

Thèse de doctorat
Pour obtenir le grade de Docteur de
l'UNIVERSITÉ DE MONS,
de l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE et de l'INSA
HAUTS-DE-FRANCE

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'École Doctorale est accréditée :

Électronique et photonique

Présentée et soutenue par Imen BEN KHALED

Le 27/01/2026, à Mons

École doctorale :

École Doctorale de l'université de Mons.

École Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF n°635).

Unités de recherche :

1. Laboratoire de Physique des Nanomatériaux et Energie (LPNE), Institut Matériaux, Université de Mons.
2. Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie – Site de Valenciennes (IEMN – UMR CNRS 8520).

**Élaboration et caractérisation des propriétés structurales,
électriques et piézoélectriques de nanostructures d'oxyde de zinc
pour la récupération d'énergie**

JURY

Prof. Philippe Leclère	UMONS	Co-promoteur
Prof. Elhadj Dogheche	UPHF	Co-promoteur
Prof. Gabriel Velu	Université d'Artois	Rapporteur
Prof. Brice Gautier	INSA Lyon	Rapporteur
Prof. Michel Voué	UMONS	Président du jury/ Examineur
Prof. Sophie Barrau	ULille	Examinatrice
Dr. Rabah Boukherroub	ULille	Examineur
Prof. Damien Thiry	UMONS	Secrétaire du jury/ Examineur

À Ma mère
À mes sœurs
À Liam et Yahia

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre le laboratoire de physique des nanomatériaux et énergie (LPNE) de l'Université de Mons (Belgique) et l'institut d'électronique et de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) de l'Université Polytechnique Hauts-de-France.

Je souhaite adresser mes remerciements à mes co-promoteurs de thèse. Je remercie Prof. Elhadj Dogheche, co-promoteur côté IEMN, pour m'avoir accueillie au sein de l'IEMN et m'avoir permis d'y mener une partie de mes travaux de recherche. J'exprime en revanche une profonde et sincère gratitude au Prof. Philippe Leclère, co-promoteur côté LPNE. Son professionnalisme, sa disponibilité, la qualité de son encadrement scientifique et son sens humain ont été déterminants pour la réussite de cette thèse. Son accompagnement constant, son aide précieuse face aux difficultés rencontrées et sa contribution scientifique majeure ont eu un impact extrêmement positif sur le déroulement de mes travaux, tant au LPNE qu'à l'IEMN.

Je remercie chaleureusement mes collègues du LPNE. En particulier, Pierre pour sa formation rigoureuse et approfondie à l'AFM, ainsi que Sergio, Ismail et Joséphine pour leur aide, leur gentillesse et l'excellente ambiance de travail qu'ils ont su instaurer.

Mes remerciements vont également à mes collègues de l'IEMN, Reda, Amin, Nour, Rachida, Namarig et Zikriya, pour les échanges scientifiques, l'entraide, mais aussi pour les nombreux moments de rires et d'humour qui ont largement contribué à rendre cette expérience plus humaine et conviviale. Je remercie tout particulièrement Hatem, maître de conférences à l'UPHF, pour ses encouragements et son soutien moral tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier Thierry Melin, directeur de l'IEMN de Lille, ainsi que son équipe, pour leur intervention et leur soutien institutionnel. Leur implication a été déterminante dans la résolution de difficultés rencontrées au cours de cette thèse, permettant d'assurer la continuité des travaux dans un cadre administratif et humain stabilisé.

Mes remerciements les plus profonds et les plus sincères s'adressent à ma mère, pilier fondamental de ma vie. C'est grâce à elle, et pour elle, que j'ai mené et achevé cette thèse. Femme forte et résiliente, elle a tout fait, tout donné et tout sacrifié pour moi et mes sœurs. Je remercie également mes sœurs, Marwa, Rihab et Ines, pour leur soutien indéfectible, ainsi que mes neveux Liam et Yahia, véritables sources de bonheur, de tendresse et de joie, dont la simple présence a illuminé cette période exigeante.

Je souhaite terminer ces remerciements en m'adressant à moi-même, pour le courage, la persévérance et la résilience dont j'ai fait preuve face aux nombreuses épreuves et difficultés rencontrées, et pour avoir mené ce travail à son terme avec détermination. Je me dédie à moi-même pour ces nombreuses années d'études, d'efforts, de dépassement de soi et de moments de célébration. Ce fut un parcours intense et exigeant. L'essentiel désormais est de ne pas céder à la panique : je suis docteur.

Table des matières

Introduction générale	11
I. Chapitre 1 : Piézoélectricité et Récupération d'énergie : état de l'art.....	15
1. Introduction.....	15
2. La piézoélectricité	15
2.1. Historique.....	15
2.2. Définition.....	16
2.3. Les matériaux piézoélectriques	19
2.3.1. Matériaux naturels.....	19
2.3.2. Céramiques.....	19
2.3.3. Monocristaux	19
2.3.4. Polymères	19
2.3.5. Semi-conducteurs.....	20
3. Récupération d'énergie piézoélectrique.....	21
4. Généralités sur l'oxyde de Zinc.....	22
4.1. Définition.....	23
4.2. Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)	23
4.2.1. Structure cristalline.....	23
4.2.2. Propriétés électriques	24
4.2.3. Propriétés piézoélectriques	25
4.3. Nanostructures de ZnO et techniques d'élaboration	25
4.3.1. Techniques d'élaboration	26
a) Approches top-down (descendante) et bottom-up (ascendante).....	26
b) Couches minces	26
c) Nanofils	28
4.4. Applications du ZnO	28
4.4.1. Les cellules solaires.....	28
4.4.2. Nano-générateurs piézoélectriques	29
4.4.3. Capteurs de gaz à base de ZnO	30
5. Conclusion	30
II. Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisation de ZnO en couches minces et nanofils.....	33
1. Introduction.....	33
2. Techniques d'élaboration	33
2.1. Pulvérisation cathodique	33
2.2. Synthèse hydrothermale	36

2.2.1.	Principe	36
3.	Techniques de caractérisations	37
3.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	37
3.2.	Microscopie électronique à balayage/ spectroscopie dispersive en énergie.....	40
3.3.	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)	41
3.4.	Microscopie à force atomique conductrice (Conductive AFM, CAFM)	43
3.5.	Microscopie à force piézoélectrique (Piezoresponse Force Microscopy, PFM)...	44
3.6.	Contributions non piézoélectriques dans les mesures PFM.....	47
3.6.1.	Contributions électrostatiques	47
3.6.2.	Contributions électrochimiques	48
3.6.3.	Autres contributions non piézoélectriques	48
3.6.4.	Contributions non piézoélectriques et stratégies pour les minimiser	48
4.	Conclusion	50
III.	Chapitre 3 : Couches de germination de ZnO : influences des paramètres de dépôt.....	51
1.	Introduction.....	51
2.	Élaboration des couches de germination de ZnO	51
2.1.	Choix et nettoyage du substrat.....	52
2.2.	Métallisation par électrode inférieure	52
2.3.	Fabrication de la cible	53
2.4.	Paramètres de dépôt.....	54
3.	Résultats et discussions.....	56
3.1.	Influence du rapport gazeux Ar/O ₂	56
3.2.	Influence de l'épaisseur de la couche de germination	61
3.3.	Propriétés électriques et piézoélectriques de la couche de germination	65
3.3.1.	Propriétés électriques	65
3.3.2.	Propriétés piézoélectriques	69
4.	Conclusion	74
IV.	Chapitre 4 : Les nanofils de ZnO : Propriétés structurales, électriques et piézoélectriques	77
1.	Introduction.....	77
2.	Synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO	77
3.	Résultats et discussions.....	79
3.1.	Influence du temps de synthèse	80
3.2.	Influence de l'épaisseur de la couche de germination	84
3.2.1.	Synthèse des NFs de ZnO sans couche de germination	84
3.2.2.	Influence de l'épaisseur de la couche de germination	86

3.3.	Propriétés électriques et piézoélectriques des NFs de ZnO	89
3.3.1.	Propriétés électriques	90
3.3.2.	Propriétés piézoélectriques	91
4.	Conclusion	95
V.	Chapitre 5: Élaboration et caractérisation des films et NFs de ZnO dopés Yttrium	97
1.	Introduction.....	97
2.	État de l'art du dopage de ZnO.....	97
1.1.	Dopage intrinsèque du ZnO	98
1.2.	Dopage extrinsèque du ZnO	98
1.3.	Dopage du ZnO par l'Yttrium (Y)	98
3.	Protocole expérimentale	99
3.1.	Fabrication de la cible ZnO :Y.....	99
3.2.	Préparation des solutions des NFs ZnO :Y	101
4.	Résultats et discussion	102
4.1.	Couche de germination de ZnO :Y	102
4.2.	Les NFs de ZnO :Y.....	105
5.	Conclusion	110
	Conclusion générale et perspectives	113
	Annexe	117
	Références bibliographiques	119
	Résumé	133
	Abstract.....	135
	Activités scientifiques	137

Introduction générale

La consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter (+71 % entre 1990 et 2022) [1], une demande encore couverte par des sources non renouvelables (principalement des combustibles fossiles). Ce modèle énergétique intensif en fossiles s'accompagne d'importantes émissions de gaz à effet de serre [2], identifiées comme les principaux responsables du changement climatique. L'attention croissante portée à la crise climatique, conjuguée à la hausse continue des besoins énergétiques, met en avant la nécessité impérieuse de réduire l'usage des énergies fossiles au profit de solutions durables [3].

Les énergies renouvelables constituent une alternative propre aux ressources fossiles, car elles n'émettent pas de gaz à effet de serre lors de leur utilisation [4]. Disponibles en abondance (soleil, vent, eau, biomasse, etc.), elles permettent de produire une électricité décarbonée. Toutefois, elles présentent un caractère intermittent, ne produisant pas d'énergie de façon continue (ex. : éolien, solaire) [4]. Cette intermittence impose de recourir à des moyens de stockage pour garantir l'équilibre du réseau électrique. Malgré ces limites, le développement des énergies renouvelables s'accélère pour engager la transition énergétique et réduire l'empreinte carbone du secteur énergétique.

Parallèlement, la récupération de l'énergie mécanique présente dans l'environnement par effet piézoélectrique émerge comme une voie prometteuse pour compléter le bouquet des énergies propres. Les matériaux piézoélectriques ont la capacité de convertir des vibrations ou des contraintes mécaniques en énergie électrique [5] grâce à l'arrangement dipolaire de leur structure cristalline. Ces matériaux sont écologiques et peuvent fournir une énergie électrique durable. Ils sont envisagés pour alimenter de nombreux dispositifs à faible consommation, ouvrant la voie aux nano-générateurs piézoélectriques capables de récupérer l'énergie ambiante (vibrations, mouvements du corps, etc.) [6] pour des capteurs autonomes, implants biomédicaux [7] ou systèmes embarqués. Parmi les matériaux piézoélectriques, le PZT (zirconate-titanate de plomb) est bien connu pour ses performances élevées ($d_{33} \approx 300\text{--}600 \text{ pm/V}$ selon la composition) [8] mais il contient du plomb, toxique et non durable. À l'inverse, le ZnO est un matériau piézoélectrique sans plomb, biocompatible, mais dont le coefficient piézoélectrique d_{33} n'atteint qu'environ 12 pm/V à l'état massif. Néanmoins, les propriétés piézoélectriques des matériaux sans plomb comme le ZnO peuvent être fortement améliorées à l'échelle nanométrique grâce à l'optimisation de la structure et à la réduction des défauts. Le présent travail de thèse s'inscrit dans ce contexte, avec pour objectif le développement de matériaux avancés à base de ZnO pour la conversion de l'énergie mécanique en électricité via l'effet piézoélectrique.

Le choix du ZnO (oxyde de zinc) se justifie par un ensemble de propriétés particulièrement intéressantes pour la récupération d'énergie [9]. Il s'agit d'un semi-conducteur à large bande interdite ($3,37 \text{ eV}$) de structure hexagonale wurtzite, non centrosymétrique donc piézoélectrique. Le ZnO est non toxique et biocompatible, combinant une stabilité chimique et une grande variété de propriétés fonctionnelles. En tant que composé binaire, il est relativement facile à synthétiser par de nombreuses méthodes (pulvérisation cathodique, sol-gel, CVD, synthèse hydrothermale, etc.). Sa structure cristalline favorise la croissance de nanostructures : le ZnO peut ainsi adopter une grande diversité de morphologies à l'échelle nanométrique (nanofils, nano-anneaux, nano-feuillets, nano-fleurs, etc.) en modulant les conditions de synthèse. Ce matériau connaît de nombreuses applications allant de l'électronique et l'optoélectronique aux capteurs (gaz, UV...), en passant par la biomédecine et la dépollution

environnementale. Ces caractéristiques font du ZnO un candidat de choix pour concevoir des nano-générateurs piézoélectriques innovants, respectueux de l'environnement.

Dans nos travaux de recherche, le ZnO est étudié sous deux formes complémentaires : des couches minces (films) et des nanofils (NFs) de dimensions nanométriques. Les films minces de ZnO, élaborés par pulvérisation cathodique RF magnétron, offrent une couche piézoélectrique continue pouvant servir de couche de germination pour orienter la croissance des nanostructures. Cette technique de dépôt physique sous vide permet d'obtenir des couches denses et adhérentes sur substrat, avec un contrôle des paramètres (puissance, pression d'argon, température du substrat) pour ajuster la stœchiométrie et la microstructure du film. Les NFs de ZnO sont synthétisés par voie hydrothermale, méthode douce en solution permettant de faire croître des NFs verticaux et alignés sur de larges surfaces à des températures modérées (généralement $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$). En faisant croître les NFs sur les couches minces préalablement déposées, on combine les avantages des deux formes : la couche de ZnO pulvérisée sert de support cristallin (graine) orienté favorisant la nucléation et l'alignement des NFs, ce qui est crucial pour obtenir des NFs bien organisés. Les NFs présentent un fort rapport d'aspect et une grande compliance mécanique, ce qui les rend très efficaces pour absorber les déformations et générer un champ électrique par effet piézoélectrique. Les deux formes de ZnO (films et NFs) sont donc exploitées conjointement afin d'étudier les performances électromécaniques.

