mécanique stable permettant l'application d'une force d'amplitude et de fréquence contrôlées, et d'autre part de mesurer de manière fiable et rapide la tension générée par le dispositif piézoélectrique. Afin de répondre à ces besoins, différents éléments ont été considérés, amenant l'assemblage du banc de mesure piézoélectrique présenté dans la **Figure 5.16**.

Dans cette configuration, un pot vibrant SmartShaker K2007E01 (PCB Piezotronics) est utilisé comme source d'excitation mécanique. Pour cela, celui-ci transforme le signal électrique alternatif reçu par un générateur de fonction Keysight 33210A en vibration mécanique à travers un amplificateur de puissance et un actuateur intégrés. La fréquence de la vibration mécanique est alors égale et son amplitude proportionnelle à celles du signal électrique reçu, et sont donc facilement contrôlables à travers le réglage du générateur de fonction. Cette vibration est ensuite transmise à un bras mécanique solidaire au pot vibrant. Sa mise en mouvement suivant son axe longitudinal peut ainsi être mise à profit pour appliquer une force ponctuelle et périodique au centre du nanogénérateur, que l'on vient placer juste en-dessous. Le pot vibrant est alors capable d'appliquer une force allant jusqu'à 31 N, avec une fréquence allant jusqu'à 9 kHz. Afin de connaître précisément et en temps réel la force appliquée au nanogénérateur, un capteur de force ICP 208C02 (PCB Piezotronics) est de plus intégré au bras mécanique, de sorte à ce qu'il subisse les mêmes mouvements que celui-ci. Ce capteur est lui-même constitué d'un élément piézoélectrique en quartz dont la sensibilité est précisément connue et égale à 11,241 mV/N. Le signal électrique généré par le capteur de force est alors transmis à un oscilloscope Teledyne LeCroy T3DSO2304 permettant une visualisation instantanée de la force appliquée au nanogénérateur. Un conditionneur de signal ICP 480C02 (PCB Piezotronics) est en outre intégré en sortie du capteur de force afin de l'alimenter et d'améliorer la qualité du signal transmis.

Par ailleurs, le nanogénérateur est placé sur un porte-échantillon de hauteur réglable, permettant un ajustement précis de l'impact du bras mécanique, et donc de la force appliquée au dispositif. Chaque borne du nanogénérateur est alors connectée et reliée à une seconde entrée de l'oscilloscope, ce qui permet la visualisation simultanée de la force appliquée et de la tension électrique générée en sortie. Cependant, les niveaux de tensions produits par les nanogénérateurs piézoélectriques pouvant être très variables (et donc potentiellement très faibles), un amplificateur de tension Stanford Research Systems SR560 est ajouté à la sortie du nanogénérateur, permettant de multiplier le signal par un gain réglable entre 1 et 50 000. Toutes les interconnexions sont réalisées par l'intermédiaire de câbles coaxiaux et de connecteurs BNC.

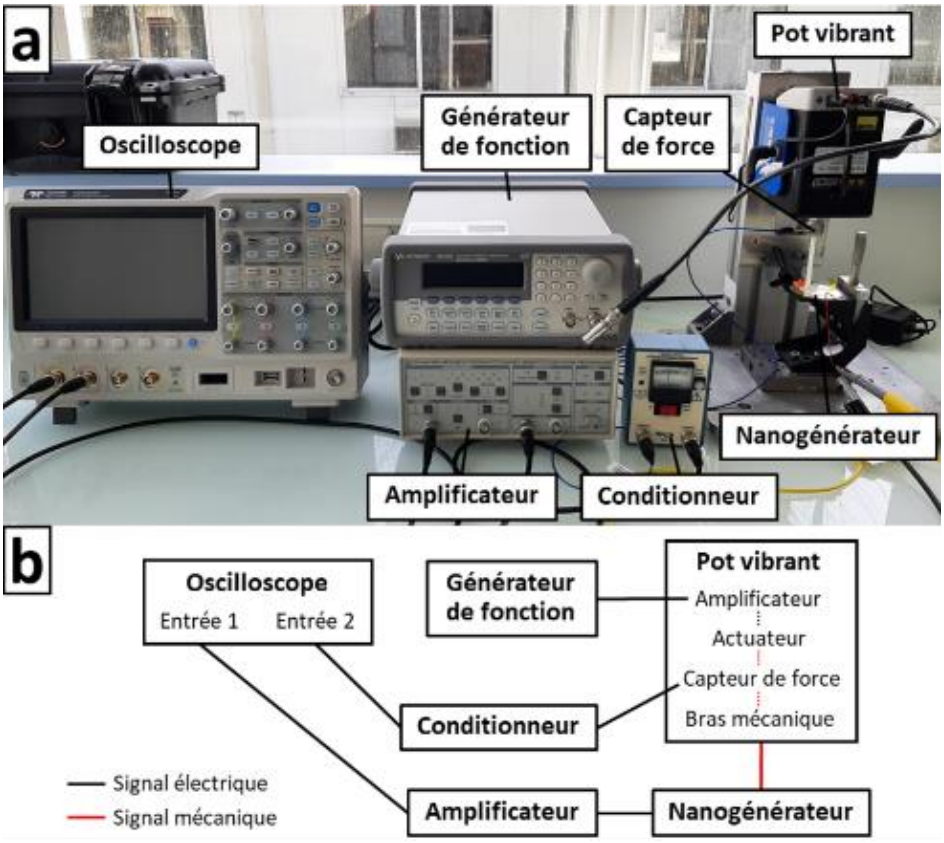

Figure 5.16 (a) Photographie et (b) schéma de principe du montage expérimental mis en place pour la caractérisation des performances des nanogénérateurs piézoélectriques.

Afin de valider la fiabilité de ce banc de mesure piézoélectrique, un transducteur commercial à base de PZT (PI Ceramic GmbH) est dans un premier temps caractérisé, dont la réponse piézoélectrique est révélée à l'oscilloscope dans la **Figure 5.17a**. Le générateur de fonction transmet ici au pot vibrant un signal électrique carré de 3 Hz de fréquence. Pour un tel signal, on remarque que la vibration du bras mécanique entraîne la génération d'environ 9 mV au niveau du capteur de force, ce qui exprime l'application d'une force de 0,8 N au transducteur piézoélectrique. Celui-ci génère alors une tension importante de 22 V (le signal n'est ici pas amplifié), ce qui correspond aux tensions typiquement obtenues pour ce type de

matériau hautement performant. On note de plus une très bonne synchronisation entre les variations de la force appliquée et celles de la tension générée par le transducteur en PZT, ce qui montre la reproductibilité de cette mesure.

Après ce premier résultat prometteur, divers nanogénérateurs piézoélectriques ont été mesurés avec ce banc de mesure. Néanmoins, aucun des essais réalisés n'a permis de mettre en évidence une tension piézoélectrique significative, puisqu'un niveau de bruit important (≈ 100 mV pour un signal non amplifié) est typiquement observé. Ceci pourrait par exemple provenir de connexions de moins bonnes qualités, ou d'interférences avec les alimentations des différents éléments du montage. Cependant, avec la collaboration de Gustavo Ardila de l'IMEP-LAHC, un nanogénérateur piézoélectrique a pu être caractérisé avec le banc de mesure présent dans ce laboratoire, dont le détail du montage expérimental peut être retrouvé dans Tao *et al.* [181]. La tension d'un nanogénérateur comprenant une couche intermédiaire en Al_2O_3 et une matrice polymère en PMMA/MAA (*cf* **Section 5.3.1.3**) est ainsi révélée dans la **Figure 5.17b** pour une force appliquée de 5 N. Le bruit de mesure beaucoup plus faible pour ce montage permet de distinguer clairement les pics de tension allant jusqu'à 15 mV. Bien que cette valeur reste relativement modeste, elle constitue une première démonstration de l'obtention d'un nanogénérateur fonctionnel dans le cadre de cette thèse. On remarque en outre que chaque impulsion du signal piézoélectrique généré se décharge de manière similaire à un condensateur, révélant que le dispositif est équivalent à un circuit électrique RC. La constante de temps $\tau = RC$ associée peut alors être déduite en relevant le temps nécessaire pour que le circuit se décharge à 63,2 %, et est estimée à environ 0,3 s. La résistance R de ce nanogénérateur étant d'environ 500 kΩ (*cf* **Tableau 5.1**), on estime ainsi la capacité C formée par la structure à 0,6 µF.

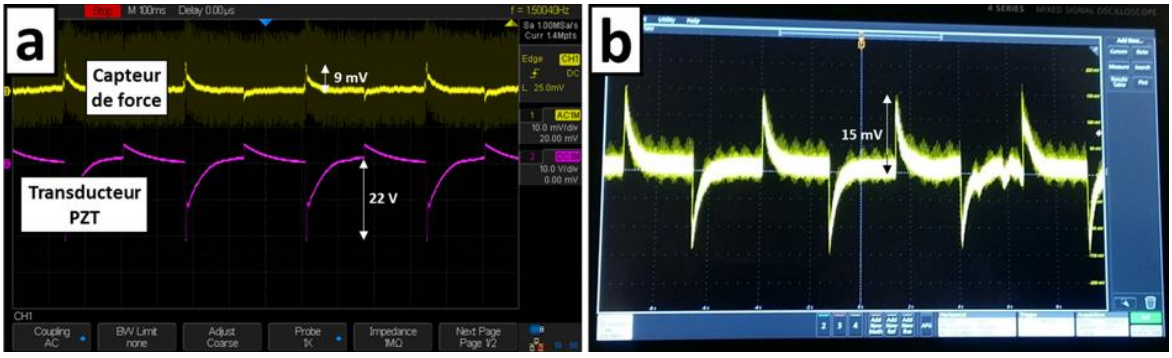

Figure 5.17 Photographies montrant les tensions générées par (a) un transducteur piézoélectrique commercial en PZT sous une force de 0,8 N à partir du banc de mesure mis en place durant cette thèse (gain ×1), et (b) un nanogénérateur piézoélectrique en ZnO sous une force de 5 N à partir du banc de mesure piézoélectrique de l'IMEP-LAHC (gain ×10).

Finalement, à la suite de ces caractérisations piézoélectriques préliminaires, plusieurs perspectives peuvent être dégagées. Tout d'abord, des améliorations du banc de mesure piézoélectrique sont envisageables, ayant pour but à la fois de diminuer le niveau de bruit collecté, mais aussi d'améliorer globalement la précision des mesures effectuées. En

particulier, un élément important non pris en compte dans le montage actuel est l'effet de charge ayant typiquement lieu lorsque l'impédance de sortie du dispositif mesuré est du même ordre de grandeur que l'impédance d'entrée du dispositif de mesure, et diminuant considérablement la valeur de tension mesurée. On peut penser que cet effet est significatif dans le cas présent puisque les nanogénérateurs et l'oscilloscope présentent des impédances équivalentes de l'ordre de 1 MΩ. Afin de s'affranchir de l'influence de cet effet de charge, il est possible d'envisager l'introduction d'un amplificateur opérationnel connecté en mode suiveur entre le nanogénérateur et l'amplificateur de tension, où une résistance de charge R_L est en outre introduite pour assurer le passage des charges jusqu'à la masse, comme illustré dans la **Figure 5.18**. L'impédance de l'amplificateur étant idéalement infinie, la tension mesurée devient indépendante de l'impédance de l'oscilloscope. On peut par ailleurs noter le circuit électronique proposé par Nadaud *et al*. basé sur l'utilisation d'amplificateurs opérationnels en modes suiveur et différentiel qui, outre la suppression de l'effet de charge, permet aussi de rendre le signal obtenu totalement symétrique [396].

Enfin, la fabrication de nouveaux nanogénérateurs piézoélectriques présentant des nanofils de ZnO aux propriétés morphologiques et électriques variables et optimisées dans le cadre de cette thèse est nécessaire pour estimer précisément leur impact sur les tensions piézoélectriques générées, et ainsi obtenir des dispositifs hautement performants.

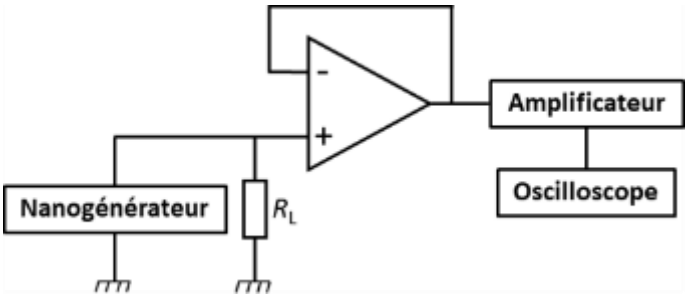

Figure 5.18 Représentation schématique du circuit électrique où un amplificateur opérationnel est connecté en mode suiveur afin de s'affranchir de l'effet de charge diminuant la tension électrique mesurée par l'oscilloscope.

5.4 Conclusion

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre différentes stratégies afin d'intégrer les réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques. Tout d'abord, nous avons développé un modèle analytique permettant d'estimer le potentiel généré par un nanofil piézoélectrique soumis à une compression en fonction de ses propriétés morphologiques, mécaniques, diélectriques, et semi-conductrices. Pour cela, deux approches ont été considérées qui ont pour originalité de prendre en compte les effets piézoélectriques du second ordre. L'approche locale permet de calculer avec une bonne précision le potentiel généré par le nanofil bien que les charges électrostatiques de volume ne puissent être prises en compte. Une tension de 70 mV est notamment calculée dans le cas d'un nanofil de ZnO de 2 µm de longueur et de 200 nm de diamètre, correspondant à des dimensions typiquement obtenues par CBD depuis une couche d'amorce en or. Afin de considérer ces charges de volume, une approche globale est développée, permettant le calcul du potentiel généré en tout point du nanofil et d'estimer l'influence de l'effet d'écrantage à son sommet. Cependant, la méthode de résolution plus complexe employée nécessite dans ce cas une simplification importante du problème en négligeant les effets de Poisson et en introduisant un paramètre libre arbitraire.

Ensuite, afin de renforcer le contrôle morphologique et la position des nanofils de ZnO, une couche mince comprenant des motifs lithographiés a été introduite préalablement à la croissance des nanofils, permettant l'obtention de réseaux ordonnés par croissance localisée. Afin que les motifs atteignent des dimensions suffisamment faibles, des techniques avancées sont considérées, telles que la lithographie assistée par faisceau d'électrons ou la lithographie par copolymère à blocs. Par cette approche, des réseaux ordonnés de nanofils de ZnO ont été obtenus par lithographie à faisceau d'électrons dans des conditions de croissance standards (90 °C, avec 30 mM de précurseurs) pour des substrats en ZnO, et dans des conditions de croissance basses concentrations (5 mM de précurseurs) et basses températures (75 °C) pour des couches d'amorce en or. Le contrôle morphologique des nanofils de ZnO reste cependant plus difficile dans le cas de motifs de petites tailles inférieures à 200 nm. En utilisant un copolymère à blocs en PS-*b*-PMMA, un réseau dense de trous de diamètres inférieurs à 100 nm est typiquement obtenu sur toute la surface de l'échantillon. Cependant, ces petites dimensions rendent difficile la nucléation et contrôle morphologique des nanofils de ZnO synthétisés par croissance localisée à travers de tels motifs, en particulier depuis une couche d'amorce en or. Ces résultats constituent toutefois une première démonstration prometteuse de la réalisation d'une croissance sélective de surface de nanofils de ZnO synthétisés par CBD depuis une couche d'amorce en or.

Enfin, des premiers démonstrateurs de nanogénérateurs piézoélectriques ont été fabriqués et caractérisés. Pour cela, un mode opératoire a été mis en place, comprenant la synthèse des nanofils de ZnO depuis une couche d'amorce en or, l'encapsulation de ces nanofils dans une matrice polymère souple, et le dépôt de l'électrode supérieure. Afin d'éviter

la présence de courts-circuits entre les deux électrodes et ainsi obtenir des dispositifs fonctionnels, les étapes liées aux dépôts de la matrice polymère et de l'électrode supérieure ont notamment pu être optimisées. Ainsi, les courts-circuits au niveau des bords de l'échantillon sont efficacement supprimés par l'utilisation d'un masque physique dédié durant le dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide. Par ailleurs, la matrice polymère souple en PMMA/MAA ne permettant pas une isolation électrique efficace entre les deux électrodes, une couche intermédiaire isolante en HSQ, en Al_2O_3 et en résine d'Accuflo sont avantageusement introduites à la base du réseau de nanofils. Le montage d'un banc de mesure expérimental complet est finalement réalisé, ayant pour but la caractérisation des performances piézoélectriques des dispositifs. La force appliquée est précisémment contrôlée à travers un pot vibrant et un capteur de force intégré, et la tension générée est amplifiée puis directement visualisée à l'oscilloscope. Bien que ce montage a permis de mesurer correctement le signal généré par un transducteur piézoélectrique commercial en PZT, aucun signal issu d'un nanogénérateur à base de nanofils de ZnO n'a pu être obtenu. La présicision de mesure de ce montage pourrait toutefois être améliorée par l'introduction d'un amplificateur opérationnel connecté en mode suiveur afin de supprimer l'effet de charge. La mesure d'un dispositif sur un montage similaire a permis de montrer la génération d'une tension relativement modeste d'environ 15 mV, constituant une première démonstration d'un nanogénérateur fonctionnel élaboré au cours de cette thèse. Ceci donne alors des perspectives prometteuses pour la suite de ces travaux, puisque les performances des nanogénérateurs piézoélectriques sont amenés à être grandement améliorées par l'introduction d'un réseau de nanofils de ZnO optimisé, présentant à la fois des rapports de forme élevés, de bonnes verticalités, une densité surfacique suffisamment importante, et de fortes résistivités électriques.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'est attachée à l'élaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique en vue de leur intégration dans des nanogénérateurs piézoélectriques. Pour cela, un état de l'art approfondi a tout d'abord été présenté dans le **Chapitre 1**, mettant en évidence l'importance du contrôle morphologique et électrique des nanofils de ZnO dans de tels dispositifs. Dans ce contexte, différentes stratégies complémentaires ont été mises en place, visant à élucider les mécanismes de nucléation, de croissance, et de dopage des nanofils de ZnO au sein du milieu réactionnel. Des couches d'amorce en or ont notamment été considérées pour la formation des nanofils, celles-ci pouvant jouer le rôle d'électrode inférieure dans le dispositif final. Ces différentes études ont finalement permis la fabrication et la caractérisation de nanogénérateurs piézoélectriques fonctionnels ouvrant la voie à de nombreuses perspectives d'optimisation et d'intégration plus complexes.