Par ailleurs, le dopage du ZnO par des éléments appropriés s'avère une stratégie importante pour améliorer encore ses propriétés. L'introduction contrôlée d'ions dopants dans le réseau du ZnO peut modifier la structure cristalline et la densité de défauts, influençant à la fois les propriétés électriques et piézoélectriques du matériau. Des travaux récents montrent que de faibles teneurs en dopants peuvent amplifier significativement la réponse piézoélectrique du ZnO. Par exemple, le dopage par l'Yttrium à quelques pourcent (% atomique) améliore fortement le coefficient d_{33} , passant d'environ 12 pm/V pour du ZnO pur à plus de 400 pm/V dans certains nanostructures dopées. De tels résultats ouvrent des perspectives très prometteuses pour accroître le rendement des nano-générateurs à base de ZnO. Dans cette thèse, l'intérêt du dopage du ZnO sera donc discuté en vue d'optimiser les performances piézoélectriques des films et NFs développés.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres:

- **Chapitre 1 – Contexte et état de l'art :** Ce chapitre introductif présente les principes de la conversion d'énergie par effet piézoélectrique, en exposant les bases théoriques du phénomène piézoélectrique et les matériaux piézoélectriques existants. Un état de l'art sur le matériau ZnO : ses propriétés (structure, morphologies nanométriques, propriétés électriques et piézoélectriques), ses nanostructures et ses applications.
- **Chapitre 2 – Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces et des NFs de ZnO:** Ce chapitre détaille les différentes techniques d'élaboration utilisées, dans le cadre de cette thèse, pour la fabrication des films et NFs de ZnO : la pulvérisation cathodique RF magnétron et la synthèse hydrothermale. Il détaille aussi les principales méthodes de caractérisation mises en œuvre pour analyser les propriétés du ZnO. Les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (MEB/EDS) et de microscopie à force atomique (AFM) permettront d'étudier la morphologie et la structure cristalline des échantillons. Les propriétés électriques et piézoélectriques sont étudiées respectivement par microscopie à force atomique conductrice (CAFM) et par microscopie à force piézoélectrique (PFM).

- **Chapitre 3 – *Élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO*** : Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie de la couche de germination de ZnO élaborée par pulvérisation cathodique RF magnétron par : (1) l'étude de l'influence du rapport gazeux Ar/O₂ sur la stœchiométrie, la taille des grains, la texturation cristallographique et la densité du ZnO, (2) l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de germination sur la taille des grains et la densité des sites de nucléation et (3) l'étude des propriétés électriques et piézoélectriques des couches de germination de ZnO.
- **Chapitre 4 – *Croissance hydrothermale et caractérisation des nanofils de ZnO*** : Ce chapitre porte sur la synthèse des nanofils de ZnO par voie hydrothermale sur les couches de germination élaborées au chapitre 3. La procédure de croissance en solution (température, durée, concentration des précurseurs) est décrite en détail. L'accent est mis sur l'étude de l'influence de la durée de synthèse et de l'épaisseur de la couche de germination sur la croissance des NFs permettant de contrôler leur densité, leur longueur et leur diamètre. Une étude des propriétés électriques (transport de charges, nature des contacts) et piézoélectriques (réponse électrique sous contrainte mécanique) des nanofils optimisés a été effectuée pour évaluer l'aptitude de ces nanofils de ZnO à être intégrés dans des dispositifs innovants, tels que des capteurs ou des nano-générateurs piézoélectriques.
- **Chapitre 5 – *Élaboration et caractérisation des couches minces et des NFs de ZnO dopés Yttrium*** : Ce chapitre décrit l'état de l'art du dopage de ZnO, en distinguant le dopage intrinsèque et le dopage extrinsèque. Avec un intérêt au dopage extrinsèque par Yttrium (Y). Ce chapitre expose les protocoles expérimentaux développés pour fabriquer les couches de germination ZnO:Y(~7 at.% visé) déposées par pulvérisation et les nanofils ZnO:Y(~7 at.% visé) synthétisés par voie hydrothermale. Les couches et les NFs dopés Yttrium sont ensuite caractérisés afin d'étudier leurs propriétés structurales, morphologiques, électriques et piézoélectriques.

En conclusion de ce manuscrit, une conclusion générale viendra synthétiser les principales propriétés et performances des films minces et des nanofils de ZnO obtenus au cours de ce travail. Elle sera suivie d'une section « Perspectives » proposant des axes de recherches futurs, afin de prolonger et d'approfondir les résultats présentés dans les chapitres, avant de clore le manuscrit.

I. Chapitre 1 : Piézoélectricité et Récupération d'énergie : état de l'art

1. Introduction

Dans cette section, nous évoquons les principes de base de la piézoélectricité, en précisant ses origines, son évolution et ses mécanismes physiques. Nous décrivons ensuite les différents matériaux piézoélectriques, qu'ils soient naturels (quartz, topaze, sel de Rochelle...), synthétiques (céramiques ferroélectriques, monocristaux), polymères ou semi-conducteurs. Chacun de ces matériaux présente des avantages et des limitations qui orientent leurs applications industrielles et scientifiques.

Une attention particulière est ensuite portée à la récupération d'énergie piézoélectrique, un domaine en plein essor qui vise à exploiter les vibrations et les mouvements pour générer une électricité propre et durable. Cette approche s'inscrit dans le contexte actuel de la recherche de solutions alternatives et respectueuses de l'environnement.

Ce chapitre met en lumière également les propriétés de l'oxyde de zinc, le ZnO (que ce soient les propriétés structurales, électriques et piézoélectriques), ses applications potentielles (cellules solaires, capteurs, nano-générateurs piézoélectriques) ainsi que la diversité de ses nanostructures et de ses techniques d'élaboration, ouvrant la voie à une compréhension approfondie de son rôle dans les futurs dispositifs de récupération d'énergie.

2. La piézoélectricité

2.1. Historique

La piézoélectricité est considérée comme un champ de recherche en physique des cristaux, initié par les frères Jacques Curie (1855-1941) et Pierre Curie (1859-1906) [10]. Toutefois, bien avant eux, en 1817, l'abbé René Just Haüy avait observé sur le spath d'Islande un comportement électrique inédit, qu'il nomma « électricité de pression ». En 1880, Pierre et Jacques Curie réalisent la première démonstration expérimentale de l'effet piézoélectrique direct en soumettant différents cristaux (tourmaline, quartz, topaze, sucre de canne, sel de Rochelle) à une sollicitation mécanique. Ils constatent alors l'apparition de charges électriques positives et négatives sur certaines faces.

En 1881, Gabriel Lippmann prédit théoriquement l'existence de l'effet inverse [11]. Les frères Curie confirment rapidement cette hypothèse par l'expérience et apportent de nombreuses preuves de la réversibilité complète du couplage électromécanique [12], [13].

La première application industrielle apparaît durant la Première Guerre mondiale. En 1917, Paul Langevin met au point le premier sonar, qui utilise un transducteur constitué d'une mosaïque de cristaux de quartz collés entre deux plaques d'acier [14].

Depuis les années 1980, l'intérêt pour la piézoélectricité n'a cessé de croître, porté par les succès industriels et l'émergence de nouveaux matériaux comme les polymères piézoélectriques et les nanostructures piézoélectriques. Aujourd'hui, les matériaux piézoélectriques trouvent des applications dans la robotique, la santé, la défense, les capteurs et la récupération d'énergie.

2.2. Définition

Le terme piézoélectricité provient du grec piezein (« presser ») et elektron (« électricité ») [15]. Il désigne la propriété qu'ont certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) de transformer une énergie mécanique en énergie électrique, c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure 1). Réciproquement, l'effet piézoélectrique inverse (Figure 1) se produit quand l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [11]. La réversibilité de ce couplage élasto-électrique en fait un mécanisme particulièrement prometteur pour les applications de récupération d'énergie.

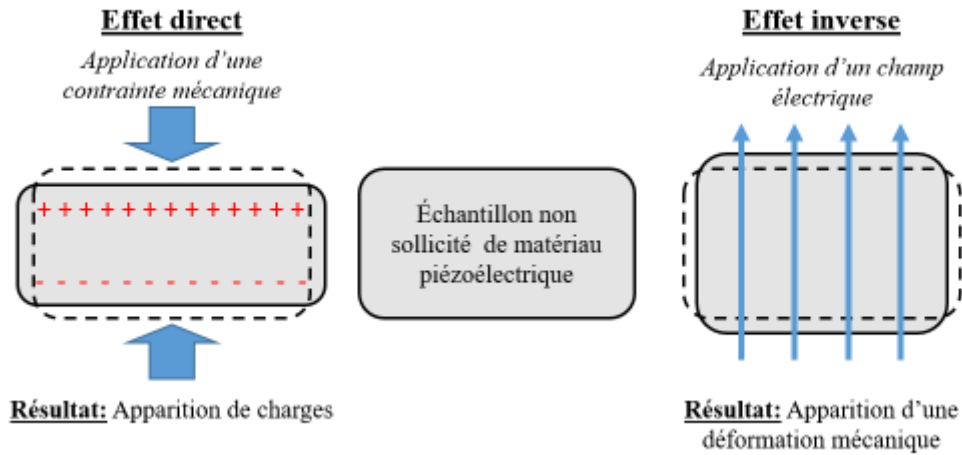


Figure 1 : Principe de la conversion électromécanique des phénomènes piézoélectriques [16].

Selon la théorie linéaire de la piézoélectricité, l'effet piézoélectrique direct, qui correspond à la relation entre la contrainte appliquée et les charges générées, et l'effet piézoélectrique inverse, qui correspond à la relation entre la déformation induite et le champ électrique appliqué peuvent s'exprimer comme suit [17]:

$$D_i = d_{i\alpha} T_\alpha + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad \text{effet direct}$$

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta}^E T_\beta + d_{i\alpha} E_i \quad \text{effet inverse}$$

Où $\alpha, \beta=1, 2, \dots, 6$; $i, j=1, 2, 3$.

D, E, T et S représentent respectivement l'induction électrique, le champ électrique, la contrainte mécanique et la déformation. Les termes d_{ijk} , $s_{\alpha\beta}^E$ et ε_{ij}^T correspondent respectivement au coefficient piézoélectrique, le coefficients de compliance (à champ électrique constant) et à la permittivité (à contrainte constante).

Les équations D_i et S_α peuvent être illustré sous forme des tenseurs des déformations et des contraintes [18] :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Le coefficient piézoélectrique d_{ij} est l'un des paramètres fondamentaux décrivant la réponse électro-mécanique d'un matériau piézoélectrique. Il quantifie la polarisation électrique générée dans la direction polaire lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée dans cette même direction.

Les équations piézoélectriques en mode longitudinal (selon l'axe c), pertinentes pour déterminer ce coefficient sont les suivantes [19] :

$$D_3 = d_{33}T_3 + \varepsilon_{33}^T E_3$$

$$S_3 = s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3$$

$$\text{Donc } d_{33} = \left(\frac{\partial S_3}{\partial E_3} \right)_T \text{ ou } d_{33} = \left(\frac{\partial D_3}{\partial T_3} \right)_E$$

L'effet piézoélectrique n'est présent que dans certains matériaux. Dans la matière cristalline, la piézoélectricité n'est possible que si la maille cristalline est constituée d'au moins deux éléments liés par des liaisons ioniques et qu'elle ne présente pas de centre de symétrie (non-centrosymétrique). C'est-à-dire que, sous contrainte, les barycentres des charges positives et négatives de la maille effectuent des déplacements microscopiques qui génèrent un moment dipolaire élémentaire. La somme de ces dipôles induit une polarisation macroscopique (Figure 2) [20].

Dans la maille "centrosymétrique" (qui possède un centre de symétrie), la déformation mécanique ne modifie pas la position des barycentres des charges positives et négatives. La polarisation totale reste nulle.

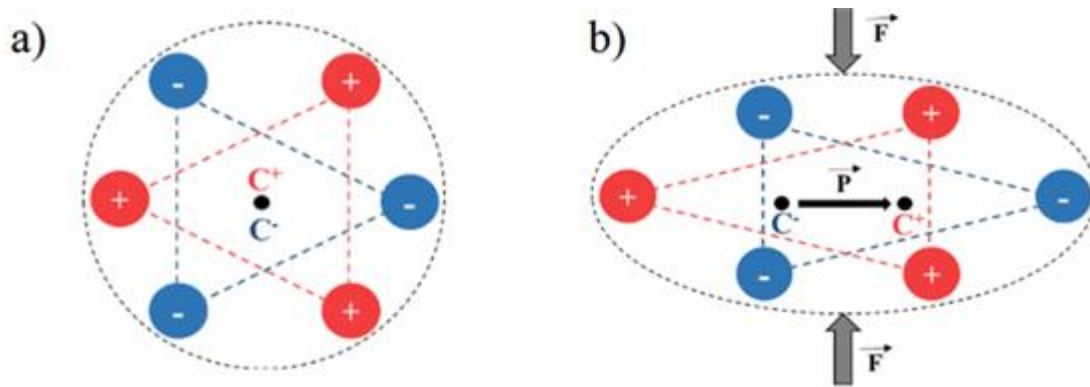


Figure 2 : a) Maille cristalline non centrosymétrique d'un matériau piézoélectrique et b) apparition d'une polarisation sous l'effet d'une déformation mécanique.

La Figure 3 représente la répartition des classes cristallines [21] en fonction de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Parmi les 32 classes cristallines connues, 21 sont non-centrosymétriques, dont 20 possèdent la propriété piézoélectrique.