Au cours du **Chapitre 2**, différents mécanismes de nucléation des nanofils de ZnO depuis des couches d'amorce en or polycristallines ont été identifiés lors de leur synthèse par dépôt en bain chimique. Ces couches d'or sont constituées de grains nanométriques fortement texturés dans la direction <111> à la suite de leur dépôt par évaporation sous vide. Des figures de pôle par rayons X ont révélé la présence de deux populations distinctes de nanofils de ZnO aux orientations propres. La population primaire majoritaire est constituée de nanofils avec un bon alignement vertical en raison de leur nucléation par hétéroépitaxie sur les surfaces libres (111) des grains d'or, tandis que la population secondaire minoritaire est constituée de nanofils avec une forte désorientation d'environ 20 ° par rapport à la normale à la surface pouvant correspondre à une nucléation depuis les facettes (211) des grains d'or. Les effets de l'épaisseur de la couche d'amorce en or, de la concentration des précurseurs de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA, et de la température du bain chimique sur la formation des nanofils de ZnO ont par ailleurs été étudiés. En variant la concentration des précurseurs en proportions équimolaires, trois régimes de croissance ont notamment été identifiés, associés à un changement du rapport de sursaturation dans le bain chimique, et amenant à la formation de réseaux de nanofils aux morphologies propres. La variation de la température de croissance conduit quant à elle à des effets antagonistes sur le taux de nucléation des nanofils de ZnO depuis la couche d'amorce en or, celui-ci étant maximisé pour une température d'environ 85 °C. Dans le cadre de l'intégration de ces nanofils dans un nanogénérateur piézoélectrique, une couche d'amorce en or suffisamment épaisse (> 20 nm) et une concentration en précurseurs suffisamment faible (< 5 mM) permettent d'optimiser simultanément la verticalité et le rapport de forme des nanofils de ZnO. Néanmoins, une couche d'amorce suffisamment fine (< 10 nm) et une concentration en précurseurs relativement élevée (≈ 50 mM) sont à l'inverse nécessaires afin d'optimiser la densité des nanofils, et un compromis doit être trouvé entre ces différents paramètres. Dans la continuité de ces travaux, il pourrait être en outre intéressant d'envisager l'utilisation de couches

d'amorce métalliques de différentes natures (*e.g.* en Pt ou Ag) et formées par d'autres techniques de dépôt (*e.g.* par pulvérisation cathodique) afin d'estimer leurs impacts sur la morphologie des nanofils de ZnO.

Au cours du **Chapitre 3**, un modèle théorique décrivant l'allongement des nanofils de ZnO au cours de leur croissance par dépôt en bain chimique a été établi par une approche prédictive. Celui-ci est basé sur la résolution des lois de Fick en considérant des conditions dynamiques rendant compte de la déplétion des réactifs chimiques durant la croissance. Deux cas de figure ont en outre été considérés, suivant si le réacteur contenant le bain chimique est défini de hauteur semi-infinie ou de hauteur finie. Dans le cas d'un réacteur de hauteur semi-infinie, les expressions de la longueur et de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO ont été explicitement obtenues, et montrent un très bon accord avec des données expérimentales collectées dans des conditions de croissance variées. Une énergie d'activation de la cristallisation du ZnO de 198 ± 24 kJ/mol a de plus été déduite à partir de l'évolution en température de la vitesse de cristallisation du ZnO. En utilisant le modèle de manière prédictive, la longueur et la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO ont été calculées sur une large gamme de températures comprises entre 50 et 95 °C et pour différents temps effectifs de croissance allant jusqu'à 24 h typiquement utilisés lors du dépôt en bain chimique. Dans le cas d'un réacteur de hauteur finie, les expressions de la longueur et de la vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO ont été approchées avec une très bonne précision par une méthode numérique. Par cette approche, nous avons montré que le réacteur peut être considéré comme semi-infini et que la vitesse de croissance axiale des nanofils est maximisée en-deçà d'un certain temps caractéristique, qui a pu être déterminé pour diverses hauteurs de réacteur. Ces résultats montrent l'intérêt de ce modèle théorique à la fois en recherche fondamentale pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques en jeu, et en recherche applicative pour la conception d'un réacteur de croissance scellé. Plusieurs perspectives d'améliorations peuvent en outre être envisagées afin d'augmenter la portée de ce modèle, telles que la prise en compte de la précipitation homogène depuis la solution de croissance, ou bien en considérant un substrat et un réacteur de dimensions latérales finies.

Au cours du **Chapitre 4**, les effets de l'ajout de $Cu(NO_3)_2$ lors de la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique ont été étudiés, dans le but d'obtenir des nanofils hautement résistifs par dopage compensatoire à travers l'incorporation de cuivre dans la maille du ZnO. Pour cela, une série d'échantillons a été réalisée en introduisant une quantité constante de $Cu(NO_3)_2$ dans le bain chimique, et en variant son pH initial entre 6,9 et 10,9 à travers l'ajout d'ammoniaque. En combinant des simulations thermodynamiques avec des analyses chimiques et structurales, un diagramme complet des processus physico-chimiques amenant à l'incorporation du cuivre au sein du ZnO a été établi en fonction du pH du bain chimique, en considérant à la fois les forces électrostatiques, les forces de solvatation, et les forces chimiques. Lorsque la valeur de pH initiale est comprise entre 6,9 et 7,2, la sursaturation importante des espèces Cu amène à une précipitation massive de phases d'oxyde de cuivre, pouvant prendre la forme de Cu_2O ou de CuO, simultanément à la

formation des nanofils de ZnO sur la couche d'amorce en or. Par ailleurs, les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} majoritaires dans le bain chimique dans cette gamme de pH sont en compétition pour leur incorporation à travers les facettes supérieures *c* des nanofils de ZnO en raison de leur structure ionique similaire, malgré des forces électrostatiques répulsives. Lorsque la valeur de pH initiale est comprise entre 10,1 et 10,9, un mécanisme similaire est à l'œuvre entre les ions $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et $Zn(NH_3)_4^{2+}$ majoritaires, où l'incorporation devient encore plus favorable à une valeur de pH initiale de 10,9 en raison de forces électrostatiques attractives. Des caractérisations électriques sur nanofil unique par la méthode des deux pointes ont révélé des faibles résistivités autour de 3×10^{-2} Ω.cm, ne permettant pas de distinguer un éventuel dopage compensatoire de cuivre dans les nanofils de ZnO. Afin d'approfondir cette étude et obtenir des nanofils hautement résistifs, il serait toutefois nécessaire de réaliser un recuit assurant l'activation des défauts dopants, ainsi que d'optimiser la quantité de $Cu(NO_3)_2$ introduite dans le bain chimique. De même, le dopage à l'hydrogène, qui est inhérent au dépôt en bain chimique, doit être pris en compte dans le cadre de cette étude afin d'évaluer avec précision la nature et la concentration de chaque défaut ou complexe de défaut entrant en jeu.

Au cours du **Chapitre 5**, plusieurs stratégies complémentaires ont été présentées afin d'intégrer les réseaux de nanofils de ZnO dans des nanogénérateurs piézoélectriques. Un modèle analytique a tout d'abord été développé afin d'estimer le potentiel généré par un nanofil piézoélectrique soumis à une force compression selon deux approches distinctes, et prenant en compte les effets piézoélectriques de second ordre. D'une part, l'approche locale permet de déterminer avec précision le potentiel généré par le nanofil, mais ne permet pas d'introduire l'effet des charges électrostatiques de volume. D'autre part, l'approche globale permet d'introduire ces charges, mais nécessite une simplification significative du problème en négligeant les effets de Poisson afin d'établir une expression analytique simple d'utilisation rendant compte de l'ensemble des phénomènes en jeu, à savoir des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices des nanofils de ZnO. Finalement, un modèle analytique ou semi-analytique générique prenant rigoureusement en compte l'effet d'écrantage par la migration des charges libres reste à établir. Dans le but de renforcer le contrôle morphologique des nanofils ZnO, des croissances localisées ont ensuite été réalisées à travers l'introduction de couches minces comprenant des motifs lithographiés préalablement à leur croissance. Pour cela, des techniques de lithographie avancées ont été considérées telles que la lithographie assistée par faisceau d'électrons ou la lithographie par copolymère à blocs. Bien que le contrôle morphologique des nanofils de ZnO reste globalement difficile à mettre en œuvre pour des motifs inférieurs à 200 nm de diamètre tels que ceux formés par des copolymères à blocs en PS-*b*-PMMA, des réseaux ordonnés de nanofils de ZnO ont pu être obtenus pour des motifs plus grands formés par lithographie à faisceau d'électrons à partir de couches d'amorce en ZnO et en or, nécessitant toutefois un contrôle précis de la concentration en précurseurs. À l'avenir, plusieurs pistes peuvent être envisagées pour l'obtention de réseaux ordonnés de nanofils depuis des motifs de très faibles dimensions inférieures à 50 nm, parmi lesquelles l'optimisation plus fine des conditions de

croissance, l'utilisation de couches d'amorce plus favorables à la nucléation des nanofils de ZnO (*e.g.* une couche d'amorce en ZnO déposée sur l'électrode en or), ou encore l'utilisation de copolymères à blocs de natures différentes. Des premiers nanogénérateurs piézoélectriques ont finalement été fabriqués et caractérisés. Des réseaux de nanofils de ZnO formés depuis des couches d'amorce en or ont pour cela été encapsulés dans une matrice polymère souple de type PMMA/MAA, suivi du dépôt de l'électrode supérieure. Une couche fine intermédiaire en HSQ, en Al_2O_3, ou en résine d'Accuflo a en outre été introduite à la base des nanofils afin de supprimer d'éventuels courts-circuits. Le montage d'un banc de mesure expérimental complet comprenant un pot vibrant, un capteur de force et un oscilloscope a alors été réalisé afin de caractériser ces dispositifs, où le signal piézoélectrique issu d'un transducteur commercial en PZT a pu être clairement mesuré. Bien que ce montage ne permette pas en l'état de mesurer des signaux plus faibles issus des nanogénérateurs ayant été fabriqués, une tension d'environ 15 mV a pu être révélée par l'utilisation d'un banc de mesure similaire, constituant une première démonstration d'un nanogénérateur fonctionnel élaboré au cours de cette thèse. Finalement, des caractérisations plus précises sont amenées à être réalisées afin de déterminer la réponse piézoélectrique des dispositifs fabriqués, en adaptant par exemple l'impédance du système de mesure afin de limiter l'effet de charge ou encore en variant la fréquence d'excitation mécanique appliquée.

Ainsi, tous ces résultats donnent des perspectives prometteuses pour la suite de ces travaux. En particulier, un travail important reste à fournir pour l'intégration de réseaux de nanofils de ZnO optimisés dans les nanogénérateurs piézoélectriques. Pour cela, il convient d'étendre les différentes études exposées au cours de cette thèse pour évaluer directement les différentes stratégies employées sur les performances de ces dispositifs, et d'aboutir ainsi à des nanogénérateurs piézoélectriques hautement efficaces par l'utilisation de réseaux de nanofils de ZnO aux propriétés morphologiques et électriques optimales.

Bibliographie

[1] J.-M. Jancovici, "L'énergie, de quoi s'agit-il exactement ?," can be found under https://jancovici.com/transition-energetique/l-energie-et-nous/lenergie-de-quoi-sagit-il-exactement/, **2011**.

[2] J.-M. Jancovici, "Combien suis-je un esclavagiste ?," can be found under https://jancovici.com/transition-energetique/l-energie-et-nous/combien-suis-je-un-esclavagiste/, **2005**.

[3] WWF, *Rapport Planète Vivante 2020*, WWF, Gland, Suisse, **2020**.

[4] B. A. Williams, *One Earth* **2020**, *3*, 371.

[5] Secrétariat de la Convention sur la diversité biologique, Ed. , *Perspectives mondiales de la diversité biologique 3*, Secrétariat De La Convention Sur La Diversité Biologique, Montreal, Quebec, Canada, **2010**.

[6] S. L. Pimm, G. J. Russell, J. L. Gittleman, T. M. Brooks, *Science* **1995**, *269*, 347.

[7] Millennium Ecosystem Assessment (Program), Ed. , *Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis*, Island Press, Washington, DC, **2005**.

[8] J. M. De Vos, L. N. Joppa, J. L. Gittleman, P. R. Stephens, S. L. Pimm, *Conserv. Biol.* **2015**, *29*, 452.

[9] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1513.

[10] "Data and Statistics," can be found under https://www.iea.org/data-and-statistics.

[11] H. Sun, B. K. Edziah, C. Sun, A. K. Kporsu, *Energy Policy* **2019**, *135*, 111002.

[12] H. Herring, R. Roy, *Technovation* **2007**, *27*, 194.

[13] I. F. Akyildiz, W. Su, Y. Sankarasubramaniam, E. Cayirci, *Comput. Netw.* **2002**, *38*, 393.

[14] Th. Arampatzis, J. Lygeros, S. Manesis, *Proc. 2005 IEEE Int. Symp. Mediterrean Conf. Control Autom. Intell. Control 2005* **2005**, 719.

[15] M. Bakni, *Wireless Sensor Network General Structure*, **2020**.

[16] E. Fadel, V. C. Gungor, L. Nassef, N. Akkari, M. G. A. Malik, S. Almasri, I. F. Akyildiz, *Comput. Commun.* **2015**, *71*, 22.

[17] G. Barrenetxea, F. Ingelrest, G. Schaefer, M. Vetterli, *2008 IEEE Int. Zurich Semin. Commun.* **2008**, 98.

[18] P. Corke, T. Wark, R. Jurdak, W. Hu, P. Valencia, D. Moore, *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 1903.

[19] L. M. Oliveira, J. J. Rodrigues, *J. Commun.* **2011**, *6*, 143.

[20] M. Varchola, M. Drutarovský, **2007**, *7*, 9.

[21] L. Yang, M. Ji, Z. Gao, W. Zhang, T. Guo, *2009 First Int. Conf. Inf. Sci. Eng.* **2009**, 2610.

[22] M. Chen, S. Gonzalez, A. Vasilakos, H. Cao, V. C. M. Leung, *Mob. Netw. Appl.* **2011**, *16*, 171.

[23] S. Ullah, H. Higgins, B. Braem, B. Latre, C. Blondia, I. Moerman, S. Saleem, Z. Rahman, K. S. Kwak, *J. Med. Syst.* **2012**, *36*, 1065.

[24] S. Movassaghi, M. Abolhasan, J. Lipman, D. Smith, A. Jamalipour, *IEEE Commun. Surv. Tutor.* **2014**, *16*, 1658.

[25] S. H. Lee, S. Lee, H. Song, H. S. Lee, *MILCOM 2009 - 2009 IEEE Mil. Commun. Conf.* **2009**, 1.

[26] M. P. Đurišić, Z. Tafa, G. Dimić, V. Milutinović, IEEE, Bar, Montenegro, *Mediterranean Conference on Embedded Computing (MECO)*, **2012**, 196.

[27] J. M. Gilbert, F. Balouchi, *Int. J. Autom. Comput.* **2008**, *5*, 334.

[28] A. Nechibvute, A. Chawanda, P. Luhanga, *Smart Mater. Res.* **2012**, *2012*, 1.

[29] F. K. Shaikh, S. Zeadally, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *55*, 1041.

[30] M. T. Penella, J. Albesa, M. Gasulla, in *2009 IEEE Intrumentation Meas. Technol. Conf.*, IEEE, Singapore. Singapore, **2009**, pp. 1625–1630.

[31] M. K. Mishu, Md. Rokonuzzaman, J. Pasupuleti, M. Shakeri, K. S. Rahman, F. A. Hamid, S. K. Tiong, N. Amin, *Electronics* **2020**, *9*, 1345.
[32] T. J. Kaźmierski, S. Beeby, Eds. , *Energy Harvesting Systems: Principles, Modeling and Applications*, Springer, New York, **2011**.
[33] J. M. Baik, J. P. Lee, *Sci. Anf Technol. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 927.
[34] S. Priya, H.-C. Song, Y. Zhou, R. Varghese, A. Chopra, S.-G. Kim, I. Kanno, L. Wu, D. S. Ha, J. Ryu, R. G. Polcawich, *Energy Harvest. Syst.* **2019**, *4*, 3.
[35] N. Sezer, M. Koç, *Nano Energy* **2020**, *80*, 105567.
[36] D. Hu, M. Yao, Y. Fan, C. Ma, M. Fan, M. Liu, *Nano Energy* **2019**, *55*, 288.
[37] F.-R. Fan, Z.-Q. Tian, Z. Lin Wang, *Nano Energy* **2012**, *1*, 328.
[38] A. T. Le, M. Ahmadipour, S.-Y. Pung, *J. Alloys Compd.* **2020**, *844*, 156172.
[39] J. Briscoe, S. Dunn, *Nano Energy* **2015**, *14*, 15.
[40] Y. Hu, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2015**, *14*, 3.
[41] Z. Wang, X. Pan, Y. He, Y. Hu, H. Gu, Y. Wang, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *2015*, 165631.
[42] R. Tao, G. Ardila, R. Hinchet, A. Michard, L. Montès, M. Mouis, in *Future Trends Microelectron.*, Wiley, **2016**, pp. 291–307.
[43] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
[44] D. Lincot, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 778.
[45] S. Xu, Z. L. Wang, *Nano Res.* **2011**, *4*, 1013.
[46] J. Curie, P. Curie, *Bull. Société Minéralogique Fr.* **1880**, *3*, 90.
[47] G. Lippman, *Ann. Chim. Phys.* **1881**, *24*, 145.
[48] P. Curie, J. Curie, *Comptes Rendus Académie Sci.* **1881**, *XCIII*, 1137.
[49] W. Thomson (Lord Kelvin), *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, Cambridge University Press, London, **1904**.
[50] W. Voigt, *Lehrbuch Der Kristallphysik (Mit Ausschluss Der Kristalloptik)*, BG Teubner, Leipzig, Berlin, **1910**.
[51] W. P. Mason, *Acoust. Soc. Am.* **1981**, *70*, 1561.
[52] A. Ballato, in *1996 IEEE Ultrason. Symp. Proc.*, IEEE, San Antonio, TX, USA, **1996**, pp. 575–583.
[53] Z. Wang, Y. Hu, W. Wang, D. Zhou, Y. Wang, H. Gu, *Integr. Ferroelectr.* **2013**, *142*, 24.
[54] C. Falconi, G. Mantini, A. D'Amico, V. Ferrari, in *Piezoelectric Nanomater. Biomed. Appl.* (Eds: G. Ciofani, A. Menciassi), Springer, Berlin, **2012**, pp. 93–133.
[55] K. Uchino, Ed. , *Advanced Piezoelectric Materials*, Woodhead Publishing, Elsevier, **2017**.
[56] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, W. Cao, *Mater. Sci. Eng. R* **2015**, *89*, 1.
[57] J. Hao, *Mater. Sci.* **2019**, 57.
[58] P. K. Panda, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 5049.
[59] K. S. Ramadan, D. Sameoto, S. Evoy, *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, 033001.
[60] W. Yue, J. Yi-jian, *Opt. Mater.* **2003**, *23*, 403.
[61] S. Priya, D. J. Inman, Eds. , *Energy Harvesting Technologies*, Springer US, Boston, MA, **2009**.
[62] *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards Greater Security and Sustainability*, European Commission, Brussels, **2020**.
[63] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3675.
[64] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 2183.
[65] I. B. Kobiakov, *Solid State Commun.* **1980**, *35*, 305.
[66] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu, Eds. , *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, Springer, Berlin ; New York, **2007**.
[67] J. G. Lu, P. Chang, Z. Fan, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2006**, *52*, 49.
[68] X.-Q. Fang, J.-X. Liu, V. Gupta, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1716.