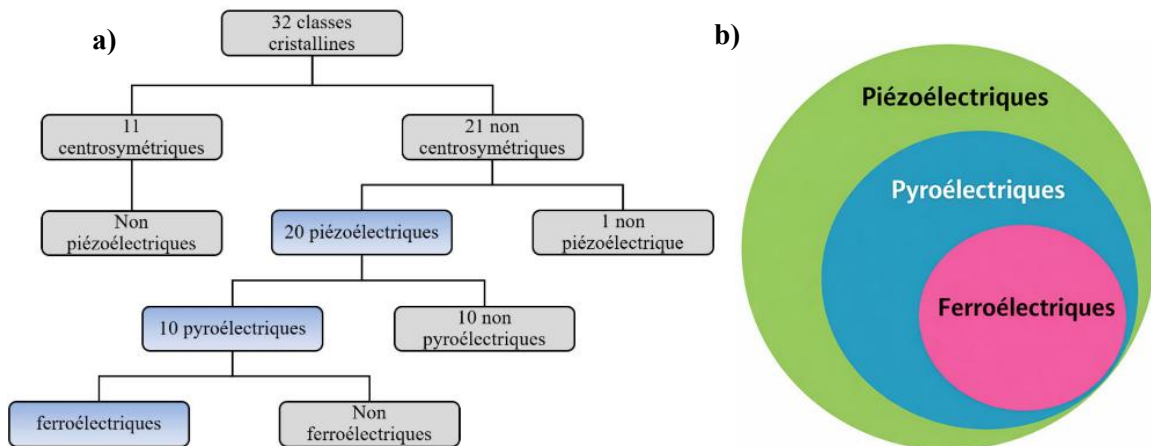


Figure 3 : a) Les 32 classes cristallines en fonction de leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques [21], b) Relation entre les matériaux piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques [22].

Au sein de ces matériaux piézoélectriques, certains présentent une polarisation spontanée P_s non nulle, même en l'absence de champ électrique appliqué. Lorsque cette polarisation varie en fonction de la température, ces matériaux sont qualifiés de pyroélectriques. Leur comportement découle du déplacement relatif des centres de charges positives et négatives lors d'une variation thermique, modifiant ainsi la polarisation du cristal. Dix classes cristallines appartiennent à cette catégorie pyroélectrique, ce qui en fait un sous-ensemble particulièrement important des matériaux piézoélectriques.

Les matériaux ferroélectriques constituent un cas particulier de matériaux pyroélectriques : leur polarisation spontanée peut non seulement varier avec la température, mais également s'inverser sous l'action d'un champ électrique opposé. Cette capacité de commutation, caractérisée par la formation d'une boucle d'hystérésis, résulte de la présence de multiples domaines de polarisation au sein du cristal. Sous l'effet d'un champ électrique, ces domaines peuvent s'aligner, conduisant à une polarisation macroscopique nette. La relation entre ces trois catégories est résumée dans la figure 3b.

2.3. Les matériaux piézoélectriques

De manière générale, les matériaux piézoélectriques peuvent être classés en deux grandes catégories : les matériaux d'origine naturelle et les matériaux artificiels, comprenant les céramiques, les monocristaux, les polymères et les matériaux semi-conducteurs.

2.3.1. Matériaux naturels

Les matériaux piézoélectriques naturels sont des cristaux dont le réseau cristallin est non-centrosymétrique. Parmi eux, on peut citer le quartz, la topaze, le saccharose ou encore le sel de Rochelle. Ces cristaux ont été largement utilisés pour la fabrication de divers transducteurs. Toutefois, ils présentent certains inconvénients, tels qu'une faible résistance aux liquides et une limite de fonctionnement à haute température [17]. Leur principal désavantage reste néanmoins leur faible constante piézoélectrique. Le quartz, par exemple, a un coefficient piézoélectrique d_{33} d'environ 2,3 pm/V [23], ce qui est considéré comme très faible par rapport aux matériaux céramiques et polymères (voir Tableau 1 ci-dessous).

2.3.2. Céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques et non métalliques, généralement des matériaux ferroélectriques à structure polycristalline. La plupart des céramiques piézoélectriques appartiennent à la famille des ferroélectriques et présentent une structure de type pérovskite de formule ABO_3 . Le titanate de baryum ($BaTiO_3$) a été le premier matériau piézoélectrique de synthèse, découvert après 1940 [24]. Des céramiques comme le titanate de plomb ($PbTiO_3$) et le titanate de zirconate de plomb ($PbZrTiO_3$) offrent des constantes piézoélectriques nettement supérieures à celles du quartz (225-590) [25], ce qui en fait des candidats privilégiés pour les applications industrielles. Ils dominent la plupart des applications piézoélectriques nécessitant de forts signaux ou de grandes déformations [26] [27].

Cependant, elles souffrent de plusieurs limitations : fragilité, coût élevé, pertes diélectriques importantes et faible stabilité en haute fréquence [28]. De plus, la présence d'oxyde de plomb dans le zirconate-titanate de plomb (PZT) représente un danger pour l'environnement [29].

2.3.3. Monocristaux

Outre les cristaux naturels et les céramiques polycristallines, il existe des monocristaux synthétiques spécialement développés pour tirer parti de la piézoélectricité. Le plus répandu est un cristal ferroélectrique, le niobate de lithium ($LiNbO_3$) de coefficient piézoélectrique $d_{33} \sim 16$ pm/V [23], il offre une performance intermédiaire entre le quartz et les céramiques PZT.

Les monocristaux piézoélectriques artificiels sont privilégiés dans les applications requérant une pureté cristalline et une stabilité extrême, comme les dispositifs à ondes acoustiques : ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Waves, SAW) et ondes acoustiques de volume (Bulk Acoustic Waves, BAW) [30].

2.3.4. Polymères

Les polymères sont de longues chaînes macromoléculaires formées par l'assemblage de nombreuses unités chimiques (monomères) [31]. Les polymères piézoélectriques appartiennent principalement à la famille des ferroélectriques. Leur effet piézoélectrique provient du

mouvement d'attraction et de répulsion des chaînes moléculaires lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique.

La piézoélectricité du Poly(vinylidene difluoride) (PVDF) (Figure 4) a été découverte par Kawai en 1969 [32]. Le PVDF présente une grande élasticité, une bonne biocompatibilité et une résistance chimique qui en font un matériau très utilisé dans les capteurs, les systèmes d'imagerie ultrasonore et les systèmes électromécaniques [33]. De plus, les polymères piézoélectriques suscitent un intérêt croissant en raison de leur flexibilité et de leur caractère respectueux de l'environnement. Toutefois, leurs performances restent limitées par une constante piézoélectrique relativement modeste [34], [35], [36].

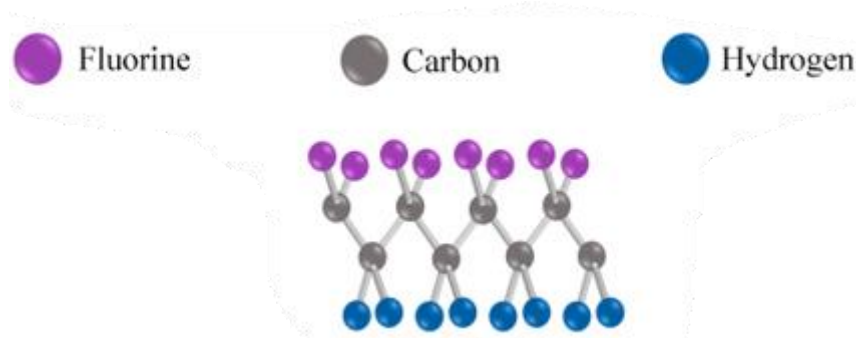


Figure 4 : *Structure chimique du PVDF* [37].

2.3.5. Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique se situe entre celle d'un conducteur et d'un isolant. Cette conductivité peut être ajustée par la température, la lumière, un champ électrique ou le dopage. Sur le plan électronique, il présente une bande interdite de largeur modérée.

Certains matériaux semi-conducteurs possèdent une structure cristalline non-centrosymétrique et présentent un effet piézoélectrique notable. C'est le cas des semi-conducteurs à structure wurtzite tels que le ZnO de groupe II-VI et les nitrures d'éléments III-V (nitrure de gallium (GaN), nitrure d'aluminium (AlN)). La wurtzite est une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3mc$, groupe ponctuel 6 mm) qui ne comporte pas de centre d'inversion [38]. Ces matériaux présentent un axe polaire (l'axe c hexagonal) le long duquel une contrainte engendre une séparation de charges et combinent donc des propriétés électroniques (bande interdite, dopage possible, etc.) et piézoélectriques, ouvrant la voie à des interactions dites piézoélectroniques où la piézoélectricité modifie localement le comportement électronique [39].

Les semi-conducteurs piézoélectriques sont respectueux de l'environnement ; ils sont dépourvus de plomb et biocompatibles, ce qui répond aux exigences environnementales et aux applications médicales. Les semi-conducteurs piézoélectriques sont également largement exploités dans les applications de systèmes micro-électromécaniques (MEMs) [40]. En contrepartie, leurs limitations incluent des coefficients piézoélectriques modestes, qui rendent la conversion moins efficace.

Le Tableau 1 fournit des informations sur le coefficient piézoélectrique d_{33} de différents matériaux piézoélectriques.

Tableau 1 : *Coefficients piézoélectriques d_{33} de différents matériaux piézoélectriques [23].*

Matériau	d_{33} (pm/V)
Quartz (cristal)	2,3
ZnO (cristal-céramique)	6-13
GaN (cristal)	2-4
AlN (céramique)	3-6
BaTiO ₃ (céramique)	190
LiNbO ₃ (céramique)	16
PVDF (polymère)	-33
PLLA (polymère)	6-12

3. Récupération d'énergie piézoélectrique

Les ressources fossiles non renouvelables qui produisent l'électricité (essentiellement le charbon, le pétrole et le gaz naturel), sont épuisables en raison de la consommation mondiale croissante d'énergie (+71 % entre 1990 et 2022) [1], et elles sont sources d'émissions de gaz à effet de serre. Le recours aux énergies renouvelables devient un élément incontournable en raison des préoccupations environnementales.

Les énergies renouvelables sont intermittentes ; elles ne permettent pas de garantir l'équilibre des besoins en énergie. La stratégie typique consiste à explorer des technologies alternatives qui convertissent les énergies disponibles. L'idée consiste à développer des dispositifs de récupération d'énergie pour fournir de l'énergie à la demande.

La demande croissante en systèmes électroniques autonomes et portables (capteurs sans fil, dispositifs médicaux implantables, systèmes embarqués) nécessite des solutions de récupération et du stockage d'énergie. Parmi les technologies de la récupération d'énergie, la récupération d'énergie piézoélectrique s'impose comme l'une des plus prometteuses, car elle convertit directement l'énergie mécanique en électricité grâce à l'effet piézoélectrique.

Une synthèse majeure sur ce sujet, proposée par Howells [41], a montré dès 2009 le potentiel de cette approche pour alimenter des systèmes électroniques à faible consommation (inférieure à 0,5 W). Depuis, les avancées en matériaux, en conception structurelle et en circuits électroniques ont permis de franchir d'importants jalons technologiques [42] [43] [44] [45].

De nombreuses démonstrations expérimentales ont confirmé l'intérêt pratique de cette technologie. Par exemple, plusieurs études ont montré la possibilité d'exploiter l'énergie issue de la marche ou du passage de véhicules. Liu et al. [46] ont ainsi démontré qu'un empilement piézoélectrique multicouche pouvait générer une puissance 1,35 mW sous excitation mécanique simulant la locomotion humaine. He et al. [47] ont obtenu 134,2 μ W par poutre piézoélectrique dans une structure au sol, avec un potentiel global de plusieurs milliwatts pour un réseau complet. D'autres travaux ont mis en évidence la faisabilité d'intégrer des dispositifs dans les chaussures [48], fournissant quelques centaines de millijoules par pas, ou encore dans les chaussées routières, comme démontré par Cho et al. [49], avec une puissance dépassant 2 W sous le passage de véhicules.

Les avancées dans les matériaux aux échelles micro et nanométriques, ainsi que dans les procédés de fabrication, ont permis la mise au point de générateurs piézoélectriques dotés de caractéristiques avantageuses, telles qu'un meilleur couplage électromécanique, des coefficients piézoélectriques plus élevés, ainsi qu'une flexibilité, une extensibilité et une intégrabilité accrues pour des applications variées (SAW, MEMS, récupération et stockage d'énergie). Parallèlement, l'industrie électronique a favorisé l'émergence de dispositifs miniaturisés à faible consommation énergétique. Il est donc prévu que, dans un avenir proche, de nombreux systèmes électroniques soient directement alimentés par des générateurs piézoélectriques.

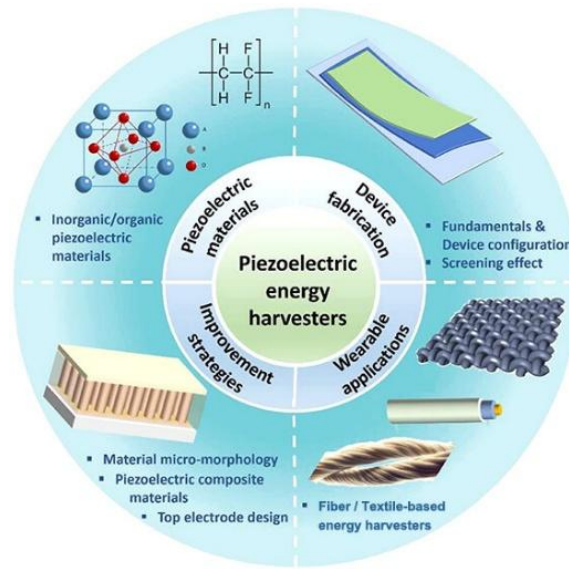


Figure 5 : *Quelques exemples des récupérateurs d'énergie piézoélectrique* [44].

Les récupérateurs d'énergie piézoélectrique (Figure 5) se sont beaucoup développés au cours des dernières années, et ont suscité l'intérêt des chercheurs. Le PZT est l'un des matériaux piézoélectriques les plus efficaces. Toutefois, l'encadrement réglementaire européen, notamment la directive 2011/65/UE [50] qui interdit l'utilisation du plomb, du mercure, du cadmium, du chrome hexavalent ainsi que des polybromobiphényles (PBB) et des polybromodiphényl'éthers (PBDE) dans les équipements électriques et électroniques mis sur le marché de l'Union, a fortement limité l'emploi de matériaux contenant des éléments toxiques susceptibles d'impacter la santé et l'environnement. Cette contrainte a orienté la recherche vers des alternatives plus respectueuses de l'environnement, en particulier, des matériaux semi-conducteurs tels que le GaN et le ZnO et les céramiques sans plomb (bismuth sodium titanate (BNT), potassium sodium niobate (KNN)...).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à l'un des matériaux les plus étudiés sous toutes ses formes [51] [52] dans la communauté depuis plusieurs décennies [53], à savoir le ZnO en tant que matériau semi-conducteur piézoélectrique alternatif pour la récupération d'énergie.