[69] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, M. Minary-Jolandan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4656.
[70] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang, S. X. Mao, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 587.
[71] M. Minary-Jolandan, R. A. Bernal, I. Kuljanishvili, V. Parpoil, H. D. Espinosa, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 970.
[72] R. Agrawal, H. D. Espinosa, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 786.
[73] A. Mitrushchenkov, R. Linguerri, G. Chambaud, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6883.
[74] S. Dai, M. Gharbi, P. Sharma, H. S. Park, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 104305.
[75] M.-T. Hoang, J. Yvonnet, A. Mitrushchenkov, G. Chambaud, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 014309.
[76] H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 223111.
[77] S. Xu, G. Poirier, N. Yao, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2238.
[78] A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Chem. Eng. J.* **2012**, *185–186*, 1.
[79] C. Klingshirn, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 782.
[80] T. Cossuet, Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l'opto-électronique, Université Grenoble Alpes, **2018**.
[81] C. R. A. Catlow, A. M. Stoneham, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1983**, *16*, 4321.
[82] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R10024.
[83] C. Noguera, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, R367.
[84] J. Goniakowski, F. Finocchi, C. Noguera, *Rep. Prog. Phys.* **2008**, *71*, 016501.
[85] J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, G. Feuillet, *Appl. Phys. Rev.* **2016**, *3*, 041303.
[86] S.-H. Na, C.-H. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *54*, 867.
[87] V. Consonni, A. M. Lord, *Nano Energy* **2021**, *83*, 105789.
[88] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 126501.
[89] 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, *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 231.
[90] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 071101.
[91] F. Xiu, J. Xu, P. C. Joshi, C. A. Bridges, M. P. Paranthaman, in *Semicond. Mater. Sol. Photovolt. Cells*, Springer, Cham, **2016**, pp. 105–140.
[92] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 165202.
[93] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 399.
[94] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4.
[95] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 245202.
[96] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 034302.
[97] T. Cossuet, F. Donatini, A. M. Lord, E. Appert, J. Pernot, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 22767.
[98] J. Villafuerte, F. Donatini, J. Kioseoglou, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, J. Pernot, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 16652.
[99] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 44.
[100] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 045504.
[101] E. V. Lavrov, *Phys. B Condens. Matter* **2003**, *340–342*, 195.
[102] E. V. Lavrov, F. Herklotz, J. Weber, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 165210.
[103] R. Heinhold, A. Neiman, J. V. Kennedy, A. Markwitz, R. J. Reeves, M. W. Allen, *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 054120.
[104] V. Avrutin, D. J. Silversmith, H. Morkoç, *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 1269.
[105] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, *Phys. Status Solidi A* **1981**, *66*, 635.
[106] K. Ellmer, *J. Phys. Appl. Phys.* **2001**, *34*, 3097.

[107] T. B. Bateman, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 3309.
[108] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, Y. J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 075505.
[109] R. Agrawal, B. Peng, E. E. Gdoutos, H. D. Espinosa, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3668.
[110] J. Hu, X. W. Liu, B. C. Pan, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 285710.
[111] J. Yvonnet, A. Mitrushchenkov, G. Chambaud, Q.-C. He, S.-T. Gu, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 124305.
[112] Y. Yang, W. Guo, X. Wang, Z. Wang, J. Qi, Y. Zhang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1919.
[113] J. W. Derwin, *Barium Titanate Crystals as a Portable Source of Electric Power*, **1958**, US2856564.
[114] W. H. Ko, *Piezoelectric Energy Converter for Electronic Implants*, **1969**, US3456134.
[115] S. Yando, *Piezoelectric Voltage Generator*, **1970**, US3500451.
[116] S. Yamashita, *Portable Piezoelectric Electric Generating Device*, **1978**, US4091302.
[117] S. R. Anton, H. A. Sodano, *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16*, R1.
[118] M. T. Todaro, F. Guido, V. Mastronardi, D. Desmaele, G. Epifani, L. Algieri, M. De Vittorio, *Microelectron. Eng.* **2017**, *183–184*, 23.
[119] M. Safaei, H. A. Sodano, S. R. Anton, *Smart Mater. Struct.* **2019**, *28*, 113001.
[120] S. Roundy, P. K. Wright, J. Rabaey, *Comput. Commun.* **2003**, *26*, 1131.
[121] Y. B. Jeon, R. Sood, J. -h. Jeong, S.-G. Kim, *Sens. Actuators A* **2005**, *122*, 16.
[122] R. Elfrink, M. Renaud, T. M. Kamel, C. de Nooijer, M. Jambunathan, M. Goedbloed, D. Hohlfeld, S. Matova, V. Pop, L. Caballero, R. van Schaijk, *J. Micromechanics Microengineering* **2010**, *20*, 104001.
[123] C. T. Pan, Z. H. Liu, Y. C. Chen, C. F. Liu, *Sens. Actuators A* **2010**, *159*, 96.
[124] L. Prušáková, P. Novák, P. Kulha, J. Očenášek, J. Savková, L. Pastorek, P. Šutta, *Thin Solid Films* **2015**, *591*, 305.
[125] P. Wang, H. Du, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *86*, 075002.
[126] Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3553.
[127] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 280.
[128] J. Chang, M. Dommer, C. Chang, L. Lin, *Nano Energy* **2012**, *1*, 356.
[129] Z. L. Wang, J. Song, *Science* **2006**, *312*, 242.
[130] P. X. Gao, J. Song, J. Liu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 67.
[131] W. S. Su, Y. F. Chen, C. L. Hsiao, L. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063110.
[132] C.-T. Huang, J. Song, C.-M. Tsai, W.-F. Lee, D.-H. Lien, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4008.
[133] C.-T. Huang, J. Song, W.-F. Lee, Y. Ding, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4766.
[134] X. Wang, J. Song, F. Zhang, C. He, Z. Hu, Z. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2155.
[135] Y.-F. Lin, J. Song, Y. Ding, S.-Y. Lu, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 022105.
[136] C.-Y. Chen, T.-H. Liu, Y. Zhou, Y. Zhang, Y.-L. Chueh, Y.-H. Chu, J.-H. He, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2012**, *1*, 424.
[137] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 34.
[138] Z. Wang, J. Hu, A. P. Suryavanshi, K. Yum, M.-F. Yu, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2966.
[139] S. Bai, Q. Xu, L. Gu, F. Ma, Y. Qin, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2012**, *1*, 789.
[140] C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y.-K. Fuh, L. Lin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 726.
[141] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 366.
[142] G. Zhu, R. Yang, S. Wang, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3151.
[143] Y. Qin, R. Yang, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18734.
[144] X. Chen, S. Xu, N. Yao, Y. Shi, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2133.
[145] W. Wu, S. Bai, M. Yuan, Y. Qin, Z. L. Wang, T. Jing, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6231.
[146] H. B. Kang, J. Chang, K. Koh, L. Lin, Y. S. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10576.

[147] J. Chang, L. Lin, in *2011 16th Int. Solid-State Sens. Actuators Microsyst. Conf.*, IEEE, Beijing, China, **2011**, pp. 747–750.
[148] J. Fang, X. Wang, T. Lin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11088.
[149] B.-S. Lee, B. Park, H.-S. Yang, J. W. Han, C. Choong, J. Bae, K. Lee, W.-R. Yu, U. Jeong, U.-I. Chung, J.-J. Park, O. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3520.
[150] D. Mandal, S. Yoon, K. J. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 831.
[151] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 102.
[152] S. Xu, Y. Wei, J. Liu, R. Yang, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4027.
[153] C. Xu, X. Wang, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5866.
[154] J. Liu, P. Fei, J. Song, X. Wang, C. Lao, R. Tummala, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 328.
[155] Y. Qin, X. Wang, Z. L. Wang, *Nature* **2008**, *451*, 809.
[156] J. Zhang, M. K. Li, L. Y. Yu, L. L. Liu, H. Zhang, Z. Yang, *Appl. Phys. A* **2009**, *97*, 869.
[157] C.-L. Hsu, K.-C. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9351.
[158] B. Saravanakumar, R. Mohan, K. Thiyagarajan, S.-J. Kim, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16646.
[159] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2572.
[160] Y. Hu, L. Lin, Y. Zhang, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 110.
[161] S. N. Cha, J.-S. Seo, S. M. Kim, H. J. Kim, Y. J. Park, S.-W. Kim, J. M. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4726.
[162] M.-Y. Choi, D. Choi, M.-J. Jin, I. Kim, S.-H. Kim, J.-Y. Choi, S. Y. Lee, J. M. Kim, S.-W. Kim, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2185.
[163] D. Choi, M.-Y. Choi, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-S. Seo, J.-Y. Choi, S. Y. Lee, J. M. Kim, S.-W. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1379.
[164] D. Choi, M.-Y. Choi, W. M. Choi, H.-J. Shin, H.-K. Park, J.-S. Seo, J. Park, S.-M. Yoon, S. J. Chae, Y. H. Lee, S.-W. Kim, J.-Y. Choi, S. Y. Lee, J. M. Kim, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2187.
[165] K.-H. Kim, K. Y. Lee, J.-S. Seo, B. Kumar, S.-W. Kim, *Small* **2011**, *7*, 2577.
[166] M. Lee, J. Bae, J. Lee, C.-S. Lee, S. Hong, Z. L. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3359.
[167] J.-H. Tian, J. Hu, S.-S. Li, F. Zhang, J. Liu, J. Shi, X. Li, Z.-Q. Tian, Y. Chen, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 245601.
[168] A. Yu, H. Li, H. Tang, T. Liu, P. Jiang, Z. L. Wang, *Phys. Status Solidi RRL* **2011**, *5*, 162.
[169] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3086.
[170] T. T. Pham, K. Y. Lee, J.-H. Lee, K.-H. Kim, K.-S. Shin, M. K. Gupta, B. Kumar, S.-W. Kim, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 841.
[171] J. I. Sohn, S. N. Cha, B. G. Song, S. Lee, S. M. Kim, J. Ku, H. J. Kim, Y. J. Park, B. L. Choi, Z. L. Wang, J. M. Kim, K. Kim, *Energy Env. Sci* **2013**, *6*, 97.
[172] S.-H. Shin, Y.-H. Kim, M. H. Lee, J.-Y. Jung, J. H. Seol, J. Nah, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10844.
[173] C. Opoku, A. S. Dahiya, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, N. Camara, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 69925.
[174] C. Opoku, A. S. Dahiya, C. Oshman, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, N. Camara, *Phys. Procedia* **2015**, *70*, 858.
[175] G. Poulin-Vittrant, C. Oshman, C. Opoku, A. S. Dahiya, N. Camara, D. Alquier, L.-P. T. H. Hue, M. Lethiecq, *Phys. Procedia* **2015**, *70*, 909.
[176] T. Zhao, Y. Fu, Y. Zhao, L. Xing, X. Xue, *J. Alloys Compd.* **2015**, *648*, 571.
[177] F. L. Boughey, T. Davies, A. Datta, R. A. Whiter, S.-L. Sahonta, Sohini Kar-Narayan, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 28LT02.
[178] S. Kannan, M. Parmar, R. Tao, G. Ardila, M. Mouis, *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *773*, 012071.
[179] S. Lu, Q. Liao, J. Qi, S. Liu, Y. Liu, Q. Liang, G. Zhang, Y. Zhang, *Nano Res.* **2016**, *9*, 372.
[180] D. Yang, Y. Qiu, Q. Jiang, Z. Guo, W. Song, J. Xu, Y. Zong, Q. Feng, X. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 063901.
[181] R. Tao, M. Parmar, G. Ardila, P. Oliveira, D. Marques, L. Montès, M. Mouis, *Semicond. Sci. Technol.* **2017**, *32*, 064003.

[182] A. S. Dahiya, F. Morini, S. Boubenia, C. Justeau, K. Nadaud, K. P. Rajeev, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, *J. Phys. Conf. Ser.* **2018**, *1052*, 012028.
[183] A. S. Dahiya, F. Morini, S. Boubenia, K. Nadaud, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1700249.
[184] Q. Wang, Y. Qiu, D. Yang, B. Li, X. Zhang, Y. Tang, L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113*, 053901.
[185] L. Kang, H. An, J. Y. Park, M. H. Hong, S. Nahm, C. G. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *475*, 969.
[186] C. Justeau, T. S. Tlemcani, G. Poulin-Vittrant, K. Nadaud, D. Alquier, *Materials* **2019**, *12*, 2511.
[187] H. Sun, H. Tian, Y. Yang, D. Xie, Y.-C. Zhang, X. Liu, S. Ma, H.-M. Zhao, T.-L. Ren, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6117.
[188] R. Zhang, M. Hummelgård, M. Olsen, J. Örtegren, H. Olin, *Semicond. Sci. Technol.* **2017**, *32*, 054002.
[189] S. Xu, B. J. Hansen, Z. L. Wang, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 93.
[190] J. H. Jung, M. Lee, J.-I. Hong, Y. Ding, C.-Y. Chen, L.-J. Chou, Z. L. Wang, *ACS Nano* **2011**, *5*, 10041.
[191] P. G. Kang, B. K. Yun, K. D. Sung, T. K. Lee, M. Lee, N. Lee, S. H. Oh, W. Jo, H. J. Seog, C. W. Ahn, I. W. Kim, J. H. Jung, *RSC Adv* **2014**, *4*, 29799.
[192] L. Lu, N. Jamond, P. Chrétien, F. Houzé, L. Travers, J. C. Harmand, F. Glas, F. H. Julien, E. Lefeuvre, N. Gogneau, M. Tchernycheva, *J. Phys. Conf. Ser.* **2016**, *773*, 012010.
[193] M. W. Allen, M. M. Alkaisi, S. M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103520.
[194] L. J. Brillson, Y. Lu, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 121301.
[195] N. Doumit, G. Poulin-Vittrant, *Adv. Theory Simul.* **2020**, *3*, 2000128.
[196] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montes, M. Mouis, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 971.
[197] G. Romano, G. Mantini, A. Di Carlo, A. D'Amico, C. Falconi, Z. L. Wang, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 465401.
[198] G. Tian, D. Xiong, Y. Su, T. Yang, Y. Gao, C. Yan, W. Deng, L. Jin, H. Zhang, X. Fan, C. Wang, W. Deng, W. Yang, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 4270.
[199] R. Bahariqushchi, S. Cosentino, M. Scuderi, E. Dumons, L. P. Tran-Huu-Hue, V. Strano, D. Grandjean, P. Lievens, G. Poulin-Vittrant, C. Spinella, A. Terrasi, G. Franzò, S. Mirabella, *Nanoscale* **2020**, *12*, 19213.
[200] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 113.
[201] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
[202] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, P. H. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3046.
[203] Y. Sun, G. M. Fuge, M. N. R. Ashfold, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 21.
[204] J.-J. Wu, S.-C. Liu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 215.
[205] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, G.-C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4232.
[206] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 123.
[207] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3350.
[208] S. Baruah, J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 013001.
[209] K. Fujita, K. Murata, T. Nakazawa, I. Kayama, *J. Ceram. Assoc. Jpn.* **1984**, *92*, 227.
[210] M. A. Vergés, A. Mifsud, C. J. Serna, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 959.
[211] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4395.
[212] C. Verrier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Rafhay, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13111.
[213] P. Gaffuri, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, M. Salaün, V. Consonni, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10269.
[214] S. P. Dagnall, D. N. Hague, A. D. C. Towl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 2161.