4. Généralités sur l'oxyde de Zinc

Cette partie est consacrée à une description générale de ZnO. Dans un premier temps, nous nous intéressons à ses propriétés structurales, électriques et piézoélectriques. Puis, nous poursuivons en présentant ses différentes nanostructures et techniques d'élaboration en couches minces et

en nanofils. Enfin, nous terminons ce chapitre par la description de quelques applications basées sur le ZnO.

4.1. Définition

Le ZnO est un composé inorganique binaire semi-conducteur II-VI. Il est composé de Zn (zinc), un métal de numéro atomique 30 de la colonne numéro II du tableau périodique et de O (oxygène) de numéro atomique 8 de la colonne numéro VI. Il existe dans la nature sous forme de poudre blanche (zincite). Son principal avantage réside dans sa non-toxicité et dans son abondance sur Terre.

Le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 [54]. Depuis, il a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de sa large gamme d'applications grâce à ses multiples propriétés : cristallines, électriques et piézoélectriques.

4.2. Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO)

4.2.1. Structure cristalline

Le ZnO est composé de zinc (sous la forme Zn^{2+}) et d'oxygène (sous la forme O^{2-}) et peut cristalliser selon trois structures : blende de zinc, rocksalt ou wurtzite. Les deux premières sont des structures cubiques et métastables qui ne se stabilisent qu'à des pressions très élevées, et la troisième est une structure hexagonale. Cette dernière présente la structure cristalline la plus stable thermodynamiquement, correspondant à un empilement de plans constitués d'ions zinc Zn^{2+} et oxygène O^{2-} : de telle sorte que chaque anion O^{2-} (respectivement cation de zinc) est lié à quatre cations Zn^{2+} (respectivement anions d'oxygène) selon une coordination tétraédrique, comme représenté sur la Figure 6a.

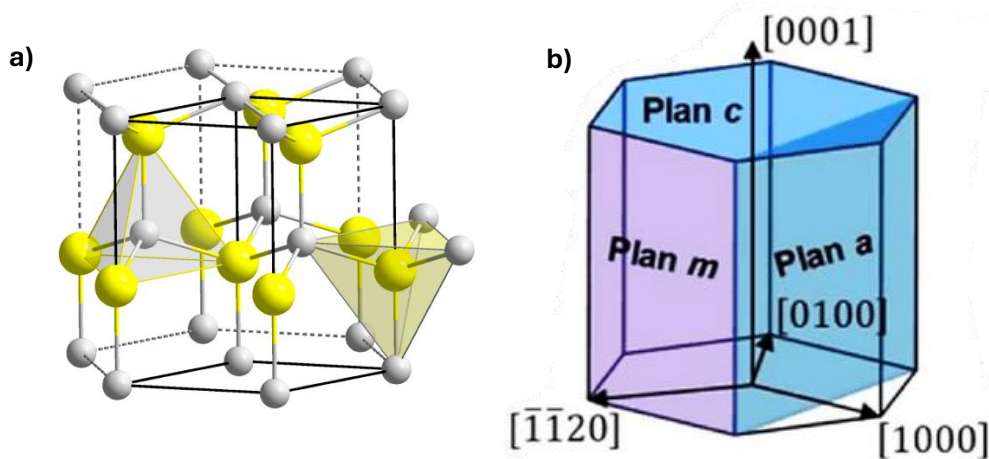


Figure 6 : (a) Représentation schématique de la structure cristalline wurtzite du ZnO. Les sphères jaunes et grises représentent respectivement les atomes d'oxygène et de zinc [55]. (b) Principaux plans de la maille hexagonale de la structure wurtzite du ZnO [56].

Dans le ZnO de structure wurtzite, on considère généralement les faces principales suivantes (illustrées dans la Figure 6b) :

- Les faces basales, notées (0001) et (000 $\bar{1}$) ou plans *c* (les plans *c* qui sont les plans du dessous ou du dessus de l'hexagone de la Figure 6b), sont polaires. On peut y distinguer une polarité dite 'zinc' notée (0001) ou (+*c*) et une polarité 'oxygène' notée (000 $\bar{1}$) ou (-*c*). Les deux sens (+*c*) et (-*c*) ne sont pas équivalents.

- Les faces latérales perpendiculaires aux plans c , notées $(\bar{1}\bar{1}20)$ ou plan m et (0100) ou plan a , sont non polaires. En effet, ces faces contiennent autant d'ions zinc qu'oxygène, elles sont donc neutres.

Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont : a et b , dans le plan basal, et c , selon l'axe c , admis pour cette structure ; leurs valeurs sont d'environ $a=b= 0,3249$ nm et $c = 0,5206$ nm [57] avec un rapport de c/a égal à 1,602 qui est différent de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a=1,633$). Ces derniers dépendent de plusieurs facteurs comme la température, la présence de contraintes et la présence de défauts et d'impuretés.

4.2.2. Propriétés électriques

Le ZnO intrinsèque se comporte comme un semi-conducteur de type n (conduction majoritairement par électrons). Cette conductivité provient de défauts donneurs tels que des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc interstitiels qui libèrent des électrons dans le cristal. Il est toutefois difficile de réaliser un dopage p stable dans le ZnO, ce qui constitue un enjeu pour certaines applications (par exemple les jonctions $p-n$). La résistivité électrique du ZnO peut varier sur de nombreux ordres de grandeur (de 10^{-2} jusqu'à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) en fonction des conditions de dépôt, de la température de traitement ou du dopage [58] [59] [60].

La structure de la bande électronique est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation d'un tel matériau. Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct ; cette caractéristique s'explique par le fait que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction coïncident au même point de l'espace des vecteurs d'onde k dans la zone de Brillouin. Il possède une large bande interdite d'environ 3,37 eV [61], [62] à température ambiante, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap [63]. Sa bande interdite large s'accompagne d'une énergie de liaison excitonique élevée (~ 60 meV) [64], l'une des plus grandes parmi les semi-conducteurs II-VI. Cette forte liaison exciton-exciton signifie que des transitions excitoniques peuvent subsister à température ambiante, avantagant le ZnO pour des dispositifs optoélectroniques (par exemple LED UV [65] ou lasers excitoniques [66] [67]).

Le contact métal/semi-conducteur joue un rôle fondamental dans le fonctionnement des dispositifs à base de semi-conducteurs. À l'interface métal/semi-conducteur, deux types de contacts peuvent se former : ohmique ou Schottky. Le premier se caractérise par une courbe courant-tension ($I-V$) linéaire et symétrique, tandis que le second présente une réponse non linéaire et asymétrique.

La nature du contact dépend du type de semi-conducteur (n ou p) et de la différence entre les fonctions de travail du métal (Φ_m) et du semi-conducteur (Φ_{sc}). La fonction de travail Φ correspond à l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi jusqu'au vide ; elle constitue donc un paramètre déterminant dans la formation des jonctions. Par exemple, pour un ZnO de type n ($\Phi_{\text{ZnO}} = 4,53$ eV), le contact avec l'or ($\Phi_{\text{Au}} = 5,1$ eV) ou le platine ($\Phi_{\text{Pt}} = 6,1$ eV) conduit à un comportement Schottky, alors qu'avec le titane ($\Phi_{\text{Ti}} = 3,90$ eV), l'argent ($\Phi_{\text{Ag}} = 4,26$ eV) ou l'aluminium ($\Phi_{\text{Al}} = 4,08$ eV), la jonction adopte un comportement ohmique. C'est-à-dire que, pour un semi-conducteur de type n , lorsque $\Phi_m > \Phi_{sc}$ le comportement est considéré comme Schottky et inversement lorsque $\Phi_m < \Phi_{sc}$, il s'agit d'un comportement ohmique [68].

4.2.3. Propriétés piézoélectriques

Le caractère non-centrosymétrique du réseau wurtzite confère au ZnO un effet piézoélectrique important. Quand le cristal est soumis à une contrainte mécanique (Figure 7), les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non-centrosymétriques qui entraînent un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau.

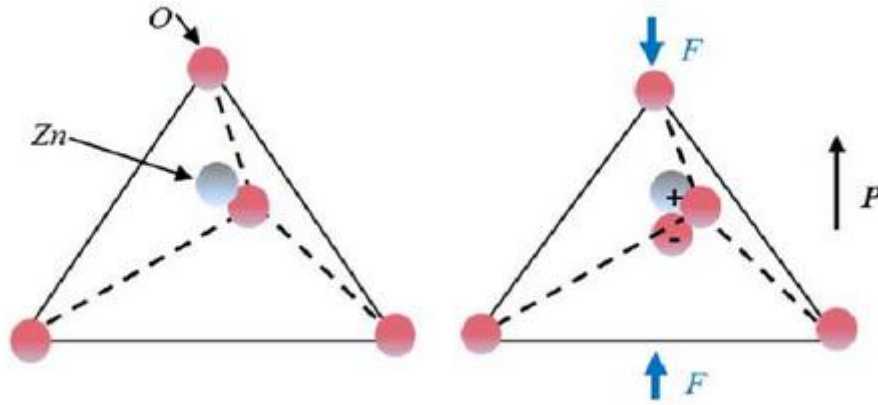


Figure 7 : (a) et (b) Déformation de la maille cristalline du ZnO sous effet piézoélectrique direct [69].

Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe c qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Une polarisation électrique est générée le long de l'axe polaire. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques jusqu'à provoquer la déformation mécanique du cristal. Ainsi, le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus important de tous les semi-conducteurs [70].

Le coefficient piézoélectrique d_{33} du ZnO varie selon la qualité et l'orientation du matériau : pour un film mince, il est typiquement autour de ~ 5 pm/V [71]. Cette valeur dépasse nettement celle du quartz (2,3 pm/V), faisant du ZnO un excellent candidat pour les applications piézoélectriques. En pratique, le ZnO est utilisé comme couche piézoélectrique dans des dispositifs à ondes acoustiques (filtres SAW), des microsystèmes électromécaniques (MEMS) et des capteurs de vibrations. Sa réponse piézoélectrique, combinée à sa nature semi-conductrice, a même ouvert la voie à un nouveau domaine nommé « piézotronique », où l'on exploite simultanément la conduction et la polarisation induite par déformation mécanique [72].

4.3. Nanostructures de ZnO et techniques d'élaboration

Le ZnO fait partie des matériaux possédant la plus grande variété de morphologies à l'échelle nanométrique : nanoparticules, nanofils (ou nanorods), nanotubes, nano-boucles (nano-anneaux), nano-hélices, nano-sphères et d'autres nanostructures (Figure 8). Cette richesse est rendue possible par les différentes méthodes de synthèse disponibles (physiques ou chimiques). Nous présentons ci-dessous les modes d'élaboration des films minces et des nanofils de ZnO.

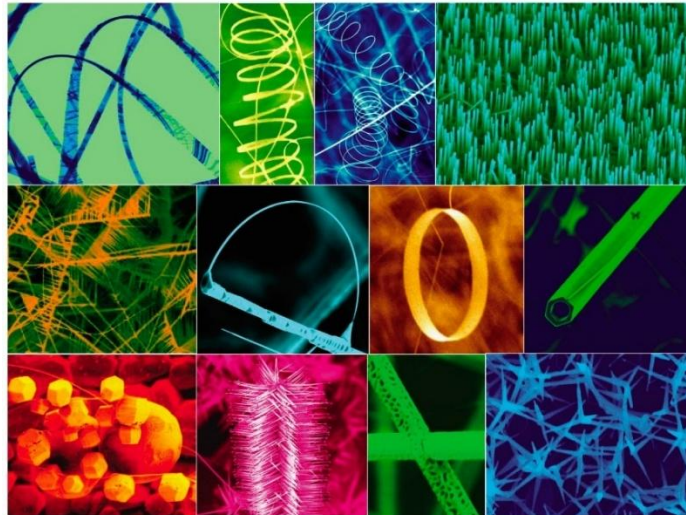


Figure 8 : *Un ensemble de nanostructures de ZnO synthétisées dans des conditions contrôlées par évaporation thermique de poudres solides [73].*

4.3.1. Techniques d'élaboration

a) Approches top-down (descendante) et bottom-up (ascendante)

La fabrication des nanostructures repose sur deux stratégies complémentaires : l'approche top-down (approche descendante) et l'approche bottom-up (approche ascendante). L'approche top-down consiste à structurer un matériau massif ou une couche épaisse en nanostructures par des techniques de lithographie ou de gravure [74]. Elle permet un contrôle précis de la géométrie et de l'organisation, mais reste coûteuse et peut introduire des défauts de surface. L'approche bottom-up, au contraire, repose sur l'autoassemblage d'atomes ou de molécules via des procédés de croissance chimique ou physique (par exemple la synthèse vapeur-liquide-solide (VLS) ou la synthèse hydrothermale) [75], [76]. Elle conduit à des nanostructures cristallines de haute qualité, mais le contrôle de leur alignement et de leur intégration demeure limité. En pratique, la complémentarité des deux approches est souvent exploitée : le bottom-up pour la croissance de nanostructures de haute qualité cristalline, et le top-down pour leur intégration à l'échelle du dispositif.

b) Couches minces

Une couche mince est un matériau dont l'épaisseur a été fortement réduite (varie de quelques nanomètres à quelques micromètres) par rapport au massif. Sa quasi-bidimensionnalité entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques du matériau massif.

Une couche mince est liée à un support (appelé le substrat) sur lequel elle a été déposée. Ce substrat qui peut être amorphe, monocristallin ou polycristallin, exerce une influence très forte sur la croissance et les propriétés de la couche mince.

Les couches minces sont classées selon différentes catégories :

- **Films amorphes**

Le film amorphe ne présente qu'un ordre à courte portée (organisation des atomes entre eux au niveau des premiers voisins).

- **Films polycristallins**

Dans un film polycristallin (Figure 9a), les axes cristallographiques ne présentent aucune relation préférentielle avec ceux du substrat. Le film polycristallin est constitué de nombreux grains orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres.