[215] A. Kuzmin, S. Obst, J. Purans, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 10065.
[216] M. Q. Fatmi, T. S. Hofer, B. R. Randolf, B. M. Rode, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054514.
[217] I. Persson, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1901.
[218] M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, Y. Sun, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8679.
[219] M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. H. Hahn, E. J. Kim, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6024.
[220] M.-K. Liang, M. J. Limo, A. Sola-Rabada, M. J. Roe, C. C. Perry, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4119.
[221] K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H. Majidi, B. A. Bunker, J. B. Baxter, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6162.
[222] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, *J Mater Chem* **2004**, *14*, 2575.
[223] A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, J. Dutta, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39*, 49.
[224] V. Strano, R. G. Urso, M. Scuderi, K. O. Iwu, F. Simone, E. Ciliberto, C. Spinella, S. Mirabella, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28189.
[225] R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5242.
[226] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, J. B. Baxter, *Langmuir* **2011**, *27*, 3672.
[227] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*, World Scientific, New Jersey, **2016**.
[228] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3773.
[229] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3031.
[230] Z. R. Tian, B. Mckenzie, H. Konishi, H. Xu, J. A. Voigt, J. Liu, M. A. Rodriguez, M. J. Mcdermott, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 821.
[231] J.-H. Choy, E.-S. Jang, J.-H. Won, J.-H. Chung, D.-J. Jang, Y.-W. Kim, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1911.
[232] C.-H. Hung, W.-T. Whang, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 705.
[233] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1231.
[234] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, R. P. H. Chang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1001.
[235] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2378.
[236] J. Qiu, X. Li, W. He, S.-J. Park, H.-K. Kim, Y.-H. Hwang, J.-H. Lee, Y.-D. Kim, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155603.
[237] R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A. Gregg, *Langmuir* **2004**, *20*, 5114.
[238] J. B. Cui, C. P. Daghlian, U. J. Gibson, R. Püsche, P. Geithner, L. Ley, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 044315.
[239] R. Liu, A. A. Vertegel, E. W. Bohannan, T. A. Sorenson, J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 508.
[240] K. Govender, D. S. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West, D. Coleman, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1221.
[241] B. Cao, W. Cai, G. Duan, Y. Li, Q. Zhao, D. Yu, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2567.
[242] P.-X. Gao, J. L. Lee, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13763.
[243] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, Z. L. Wang, *J. Mater. Res.* **2008**, *23*, 2072.
[244] S. Xu, N. Adiga, S. Ba, T. Dasgupta, C. F. J. Wu, Z. L. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1803.
[245] G. Niarchos, E. Makarona, C. Tsamis, *Microsyst. Technol.* **2010**, *16*, 669.
[246] X. Wen, W. Wu, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9469.
[247] M. R. Alenezi, S. J. Henley, S. R. P. Silva, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8516.
[248] S. Boubenia, A. S. Dahiya, G. Poulin-Vittrant, F. Morini, K. Nadaud, D. Alquier, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 15187.

[249] A. M. Lord, V. Consonni, T. Cossuet, F. Donatini, S. P. Wilks, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 13217.
[250] Y. Geng, K. Jeronimo, M. A. Bin Che Mahzan, P. Lomax, E. Mastropaolo, R. Cheung, *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 2814.
[251] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, **2007**, *18*, 035605.
[252] J. Song, S. Lim, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 596.
[253] M. Wang, C.-H. Ye, Y. Zhang, H.-X. Wang, X.-Y. Zeng, L.-D. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2008**, *19*, 211.
[254] W. Wu, G. Hu, S. Cui, Y. Zhou, H. Wu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4014.
[255] J. Liu, J. She, S. Deng, J. Chen, N. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11685.
[256] R. Erdélyi, T. Nagata, D. J. Rogers, F. H. Teherani, Z. E. Horváth, Z. Lábadi, Z. Baji, Y. Wakayama, J. Volk, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2515.
[257] S.-W. Chen, J.-M. Wu, *Acta Mater.* **2011**, *59*, 841.
[258] S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne, H. Roussel, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25106.
[259] S. Guillemin, E. Appert, H. Roussel, B. Doisneau, R. Parize, T. Boudou, G. Bremond, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21694.
[260] S. Guillemin, R. Parize, J. Carabetta, V. Cantelli, D. Albertini, B. Gautier, G. Brémond, D. D. Fong, H. Renevier, V. Consonni, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 095704.
[261] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, *Chemosensors* **2019**, *7*, 7.
[262] M. Guo, P. Diao, S. Cai, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1864.
[263] S.-F. Wang, T.-Y. Tseng, Y.-R. Wang, C.-Y. Wang, H.-C. Lu, W.-L. Shih, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2008**, *5*, 419.
[264] J. Y. Chen, K. W. Sun, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 930.
[265] J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S.-J. Park, H.-K. Kim, Y.-H. Hwang, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 195602.
[266] G. Amin, M. H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur, M. Willander, *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 269692.
[267] Y.-M. Lee, H.-W. Yang, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 615.
[268] H. Wang, J. Xie, K. Yan, M. Duan, *J. Mater. Sci. Technol.* **2011**, *27*, 153.
[269] D. Singh, A. A. Narasimulu, L. Garcia-Gancedo, Y. Q. Fu, N. Soin, G. Shao, J. K. Luo, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 275601.
[270] Q. Ahsanulhaq, A. Umar, Y. B. Hahn, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 115603.
[271] G. Syrrokostas, K. Govatsi, S. N. Yannopoulos, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 2140.
[272] C. Xu, P. Shin, L. Cao, D. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 125.
[273] L. Chen, X. Li, L. Qu, C. Gao, Y. Wang, F. Teng, Z. Zhang, X. Pan, E. Xie, *J. Alloys Compd.* **2014**, *586*, 766.
[274] D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, E. Koudoumas, E. Kymakis, N. Katsarakis, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8764.
[275] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 455.
[276] R. Parize, J. D. Garnier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, V. Consonni, *ACS Omega* **2018**, *3*, 12457.
[277] B. Liu, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4430.
[278] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12954.
[279] J. H. Kim, D. Andeen, F. F. Lange, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2453.
[280] J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden, J. M. Jacobson, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 596.
[281] Y. Tak, K. Yong, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19263.
[282] B. S. Kang, S. J. Pearton, F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 083104.

[283] X. Chen, P. Lin, X. Yan, Z. Bai, H. Yuan, Y. Shen, Y. Liu, G. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3216.
[284] J. J. Cheng, S. M. Nicaise, K. K. Berggren, S. Gradečak, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 753.
[285] S. J. Kwon, J.-H. Park, J.-G. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 133112.
[286] J. W. P. Hsu, Z. R. Tian, N. C. Simmons, C. M. Matzke, J. A. Voigt, J. Liu, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 83.
[287] C. H. Wang, A. S. W. Wong, G. W. Ho, *Langmuir* **2007**, *23*, 11960.
[288] R. Kitsomboonloha, S. Baruah, M. T. Z. Myint, V. Subramanian, J. Dutta, *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 2352.
[289] J. J. Richardson, F. F. Lange, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2576.
[290] D. Yuan, R. Guo, Y. Wei, W. Wu, Y. Ding, Z. L. Wang, S. Das, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3484.
[291] Y. Wei, W. Wu, R. Guo, D. Yuan, S. Das, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3414.
[292] K. S. Kim, H. Jeong, M. S. Jeong, G. Y. Jung, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3055.
[293] Y.-J. Kim, C.-H. Lee, Y. J. Hong, G.-C. Yi, S. S. Kim, H. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163128.
[294] S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14958.
[295] J. Volk, T. Nagata, R. Erdélyi, I. Bársony, A. L. Tóth, I. E. Lukács, Zs. Czigány, H. Tomimoto, Y. Shingaya, T. Chikyow, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 699.
[296] S. Xu, Y. Ding, Y. Wei, H. Fang, Y. Shen, A. K. Sood, D. L. Polla, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6670.
[297] S. Zhang, Y. Shen, H. Fang, S. Xu, J. Song, Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10606.
[298] G. P. Li, L. Jiang, S. J. Wang, X. W. Sun, X. Chen, T. Wu, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4885.
[299] J. M. Lee, Y.-S. No, S. Kim, H.-G. Park, W. I. Park, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6325.
[300] V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemin, F. Donatini, I.-C. Robin, J. Kioseoglou, F. Robaut, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4761.
[301] T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin, V. Consonni, *Langmuir* **2017**, *33*, 6269.
[302] T. Cossuet, H. Roussel, J.-M. Chauveau, O. Chaix-Pluchery, J.-L. Thomassin, E. Appert, V. Consonni, *Nanotechnology* **2018**, *29*, 475601.
[303] J. J. Richardson, D. Estrada, S. P. DenBaars, C. J. Hawker, L. M. Campos, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14417.
[304] S. Oh, T. Nagata, J. Volk, Y. Wakayama, *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 095003.
[305] Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. Li, M. Suzuki, S. Kai, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1197.
[306] C. Zhang, X. Huang, H. Liu, S. J. Chua, C. A. Ross, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 485604.
[307] C. Li, G. Hong, P. Wang, D. Yu, L. Qi, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 891.
[308] Z. Szabó, J. Volk, E. Fülöp, A. Deák, I. Bársony, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **2013**, *11*, 1.
[309] J. Lee, S. Cha, J. Kim, H. Nam, S. Lee, W. Ko, K. L. Wang, J. Park, J. Hong, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4183.
[310] Y.-T. Chang, J.-Y. Chen, T.-P. Yang, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, P.-H. Yeh, W.-W. Wu, *Nano Energy* **2014**, *8*, 291.
[311] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2331.
[312] S. Allami, Z. D. Abid Ali, Y. Li, H. Hamody, B. H. Jawad, L. Liu, T. Li, *Heliyon* **2017**, *3*, e00423.
[313] K. C. Pradel, Y. Ding, W. Wu, Y. Bando, N. Fukata, Z. L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4287.