- **Films texturés**

Le film texturé (Figure 9b) correspond à une augmentation en qualité cristalline dans une direction privilégiée (hors plan). Hors plan : un axe du film est aligné sur un axe du substrat. Dans le plan : orientation aléatoire des axes du film par rapport à ceux du substrat.

- **Films épitaxiés**

Le film épitaxié correspond à une augmentation en qualité cristalline dans les deux directions (dans le plan et hors plan). Hors plan : un axe du film est aligné sur un axe du substrat. Dans le plan : les autres axes présentent une orientation spécifique par rapport à ceux du substrat (la plupart du temps colinéaires, mais il existe d'autres orientations). En fonction de la qualité du film, il existe des films épitaxiés polycristallins (Figure 9c) (films constitués de grains) et des films épitaxiés monocristallins (Figure 9d) (qualité proche d'un monocristal).

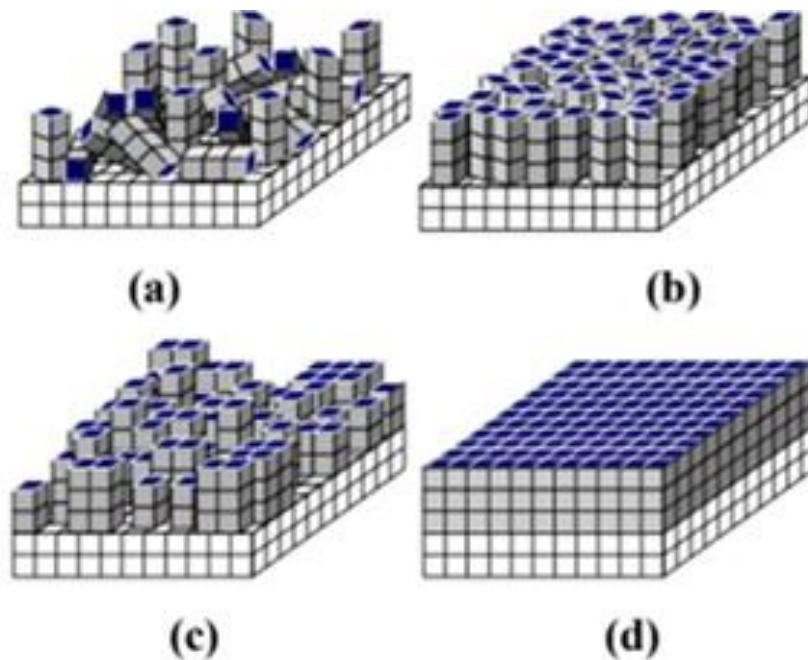


Figure 9 : a) Film polycristallin, b) Film texturé, c) Film épitaxié polycristallin, d) Film épitaxié monocristallin [77].

Les techniques d'élaboration des films minces se divisent en méthodes chimiques et physiques. Parmi les méthodes chimiques, on retrouve le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD), le dépôt par couches atomiques (Atomic Layer Deposition, ALD) [78] ou encore les procédés en solution (sol-gel, pyrolyse par pulvérisation). Les méthodes physiques regroupent les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) comme l'évaporation thermique, l'ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition, PLD), l'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE) et aussi la pulvérisation

cathodique, en particulier RF Magnétron. Cette dernière est très utilisée pour le ZnO en raison de son uniformité et du contrôle précis de son épaisseur.

c) Nanofils

Les nanofils (NFs) sont des nanostructures unidimensionnelles caractérisées par un diamètre extrêmement réduit, typiquement mille fois plus petits que celui d'un cheveu humain [79]. Leur découverte remonte aux années 1960, lorsque Wagner réalisa par hasard la croissance de « whiskers » de silicium de taille micrométrique en utilisant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par des agrégats d'or [80]. Depuis, ces structures allongées sont devenues des systèmes de référence pour l'exploration des phénomènes physiques à l'échelle nanométrique.

En tant que matériaux 1D [79] [81] [82] [83], les nanofils se distinguent par le fait qu'une seule dimension, leur diamètre, est confinée à l'échelle nanométrique. Ils présentent un rapport longueur/diamètre extrêmement élevé : le diamètre varie généralement de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres, tandis que leur longueur s'étend de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres.

Cette géométrie particulière confère aux nanofils des propriétés uniques. Leur caractère unidimensionnel les rend particulièrement intéressants pour diverses applications, notamment en capteurs et en dispositifs de conversion et de stockage d'énergie. Ainsi, au-delà de leur singularité morphologique, les nanofils représentent aujourd'hui une plateforme incontournable pour l'étude de ses propriétés à l'échelle nanométrique.

Leur croissance peut être obtenue par des méthodes en phase vapeur ou liquide. En phase vapeur, la croissance par CVD ou PLD, permet d'obtenir des nanofils cristallins. En phase liquide, la méthode hydrothermale est la plus répandue. Elle s'est imposée comme une méthode de choix pour la croissance des nanofils de ZnO en raison de sa simplicité, de son faible coût et de son impact environnemental réduit par rapport aux techniques à haute température ou sous vide [84], [85]. Contrairement aux méthodes nécessitant des équipements complexes et des températures élevées, la synthèse hydrothermale peut être réalisée en solution aqueuse dans des conditions relativement douces.

La croissance hydrothermale est favorisée par la présence d'une couche de nucléation (couche de germination) de ZnO ; celle-ci favorise la nucléation hétérogène, entraînant une amélioration significative de la cristallinité et l'orientation verticale des nanofils obtenus et permettant de contrôler leur densité ainsi que leur diamètre [86], [87], [88], [89].

4.4. Applications du ZnO

Le ZnO est souvent qualifié de matériau multifonctionnel, car il combine des propriétés semi-conductrices exploitables dans de nombreux domaines. Nous présentons ci-dessous quelques applications du ZnO dans le domaine de l'énergie.

4.4.1. Les cellules solaires

Dans le domaine photovoltaïque, le ZnO joue plusieurs rôles grâce à sa transparence optique et sa conductivité. Les cellules solaires fonctionnent en captant l'énergie des photons reçus afin

de libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction, transformant ainsi l'énergie solaire en énergie électrique.

Des recherches montrent que des films minces de ZnO peuvent améliorer le couplage optique et réduire les pertes par réflexion, rehaussant ainsi l'efficacité des cellules solaires.

Une approche prometteuse consiste à intégrer des nanofils de ZnO (Figure 10) verticalement alignés dans la cellule afin d'augmenter la surface d'interface avec le matériau absorbant. L'intégration des NFs de ZnO permet de multiplier la surface active par rapport à une couche plane, et donc de collecter plus de lumière et de générer plus de charges. Tena-Zaera *et al.* ont fabriqué une cellule "eta-solar" à nanofils de ZnO/CdSe/CuSCN montrant la faisabilité de ce concept [90].

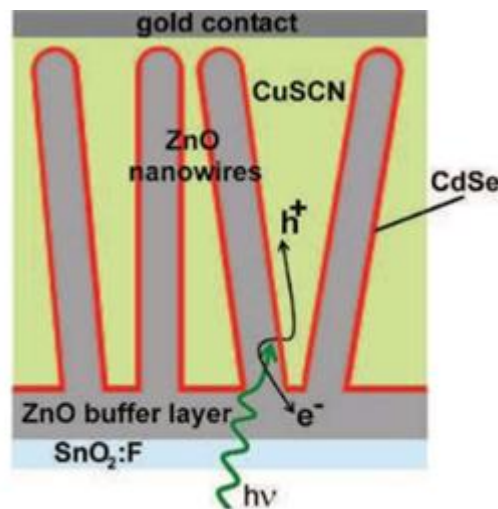


Figure 10 : Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO [90].

4.4.2. Nano-générateurs piézoélectriques

Le ZnO est l'un des matériaux phares pour la conversion directe des vibrations mécaniques en électricité via l'effet piézoélectrique, dans ce qu'on appelle les nano-générateurs piézoélectriques (Figure 11). Ces nano-générateurs piézoélectriques exploitent la déformation des nanofils de ZnO et la charge piézoélectrique induite lors de cette déformation mécanique. Typiquement, un réseau dense de nanofils reliés électriquement en parallèle peut produire des charges lors de flexions successives. Les nano-générateurs en ZnO offrent l'avantage d'être biocompatibles et relativement simples à fabriquer, ce qui en fait des candidats sérieux pour la récupération d'énergie à petite échelle (vibrations, mouvements du corps, etc.).

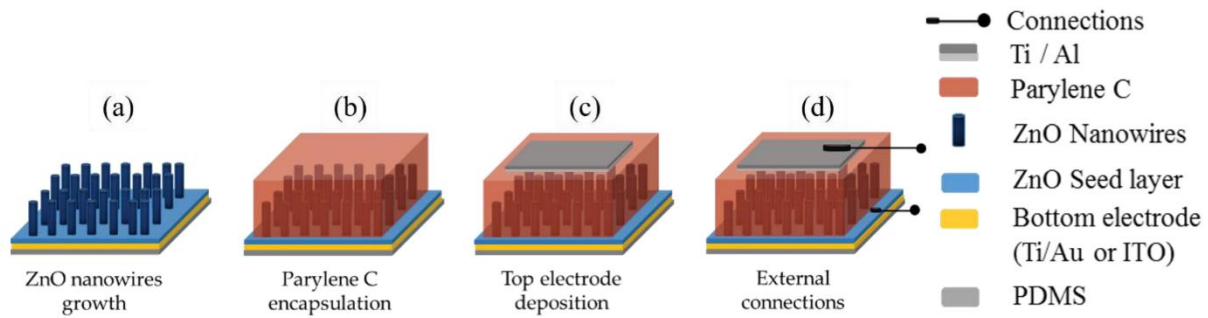


Figure 11 : *Étape de fabrication d'un nano-générateur piézoélectrique [91].*

4.4.3. Capteurs de gaz à base de ZnO

Les capteurs de gaz semi-conducteurs (Figure 12) constituent un domaine d'application historique du ZnO.

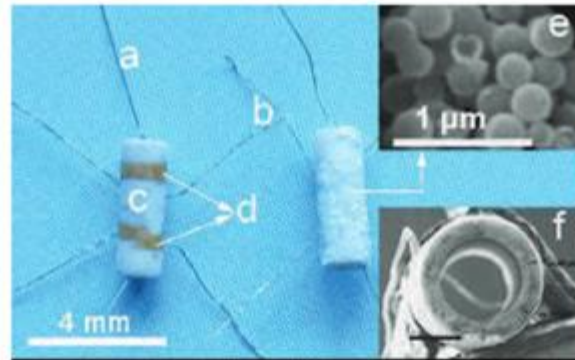


Figure 12 : *Photo d'un capteur de gaz [92].*

Le principe de ces capteurs repose sur la variation de la résistance électrique d'une couche de ZnO en présence de gaz à détecter. Le ZnO est sensible à de nombreux gaz d'intérêt industriel ou environnemental comme l'hydrogène (H_2), le dioxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (C_2H_5OH), le gaz du pétrole liquéfié (LPG), le dichlore (Cl_2), le dioxyde d'azote (NO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde de carbone (CO), l'oxygène (O_2), l'ozone (O_3) [93], [94], [95], [96].

Les performances d'un capteur de gaz (sensibilité, temps de réponse, seuil de détection) dépendent fortement de la morphologie et de la surface du semi-conducteur sensible. C'est pourquoi les nanostructures de ZnO jouent un rôle crucial dans les développements récents. Des architectures à base de nanofils ou de nanotubes de ZnO permettent aux gaz de diffuser autour de chaque nano-objet, exploitant 100 % de leur surface. Il a été montré qu'en contrôlant la taille et l'alignement des nanofils, on peut optimiser la réponse du capteur et même abaisser la température de fonctionnement (certains capteurs à nanofils de ZnO dopés fonctionnent à température ambiante avec les UV pour désorber l'oxygène).

5. Conclusion

La piézoélectricité, découverte à la fin du XIX^e siècle, est devenue un champ d'étude majeur en raison de son potentiel pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. L'évolution des matériaux piézoélectriques à savoir des cristaux naturels aux céramiques

ferroélectriques, en passant par les polymères et les semi-conducteurs, a permis d'élargir considérablement leurs domaines d'application. Parmi ces matériaux, le ZnO occupe une place de choix grâce à sa structure cristalline wurtzite non-centrosymétrique, ses propriétés électroniques remarquables et son effet piézoélectrique supérieur à celui du quartz.

Les progrès dans les techniques d'élaboration, qu'il s'agisse de films minces par dépôt physique ou chimique, ou de nanofils obtenus par croissance hydrothermale, offrent aujourd'hui la possibilité d'optimiser la morphologie, la cristallinité et les performances du ZnO. Ces nanostructures se révèlent particulièrement intéressantes pour la fabrication de cellules solaires, de capteurs de gaz et de nano-générateurs piézoélectriques. Ce dernier point ouvre la voie à des dispositifs autonomes en énergie et respectueux de l'environnement.

Ainsi, le ZnO, sous forme des nanofils (NFs), peut être considéré comme un matériau multifonctionnel à fort potentiel pour la récupération et la conversion d'énergie, combinant l'efficacité, l'abondance et la compatibilité environnementale.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons en détail les différentes techniques d'élaboration (dépôt physique et chimique, croissance hydrothermale, etc.) ainsi que les méthodes de caractérisation structurales, électriques et piézoélectriques appliquées aux films minces et nanofils de ZnO. Cette analyse constituera une étape essentielle pour comprendre les paramètres influençant la qualité cristalline et les performances fonctionnelles des dispositifs basés sur ce matériau.

II. Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisation de ZnO en couches minces et nanofils

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les différentes techniques d'élaboration utilisées, dans le cadre de cette thèse, pour la fabrication des films et nanofils de ZnO. Nous détaillerons la pulvérisation cathodique, en insistant sur la préparation de la cible de ZnO, le choix du substrat et sa métallisation par une électrode inférieure. La synthèse hydrothermale sera également abordée comme une méthode privilégiée pour la synthèse des nanofils de ZnO, en raison de sa simplicité, de son faible coût et de son impact environnemental limité.

Dans un second temps, nous décrirons les principales méthodes de caractérisation mises en œuvre pour analyser les propriétés du ZnO. Les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (MEB/EDS) et de microscopie à force atomique (AFM) permettront d'étudier la morphologie et la structure cristalline des échantillons. Pour les propriétés électriques, nous présenterons la microscopie à force atomique conductrice (CAFM), tandis que la microscopie à force piézoélectrique (PFM) sera utilisée pour évaluer la réponse piézoélectrique locale.

2. Techniques d'élaboration

2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, ou *sputtering*, est une technique de dépôt physique sous vide, en phase vapeur (PVD) largement employée pour l'élaboration de couches minces de haute qualité. Son principe, illustré dans la Figure 13, repose sur la création d'un plasma dans une atmosphère contrôlée, généralement constituée d'un gaz rare comme l'argon. Les électrons libérés par la cathode sous l'effet d'un champ électrique entrent en collision avec les atomes de gaz, provoquant leurs ionisations et générant des ions positifs (Ar^+). Ces ions, accélérés vers la surface de la cible par le champ électrique appliqué, provoquent son bombardement, d'où l'arrachement des atomes ou des molécules du matériau cible. Ces espèces éjectées de la cible transitent à travers le milieu sous vide avant de se condenser sur la surface du substrat, où elles s'accumulent progressivement pour constituer un film mince présentant une stœchiométrie maîtrisée, pour autant que les paramètres de dépôt soient rigoureusement optimisés.

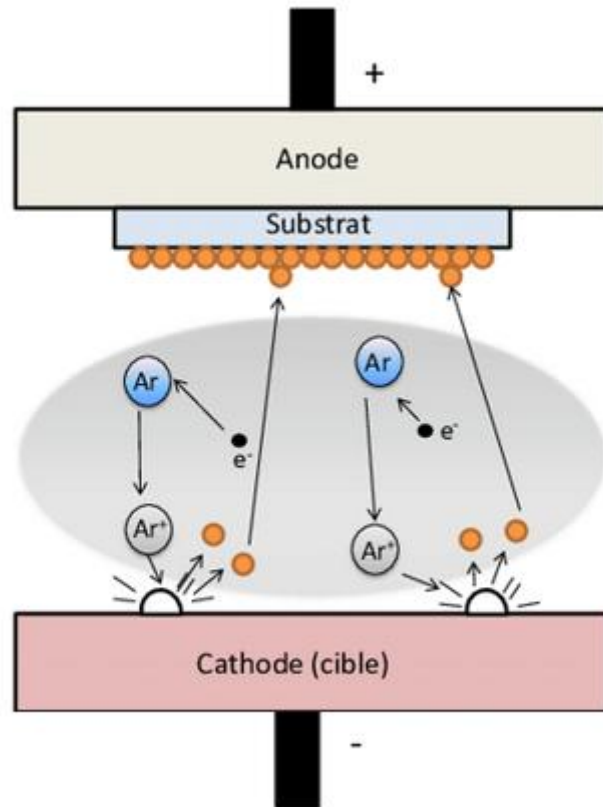


Figure 13 : *Principe de la pulvérisation cathodique* [97].

L'avantage principal de la pulvérisation cathodique est sa grande polyvalence : elle permet le dépôt d'une grande variété de matériaux (métaux, semi-conducteurs, oxydes, nitrures) et garantit des couches homogènes avec une excellente adhérence au substrat. De plus, le procédé est compatible avec des dépôts à basse température (ambiante), ce qui est particulièrement intéressant pour les substrats sensibles comme le polyimide qui tolère des températures modestes entre 120 °C et 200 °C [98].

Lorsque la cible est conductrice, l'alimentation en courant continu (DC) suffit à maintenir le plasma. En revanche, dans le cas des matériaux isolants ou semi-conducteurs comme le ZnO, un dépôt en mode DC entraîne une accumulation de charges négatives à la surface de la cible, ce qui déstabilise le plasma. Pour pallier ce problème, on utilise une alimentation en radiofréquence (RF), généralement fixée à 13,56 MHz. La fréquence élevée permet de neutraliser les charges accumulées à la surface de la cible, assurant la stabilité du plasma et la continuité du dépôt [99], [7].

L'efficacité de la pulvérisation peut être améliorée par l'ajout d'un champ magnétique au voisinage de la cible : c'est la configuration dite magnétron. Le champ magnétique piège les électrons, augmentant la probabilité d'ionisation du gaz et donc l'intensité du plasma. Cette configuration permet des dépôts plus rapides et homogènes.

Dans le cadre de cette thèse, les dépôts de couches de germination de ZnO ont été réalisés à l'aide du système de pulvérisation cathodique RF magnétron Plassys MP600 (Figure 14). C'est un bâti polyvalent destiné aux dépôts de matériaux céramiques et d'oxydes par RF-magnétron.



Figure 14 : *Photo de l'ensemble du bâti de pulvérisation MP600 commercialisé par la société Plassys (à gauche l'armoire électrique contenant les générateurs, à droite l'enceinte de dépôt).*

Le bâti de dépôt du Plassys MP600 (Figure 15) est équipé de trois cathodes de trois pouces de diamètre et d'un module de copulvérisation comportant trois cathodes inclinées, permettant le dépôt de couches simples ou de composites multiéléments. Chaque cathode est alimentée par un générateur RF dédié fonctionnant à 13,56 MHz et délivrant une puissance maximale de 600 W. Cette puissance est réglable en fonction des matériaux et des conditions expérimentales, permettant d'ajuster la vitesse de dépôt et les propriétés microstructurales des films [7].



Figure 15 : *Photo de l'intérieur de l'enceinte du bâti de pulvérisation Plassys MP600 contenant 3 cathodes et un bloc de copulvérisation.*

Le système de pompage du réacteur MP600 combine une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire, permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-7} mbar.

Le système est également équipé d'un contrôle précis des gaz grâce à des débitmètres massiques [7]. L'introduction des gaz plasmagènes (Ar) ou réactifs (O_2 , N_2) permettant de contrôler avec précision la composition de l'atmosphère réactive et donc la stœchiométrie du film déposé.

Enfin, les cibles sont disposées dans la partie inférieure de la chambre du Plassys, tandis que les substrats sont positionnés sur un porte-échantillon placé en vis-à-vis.

Toutes les couches de germinations élaborées dans le cadre de cette thèse ont été déposées dans les mêmes conditions expérimentales : une puissance de 40 W, une pression de 15 mTorr et un vide de 3×10^{-6} mbar). La distance entre le substrat et la cathode a été fixée à 8 cm.

2.2. Synthèse hydrothermale

2.2.1. Principe

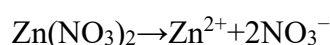
La synthèse hydrothermale est une technique de chimie douce largement employée pour la croissance des nanostructures de ZnO, en particulier les nanofils (NFs). Contrairement aux méthodes conventionnelles à haute température (CVD, MBE, PLD) ou nécessitant des environnements sous vide poussé, la synthèse hydrothermale permet d'obtenir des nanostructures bien cristallisées dans des conditions modérées de température et de pression. Elle consiste à immerger un substrat recouvert d'une couche de germination de ZnO dans une solution aqueuse contenant des précurseurs chimiques, puis à induire la croissance cristalline sous chauffage contrôlé.

Les premiers travaux utilisant la synthèse hydrothermale pour la croissance du ZnO remontent à 1990, avec les recherches d'Andres-Vergés *et al.* [100] mais, ce n'est qu'à partir de 2001, avec les travaux de Vayssieres *et al.* [101], que cette méthode a réellement suscité l'intérêt de la communauté scientifique.

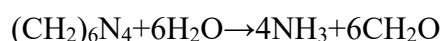
Le procédé repose sur la réaction de précipitation contrôlée du ZnO en solution aqueuse. La solution est généralement constituée d'un sel de zinc (nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) servant de source d'ions Zn^{2+} , et d'un agent complexant comme l'hexaméthylènetétramine (HMTA, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) [102] [103] qui, en se décomposant, libère progressivement des ions OH^- .

Les réactions principales sont [104] :

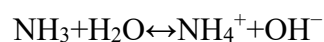
1. Dissociation du sel de zinc :



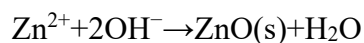
2. Hydrolyse de l'HMTA :



3. Formation d'ions hydroxyles :



4. Précipitation du ZnO :



L'HMTA permet de gérer la libération progressive des ions OH^- en ralentissant la cinétique de réaction. Cette libération progressive permet la croissance ordonnée de nanostructures cristallisées, principalement le long de l'axe c de la structure hexagonale wurtzite.

Durant la synthèse hydrothermale, deux types de nucléation sont possibles (Figure 16), la nucléation homogène décrit la formation de cristaux de taille micrométrique en solution, menant à des microstructures hétérogènes et difficilement contrôlables (bâtonnets, oursins, structures micrométriques) [105] [106]. La nucléation hétérogène décrit la formation de

nanofils directement sur la surface du substrat. La présence d'une couche de germination de ZnO réduit encore l'énergie d'interface, favorisant une croissance verticalement alignée.

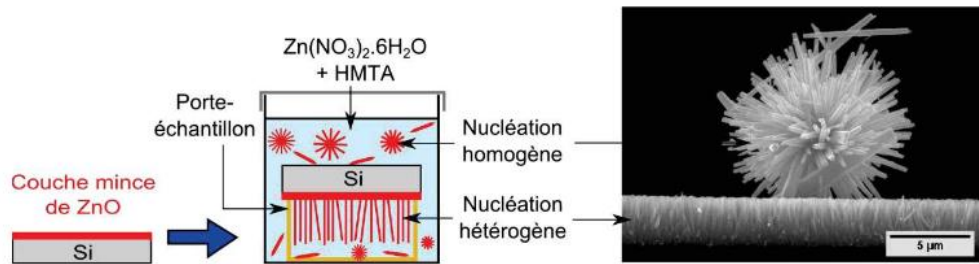


Figure 16 : Représentation schématique de la croissance hydrothermale des NFs de ZnO sur une couche mince de ZnO [104].

La synthèse hydrothermale peut être réalisée selon deux approches :

- **À pression ambiante** : dans ce cas, la croissance se fait généralement à des températures inférieures à 100 °C (souvent 80–95 °C). Cette méthode est particulièrement simple à mettre en œuvre, compatible avec des substrats polymères et flexibles, et ne nécessite pas d'autoclave.
- **À pression contrôlée** : lorsque la réaction est effectuée dans un autoclave fermé, il est possible d'atteindre des températures plus élevées (jusqu'à 200 °C) grâce à l'augmentation de la pression interne. Cela permet d'accélérer la cinétique de croissance, de modifier la morphologie des nanostructures et d'obtenir des nanofils plus longs ou d'autres formes (nanotubes, nanoparticules, nano-fleurs).

La synthèse hydrothermale est considérée comme écologique et économique à faible coût de mise en œuvre, sans nécessiter d'installations complexes sous vide poussé, ce qui la rend adaptée aux applications industrielles. Elle est efficace et polyvalente pour la croissance de nanostructures de ZnO. Grâce à sa simplicité et sa compatibilité avec divers substrats, elle s'impose comme une méthode de choix pour la réalisation de nanofils destinés aux dispositifs piézoélectriques, capteurs et systèmes de récupération d'énergie.

Ces limitations résident dans la difficulté à éviter la nucléation homogène, la sensibilité extrême aux paramètres expérimentaux (température, durée de croissance, dépôt de la couche de germination) et la tendance à la coalescence pour des concentrations élevées.

3. Techniques de caractérisations

3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique permettant de caractériser les matériaux cristallins. Cette méthode permet essentiellement de fournir des informations sur l'axe de croissance. Comme présenté sur la Figure 17 [107], la DRX est fondée sur la diffusion d'un faisceau de rayons X par un réseau atomique ordonné, ce qui génère des interférences dont les maxima (pics) sont caractéristiques de la structure du matériau.

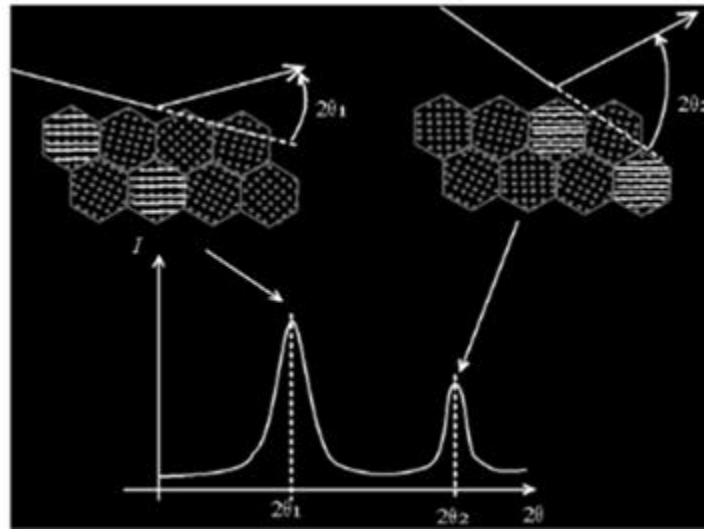
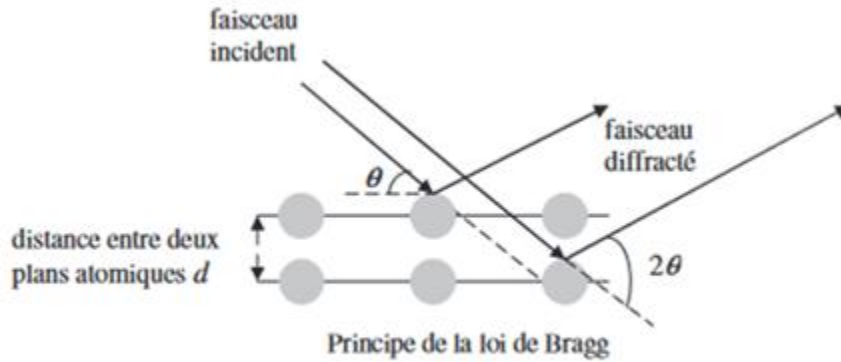


Figure 17 : Principe de la caractérisation par diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X bombarde le cristal, les plans atomiques de ce cristal peuvent réfléchir le faisceau sous certains angles déterminés. La diffraction se manifeste par des maxima d'intensité observés lorsque la condition d'interférence constructive est satisfaite. Cette condition est décrite par la loi de Bragg :

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

Où n est un entier, λ la longueur d'onde (en Å), d est la distance inter-réticulaire (en Å), et θ l'angle d'incidence de Bragg.