[314] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, V. Sontea, A. Schulte, *Sens. Actuators Phys.* **2013**, *189*, 399.
[315] İ. Polat, S. Yılmaz, İ. Altın, E. Bacaksız, M. Sökmen, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148*, 528.
[316] M. Raja, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, R. Balasundaraprabhu, *Superlattices Microstruct.* **2014**, *72*, 102.
[317] R. Shabannia, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1118*, 157.
[318] A. Hassanpour, P. Guo, S. Shen, P. Bianucci, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 435707.
[319] B. S. Mwankemwa, M. J. Legodi, M. Mlambo, J. M. Nel, M. Diale, *Superlattices Microstruct.* **2017**, *107*, 163.
[320] A. H. Rakhsha, H. Abdizadeh, E. Pourshaban, M. R. Golobostanfard, V. R. Mastelaro, M. Montazerian, *Materialia* **2019**, *5*, 100212.
[321] E.-C. Lee, K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115210.
[322] J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 252105.
[323] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei, C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 155504.
[324] W.-J. Lee, J. Kang, K. J. Chang, *Phys. B* **2006**, *376–377*, 699.
[325] Y. Yan, M. M. Al-Jassim, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 181912.
[326] T. Pauporté, O. Lupan, J. Zhang, T. Tugsuz, I. Ciofini, F. Labat, B. Viana, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11871.
[327] O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, M. Ahmadi, B. R. Cuenya, L. Chow, I. Tiginyanu, B. Viana, T. Pauporté, R. Adelung, *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *223*, 893.
[328] T. Yamamoto, H. Katayama, Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L166.
[329] C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, V. Consonni, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 345601.
[330] S. Guillemin, L. Rapenne, H. Roussel, E. Sarigiannidou, G. Brémond, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20738.
[331] L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, Y. Zheng, K. Domen, A. Gupta, C. A. Grimes, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 213.
[332] C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2012**, *42*, 399.
[333] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár, *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 186.
[334] P. Scherrer, *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. – Math.-Phys. Kl.* **1918**, 98.
[335] J. E. Boercker, J. B. Schmidt, E. S. Aydil, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2783.
[336] J. L. Rouvière, E. Sarigiannidou, *Ultramicroscopy* **2005**, *106*, 1.
[337] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **1998**, *74*, 131.
[338] J. Liu, B. Qiao, Y. Song, Y. Huang, J. (Jimmy) Liu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15332.
[339] G. D. Barmparis, I. N. Remediakis, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 085457.
[340] "NIST46," can be found under https://www.nist.gov/srd/nist46.
[341] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman And Company, New York, **2006**.
[342] D. Kashchiev, G. M. van Rosmalen, *Cryst. Res. Technol.* **2003**, *38*, 555.
[343] C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 29476.
[344] E. H. Oelkers, H. C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, *52*, 63.
[345] A. Fick, *Ann. Phys. Chem.* **1855**, *170*, 59.
[346] H. Bateman, A. Erdélyi, *Tables of Integral Transforms*, McGraw-Hill Book Company, New York, **1954**.
[347] S. Arrhenius, *Z. Für Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226.
[348] M. Hartmann, T. Clark, R. van Eldik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7843.
[349] C. W. Bock, A. K. Katz, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3754.
[350] S. Lee, J. Kim, J. K. Park, K. S. Kim, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14329.
[351] W. W. Rudolph, C. C. Pye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4583.
[352] M. Valtiner, S. Borodin, G. Grundmeier, *Langmuir* **2008**, *24*, 5350.
[353] G. Kresse, O. Dulub, U. Diebold, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245409.

[354] J. Valsa, L. Brančik, *Int. J. Numer. Model. Electron. Netw. Devices Fields* **1998**, *11*, 153.
[355] Juraj, *Numerical Inversion of Laplace Transforms in Matlab*, **2011**.
[356] C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, S. Labau, B. Pelissier, E. Appert, V. Consonni, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1612.
[357] M. Willander, O. Nur, Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Lorenz, B. Q. Cao, J. Zúñiga Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A. Che Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H. S. Kwack, J. Guinard, D. Le Si Dang, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 332001.
[358] W. Tian, H. Lu, L. Li, *Nano Res.* **2015**, *8*, 382.
[359] V. Consonni, J. Briscoe, E. Kärber, X. Li, T. Cossuet, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 362001.
[360] L. Zhu, W. Zeng, *Sens. Actuators Phys.* **2017**, *267*, 242.
[361] C. Verrier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Rafhay, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3573.
[362] A. Degen, M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 667.
[363] D. Huang, Y.-J. Zhao, D.-H. Chen, Y.-Z. Shao, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 182509.
[364] H. Qiu, F. Gallino, C. Di Valentin, Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 066401.
[365] R.-C. Wang, H.-Y. Lin, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 263.
[366] A. Iribarren, E. Hernández-Rodríguez, L. Maqueira, *Mater. Res. Bull.* **2014**, *60*, 376.
[367] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *A32*, 751.
[368] D. L. Hou, X. J. Ye, H. J. Meng, H. J. Zhou, *Appl Phys Lett* **2007**, *90*, 142502.
[369] M. Shuai, L. Liao, H. B. Lu, L. Zhang, J. C. Li, D. J. Fu, *J. Phys. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 135010.
[370] H. Liu, J. Yang, Z. Hua, Y. Zhang, L. Yang, L. Xiao, Z. Xie, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4162.
[371] D. Chakraborti, J. Narayan, J. T. Prater, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 062504.
[372] X. Wang, J. B. Xu, W. Y. Cheung, J. An, N. Ke, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 212502.
[373] G. Z. Xing, J. B. Yi, J. G. Tao, T. Liu, L. M. Wong, Z. Zhang, G. P. Li, S. J. Wang, J. Ding, T. C. Sum, C. H. A. Huan, T. Wu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3521.
[374] M. Fu, Y. Li, S. wu, P. Lu, J. Liu, F. Dong, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1587.
[375] M. Willander, L. L. Yang, A. Wadeasa, S. U. Ali, M. H. Asif, Q. X. Zhao, O. Nur, *J Mater Chem* **2009**, *19*, 1006.
[376] T. Terasako, K. Ohnishi, H. Okada, S. Obara, M. Yagi, *Thin Solid Films* **2017**, *644*, 146.
[377] H. Liang, M. Upmanyu, H. Huang, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 241403.
[378] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1974.
[379] F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, A. H. Romero, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 053516.
[380] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 10543.
[381] M. Zhao, X. Wang, L. Ning, J. Jia, X. Li, L. Cao, *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 588.
[382] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M. J. Callahan, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 165202.
[383] T. Sander, C. T. Reindl, M. Giar, B. Eifert, M. Heinemann, C. Heiliger, P. J. Klar, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 045203.
[384] G. Kliche, Z. V. Popovic, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 10060.
[385] "XPS Interpretation of Copper," can be found under https://xpssimplified.com/elements/copper.php.
[386] L. S. Vlasenko, G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125210.
[387] J. L. Lyons, J. B. Varley, D. Steiauf, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *J. Appl. Phys.* **2017**, *122*, 035704.
[388] R. O. James, T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 65.
[389] D. W. Fuerstenau, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 524.

[390] C. Kunze, M. Valtiner, R. Michels, K. Huber, G. Grundmeier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12959.
[391] R. Araneo, G. Lovat, P. Burghignoli, C. Falconi, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4719.
[392] Y. Gao, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2499.
[393] J. Cui, U. Gibson, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 155302.
[394] B. Weintraub, Y. Deng, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10162.
[395] Q. C. Bui, G. Ardila, E. Sarigiannidou, H. Roussel, C. Jiménez, O. Chaix-Pluchery, Y. Guerfi, F. Bassani, F. Donatini, X. Mescot, B. Salem, V. Consonni, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 29583.
[396] K. Nadaud, F. Morini, A. S. Dahiya, C. Justeau, S. Boubenia, K. P. Rajeev, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 063901.

Communications

Publications

- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, and V. Consonni. Formation Mechanisms of ZnO Nanowires on Au Seed Layers for Piezoelectric Devices. *Nanotechnology* **2019**, 30, 345601.
- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, and V. Consonni. Modeling the Elongation of Nanowires grown by Chemical Bath Deposition Using a Predictive Approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123, 29476-29483.
- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, S. Labau, B. Pelissier, E. Appert, and V. Consonni. Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires Using Copper Nitrate as an Additive for Compensating Doping. *Inorganic Chemistry* **2021**, 60, 1612-1623.

Conférences

- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, and V. Consonni. Nucleation and Growth Mechanisms of ZnO Nanowires on Au Thin Films by Chemical Bath Deposition for Piezoelectric Nanogenerators (Poster). *NanoSea* **2018**, Carqueiranne.
- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, and V. Consonni. Nucleation and Growth Mechanisms of ZnO Nanowires on Au Thin Films by Chemical Bath Deposition for Piezoelectric Nanogenerators (Poster). *Journées de la Matière Condensée* **2018**, Grenoble.
- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, and V. Consonni. Nucleation and Growth Mechanisms of ZnO Nanowires on Au Thin Films by Chemical Bath Deposition for Piezoelectric Nanogenerators (Poster). *Nano2sense* **2018**, Grenoble.
- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, and V. Consonni. Formation Mechanisms of ZnO Nanowires on Au Seed Layers for Piezoelectric Devices. (Oral). *E-MRS Spring Meeting* **2019**, Nice.
- C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, H. Roussel, E. Sarigiannidou, F. Bassani, E. Appert, S. Labau, and V. Consonni. Formation Mechanisms of ZnO Nanowires on Polycrystalline Au Seed Layers for Piezoelectric Devices. (Oral). *Journées Nationales des Nanofils semiconducteurs* **2019**, Écully.

Autres

- 2 brevets déposés.
- 1er prix du concours photo 2018 du CMTC.