La formule de Scherrer est utilisée pour estimer la taille de cristallite à partir d'un pic de diffraction X :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

où D est la taille des cristallites (nm), K est le facteur de forme (souvent $\approx 0,9$), λ est longueur d'onde du rayonnement X (par ex. Cu K α = 1,5406 Å), β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic, corrigée de l'instrument, en radians et θ est l'angle de Bragg (demi-angle du 2θ mesuré).

Un diffractomètre mesure l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ . Chaque pic correspond à une famille de plans (hkl) du cristal. L'ensemble des pics constitue une « empreinte » unique de la structure cristalline de l'échantillon.

La diffraction des rayons X constitue un outil puissant non seulement pour l'identification des phases cristallines, mais aussi pour l'évaluation des contraintes [108] et de la taille des cristallites [109]. Les contraintes se manifestent par un déplacement des pics de diffraction : ceux-ci apparaissent à des angles plus faibles lorsque le réseau cristallin est soumis à une tension (dilatation des plans atomiques), tandis qu'ils se déplacent vers des angles plus élevés en cas de compression (réduction de l'espacement inter-planaire). Ces contraintes peuvent avoir plusieurs origines : les contraintes de croissance, liées aux défauts introduits lors du procédé de dépôt ; les contraintes thermiques, résultant des différences de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat ; et enfin les contraintes de cohérence, qui apparaissent lorsqu'il existe un désaccord entre les paramètres de maille du film et ceux du substrat [110].

Outre la position des pics, leur largeur à mi-hauteur (FWHM) fournit une information précieuse sur la taille des cristallites. Ainsi, une largeur à mi-hauteur importante traduit l'existence de cristallites de petite taille, tandis qu'une largeur plus faible est associée à des cristallites plus grandes. Elle permet de déterminer la qualité cristalline des matériaux [111].

Dans le cadre de cette thèse, les couches de germination et les NFs de ZnO font l'objet des mesures de diffraction des rayons X (DRX) réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 (Figure 18). Il est équipé d'un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), fonctionnant sous une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.



Figure 18 : Photo de diffractomètre Siemens D5000.

La Figure 19, montre le diagramme de diffraction de rayons X obtenus sur des NFs de ZnO selon la fiche JCPDS No. 36-1451. Elle présente plusieurs pics dont chacun correspond à un plan diffracté dans la structure cristalline.

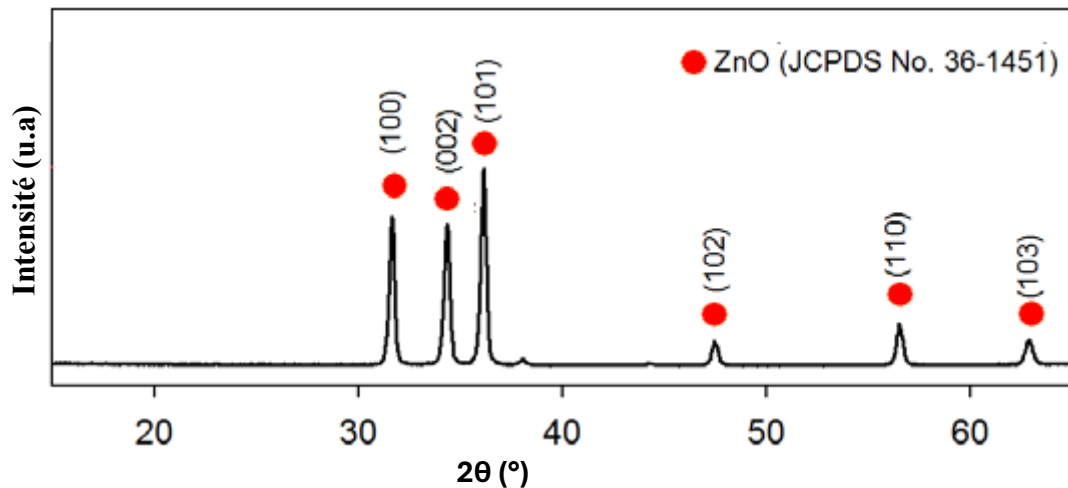


Figure 19 : Diagramme de diffraction des rayons-X (DRX) de NFs de ZnO [112].

3.2. Microscopie électronique à balayage/ spectroscopie dispersive en énergie

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie très répandue pour l'étude de la surface et de la morphologie des matériaux à l'échelle micro et nanométrique. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons accélérés (énergie entre 1 et 30 keV) et la surface de l'échantillon. Lors de ce bombardement, différents signaux sont générés (Figure 20a), notamment les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X caractéristiques. Les électrons secondaires, de faible énergie, proviennent des couches superficielles et fournissent des informations sur la topographie et la morphologie de surface avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres. Les électrons rétrodiffusés sont issus d'interactions élastiques avec les noyaux atomiques. Enfin, les rayons X émis lors de la relaxation des atomes excités constituent la base de la spectroscopie dispersive en énergie (EDS), permettant une analyse qualitative et quantitative de la composition élémentaire [113].

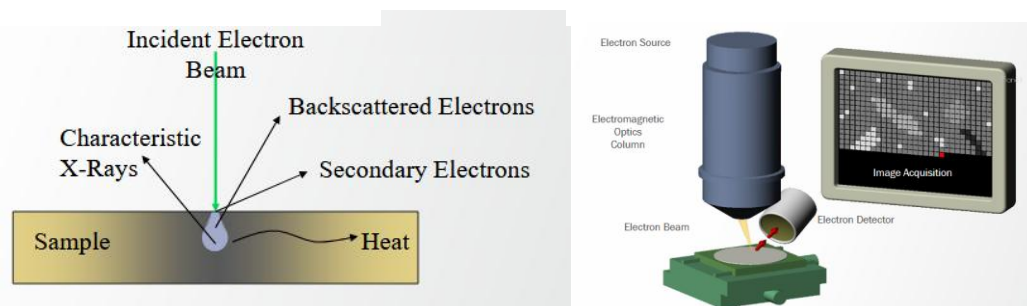


Figure 20 : (a) Principe de fonctionnement, et (b) composants de MEB.

Le MEB (Figure 20b) est constitué d'un canon à électrons, d'une colonne électronique assurant la focalisation et le balayage du faisceau grâce à des lentilles électromagnétiques, ainsi que de détecteurs spécifiques pour collecter les différents signaux émis. L'un des grands avantages de cette technique est sa grande profondeur de champ, qui permet l'observation des nanostructures comme les nanofils de ZnO, ainsi que sa polyvalence grâce au couplage avec des analyses chimiques telles que l'EDS.

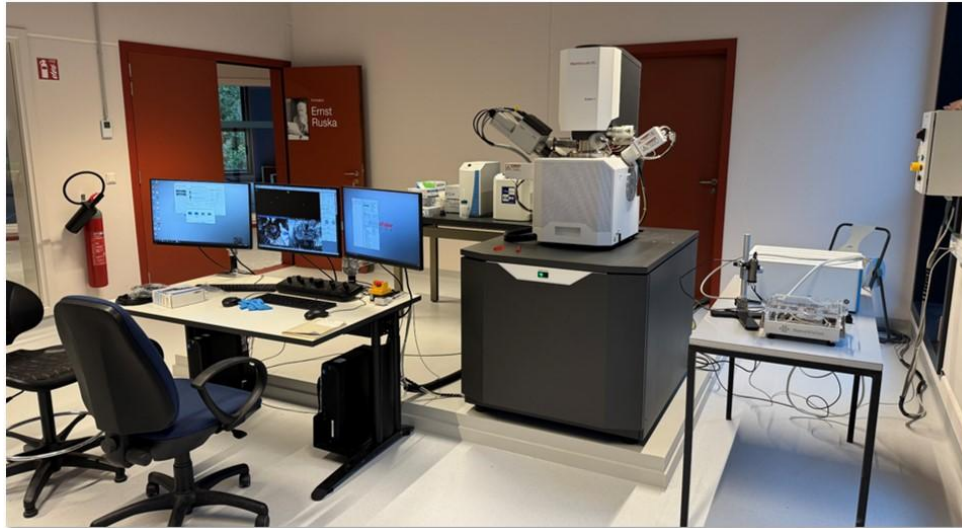


Figure 21 : *Photo de MEB.*

Dans le cadre de cette thèse, l'imagerie a été réalisée à l'aide d'un MEB Quattro S (Thermo Fisher Scientific) (Figure 21) en mode vide poussé, avec une tension d'accélération de 20 kV, afin d'obtenir des images nettes et détaillées de la morphologie des nanostructures (couches minces et NFs de ZnO). Les images en coupe transversale ont été exploitées pour déterminer l'épaisseur des couches minces déposées mais également la longueur et l'alignement vertical des nanofils de ZnO. Les vues de dessus ont permis d'analyser le diamètre moyen et la densité de surface des couches de germination ainsi que des nanofils à l'aide du logiciel Mountains [114]. Pour compléter cette étude morphologique et confirmer la composition et la pureté des nanofils, une analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée. L'EDS, couplée au MEB, a permis d'identifier les éléments constitutifs et de valider la stoechiométrie attendue du ZnO, garantissant ainsi la composition des nanostructures élaborées.

3.3. Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface de haute résolution introduite dans les années 1980 [115] [116]. Elle a marqué une avancée majeure en microscopie puisqu'elle a permis, pour la première fois, d'imager des surfaces à l'échelle atomique avec une résolution inférieure au nanomètre [117]. Depuis, l'AFM est devenue un outil incontournable pour l'étude d'une grande variété de matériaux biologiques, organiques et inorganiques. Il offre non seulement une visualisation topographique détaillée, mais aussi l'accès à de multiples propriétés physiques et chimiques de surface, telles que l'adhérence [118], l'élasticité [119] ou la température [120].

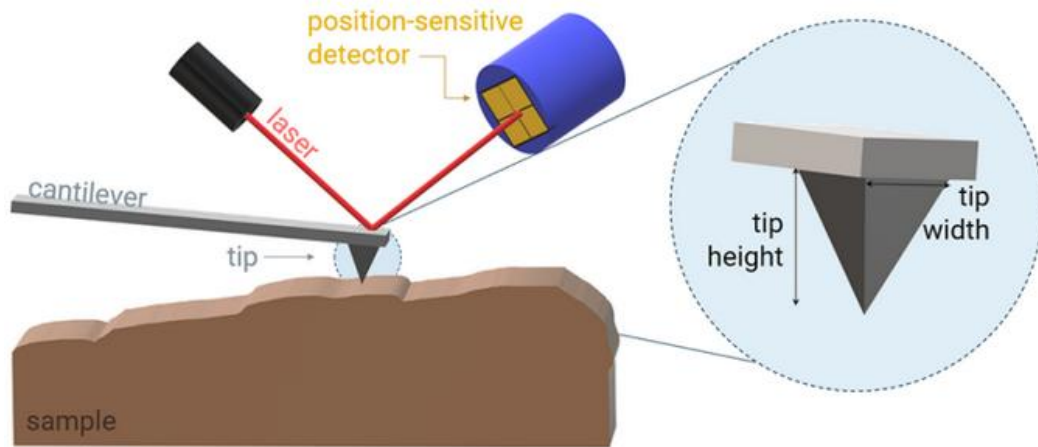


Figure 22 : Principe de fonctionnement d'un AFM.

Le principe de l'AFM (Figure 22) repose sur l'interaction très localisée entre une pointe extrêmement fine (rayon de courbure typique de quelques nanomètres) et la surface d'un échantillon. La pointe est fixée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, dont la déflexion sous l'effet des forces d'interaction est mesurée de façon optique grâce à un faisceau laser réfléchi vers un photodétecteur sensible à la position [121].

L'AFM peut fonctionner selon plusieurs modes (Figure 23), qui diffèrent par la nature de l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Le mode contact maintient la pointe en contact permanent avec la surface, sensible principalement aux forces répulsives de très courte portée. Le mode non-contact détecte, à distance, les forces attractives de longue portée (forces de van der Waals) [122]. Enfin, le mode tapping (ou contact intermittent), le plus couramment utilisé, consiste à exciter le levier à sa fréquence propre : la pointe entre alors en contact périodiquement avec la surface [123]. Ce mode combine la haute résolution du mode contact tout en réduisant l'usure de la pointe et les artefacts liés au frottement.

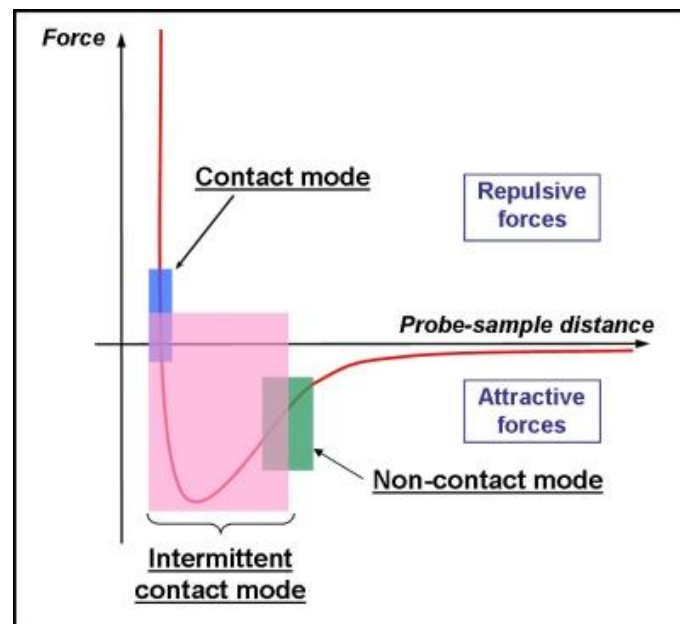


Figure 23 : Interactions subies par la pointe en fonction de la distance pointe surface [124].

Outre ces modes primaires, l'AFM offre une large gamme de modes secondaires exploitant des pointes et des leviers spécialisés, permettant de mesurer simultanément d'autres propriétés de surface (mécaniques, électriques ou thermiques).

Cette grande polyvalence explique l'essor de l'AFM pour l'étude à l'échelle nanométrique de matériaux aussi divers que les métaux, les polymères, les poudres, les films minces ou encore les hydrogels. Contrairement à d'autres techniques de microscopie, son utilisation n'est pas limitée à des conditions spécifiques : l'imagerie peut être réalisée aussi bien dans l'air que sous vide ou en milieu liquide [125]. Cette flexibilité a permis d'élargir considérablement le champ d'application de l'AFM.

3.4. Microscopie à force atomique conductrice (Conductive AFM, CAFM)

La microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) est une extension de l'AFM qui permet de sonder les propriétés électriques locales des matériaux avec une résolution nanométrique. Son principe repose sur l'utilisation d'une pointe conductrice (généralement revêtue de Pt/Ir ou de diamant dopé) mise en contact avec la surface de l'échantillon.

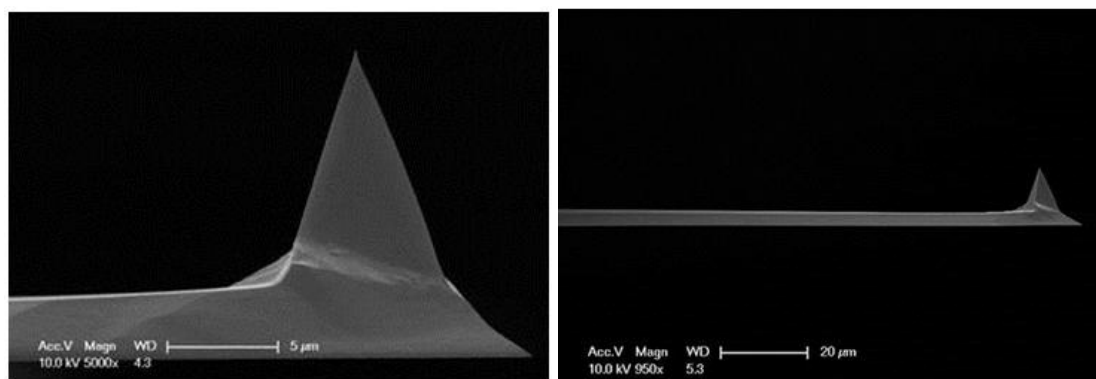


Figure 24 : Images en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une sonde conductrice SCM-PIT-V2 (Bruker) recouverte de platine-iridium [126].

La pointe SCM-PIT-V2 (Bruker) utilisée dans le cadre de cette thèse (Figure 24) présente un rayon de courbure d'environ 25 nm, une hauteur de 230 nm et une constante de raideur de 3 N/m [127]. Le courant traversant la zone de contact est mesuré simultanément à l'acquisition de la topographie, ce qui permet d'obtenir une cartographie de la conductivité locale ainsi que des courbes courant-tension (I-V) à l'échelle nanométrique [128]. Lors des mesures, la pointe est mise en contact directe avec la surface de l'échantillon tandis qu'une tension continue est appliquée. Pour obtenir des informations électriques détaillées, des caractéristiques courant-tension (I-V) sont relevées en maintenant la pointe sur une position fixe et en balayant la tension appliquée. Cette approche permet d'examiner les mécanismes de conduction locaux, d'évaluer les hauteurs de barrières ainsi que d'identifier les phénomènes de transport associés aux défauts, que ce soit au niveau de grains spécifiques ou de nanofils individuels [129].

La C-AFM présente une sensibilité de mesure élevée, rendant possible la caractérisation des variations de conductivité dans des matériaux semi-conducteurs ou à conductivité moyenne à faible. Elle permet notamment de détecter des courants ultra-faibles dans une gamme allant de 2 pA à 1 µA [130], ce qui en fait une méthode de choix pour l'étude des nanostructures à base de ZnO. Dans le cas particulier des nanofils, elle permet de distinguer la jonction Schottky correspondant au contact métal-semi-conducteur, d'une réponse linéaire correspondant à un

contact ohmique [131]. Cette distinction est essentielle pour comprendre le transport électronique dans ces nanostructures et pour optimiser leur intégration dans des dispositifs tels que les nano-générateurs piézoélectriques ou les capteurs.

3.5. Microscopie à force piézoélectrique (Piezoresponse Force Microscopy, PFM)

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) est une extension de l'AFM spécialement conçue pour l'étude des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques.

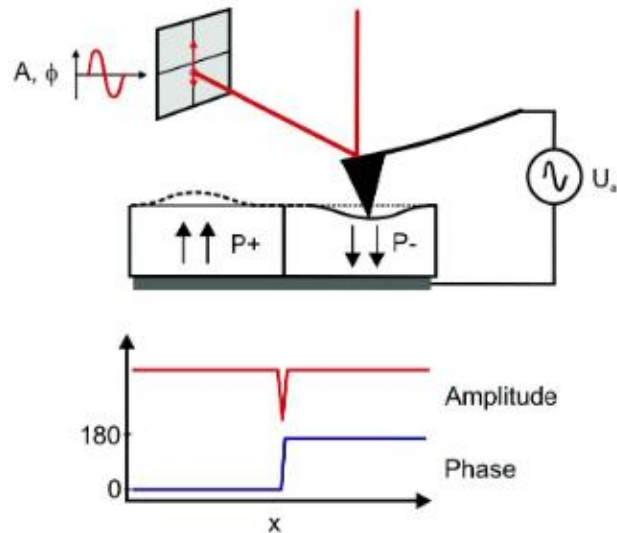


Figure 25 : Schéma de principe de la PFM : une tension alternative (AC) est appliquée entre la pointe et l'échantillon [132].

Le principe (Figure 25) repose sur l'application d'une tension alternative (AC) entre une pointe conductrice et l'échantillon. Par effet piézoélectrique inverse, cette excitation engendre une déformation mécanique locale (dilatation ou contraction) qui se traduit par une vibration du levier AFM. L'amplitude de cette vibration est proportionnelle au coefficient piézoélectrique effectif local $d_{33,eff}$, tandis que la phase (ϕ) renseigne sur l'orientation de la polarisation [133].

La PFM permet ainsi de générer des cartes spatiales (images en amplitude et en phase) représentant la distribution locale des domaines polarisés à l'échelle nanométrique. Elle constitue aujourd'hui un outil incontournable pour l'imagerie des domaines ferroélectriques et l'étude des réponses électromécaniques locales des nanostructures (couches minces, NFs,...).

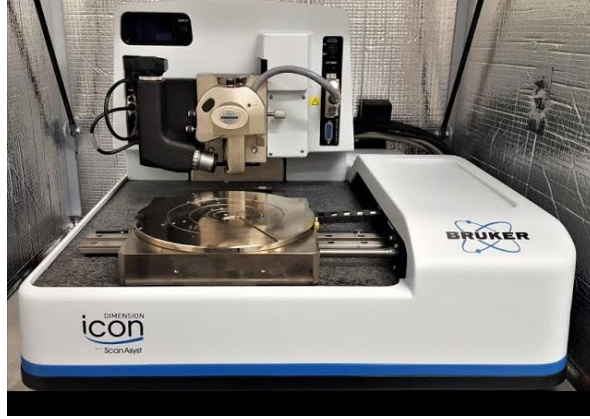


Figure 26 : *Microscope à force atomique Bruker Dimension Icon utilisé pour les mesures AFM, CAFM et PFM.*

Dans le cadre de cette thèse, les propriétés piézoélectriques des couches de germination et des nanofils de ZnO ont été étudiées par PFM. Le coefficient piézoélectrique $d_{33,eff}$ mesuré expérimentalement, est qualifié d'apparent car il n'est pas purement le d_{33} intrinsèque du matériau et inclut des contributions non piézoélectriques et dépend des conditions expérimentales et de l'environnement mécanique.

Le $d_{33,eff}$, exprimé en pm/V, a été déterminé afin de quantifier la capacité du matériau à se déformer le long de l'axe vertical (z) sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Les mesures PFM, ainsi que les topographies et les mesures électriques ont été réalisées avec un AFM (Bruker Dimension ICON) (Figure 26) équipé d'une pointe conductrice recouverte de Pt/Ir (SCM-PIT V2) (Figure 24).

Pour les mesures PFM, une tension AC a été appliquée entre la pointe et l'échantillon, induisant par effet piézoélectrique inverse un déplacement vertical de la surface, détecté via la flexion du levier AFM.

Le rapport entre le déplacement mesuré et la tension appliquée définit le coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$ [134] :

$$d_{33,eff} = \frac{Displacement}{V_{AC}}$$

Les paramètres mesurés par le PFM sont l'amplitude (A), la phase (φ) et le facteur de qualité (Q). Ces paramètres permettent de quantifier la réponse piézoélectrique effective, en tenant compte de l'amplification du signal par le facteur Q :

$$Displacement = \frac{A}{Q} \sin(\varphi)$$

Les expériences ont été réalisées en mode contact avec la pointe conductrice SCM-PIT-V2 de rayon 25 nm, en appliquant une force constante de 70 nN sur la surface des couches de germination et des nanofils de ZnO. Les valeurs de $d_{33,eff}$ ont été déterminées à partir de la pente de la courbe déplacement-tension.

En complément, des modes spectroscopiques avancés tels que la spectroscopie de commutation (Switching Spectroscopy PFM, ssPFM) ont été employés pour sonder la réponse électromécanique locale. Cette méthode (Figure 27a) consiste à appliquer une tension V_{ac} pour mesurer la déformation, mais aussi appliquer un script de tension V_{dc} avec des étapes d'écriture et de lecture. La tension d'écriture pour polariser les domaines ferroélectriques sous la pointe et la tension de lecture pour éviter l'accumulation des charges pendant la polarisation. Pour chaque tension de lecture, une boucle d'hystérésis est extraite (Figure 27b) [135]. Cette méthode détermine donc le caractère ferroélectrique que possèdent certains matériaux.

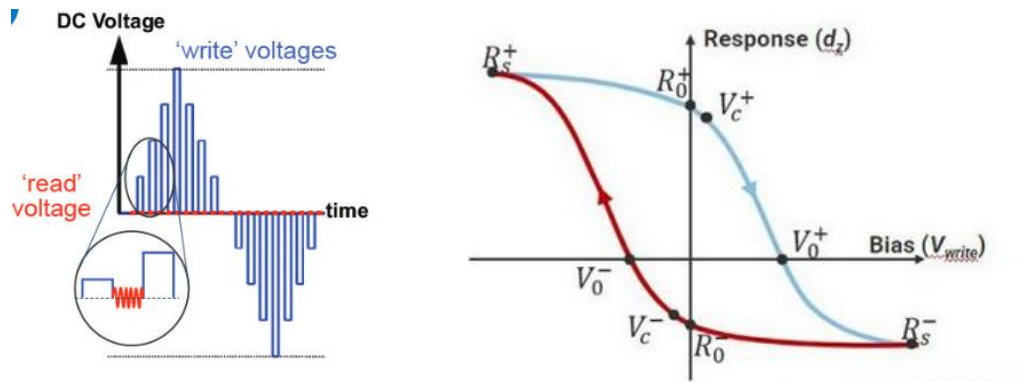


Figure 27 : a) Série d'impulsions de lecture et d'écriture appliquées lors de ssPFM, b) Boucle d'hystérésis typique décrivant la réponse et les caractéristiques de commutation de domaine d'un matériau ferroélectrique, les paramètres clés comprennent les biais coercitifs (V_0), le biais de nucléation (V_c), la réponse à la saturation (R_s) et la réponse résiduelle (R_0) [135].

En plus de mode spectroscopique, une autre façon permet d'étudier la ferroélectricité, est l'imagerie par carré polarisation. En appliquant une tension suffisamment élevée à la pointe (champ électrique orienté vers le haut), il est possible d'inverser la polarisation du domaine. On peut alors polariser et mesurer deux carrés concentriques (Figure 28) :

- Application d'une tension continue négative ($< V_0^-$) à la pointe pour polariser le carré extérieur.
- Application d'une tension continue positive ($> V_0^+$) à la pointe pour polariser le carré intérieur.
- Remise de la tension continue à zéro et balayage de la zone pour mesurer la phase PFM.

Lorsque la tension alternative est appliquée à l'échantillon, le carré extérieur devrait présenter une phase de 0° et le carré intérieur une phase de 180° .

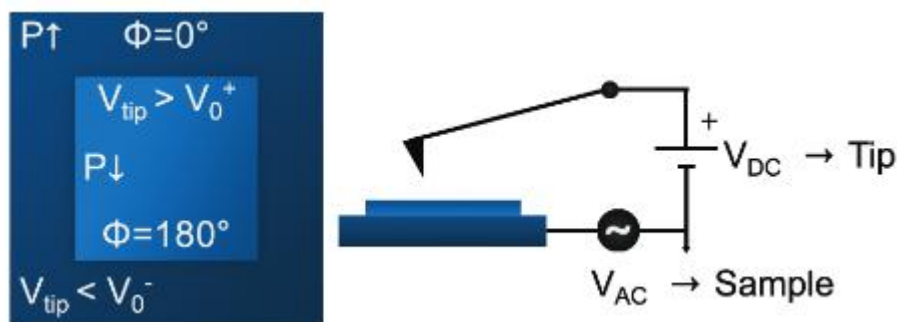


Figure 28 : Carré de polarisation des domaines [135].

Cependant, l'observation d'un carré de polarisation ne constitue pas une preuve définitive de la ferroélectricité des matériaux. Elle peut également résulter d'artefacts liés à la mesure. Ces artefacts, dont la contribution est souvent importante, doivent être soigneusement pris en compte lors de l'interprétation des résultats PFM. Cette limite met en évidence la nécessité d'appliquer des précautions expérimentales et méthodologiques, qui seront discutées dans le paragraphe suivant.

3.6. Contributions non piézoélectriques dans les mesures PFM

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) est largement utilisée pour sonder les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la détection de la réponse électromécanique induite par l'effet piézoélectrique inverse via la dynamique du levier AFM. Toutefois, plusieurs phénomènes non piézoélectriques (Figure 29) peuvent contribuer au signal mesuré et conduire à des interprétations erronées [136], [137].

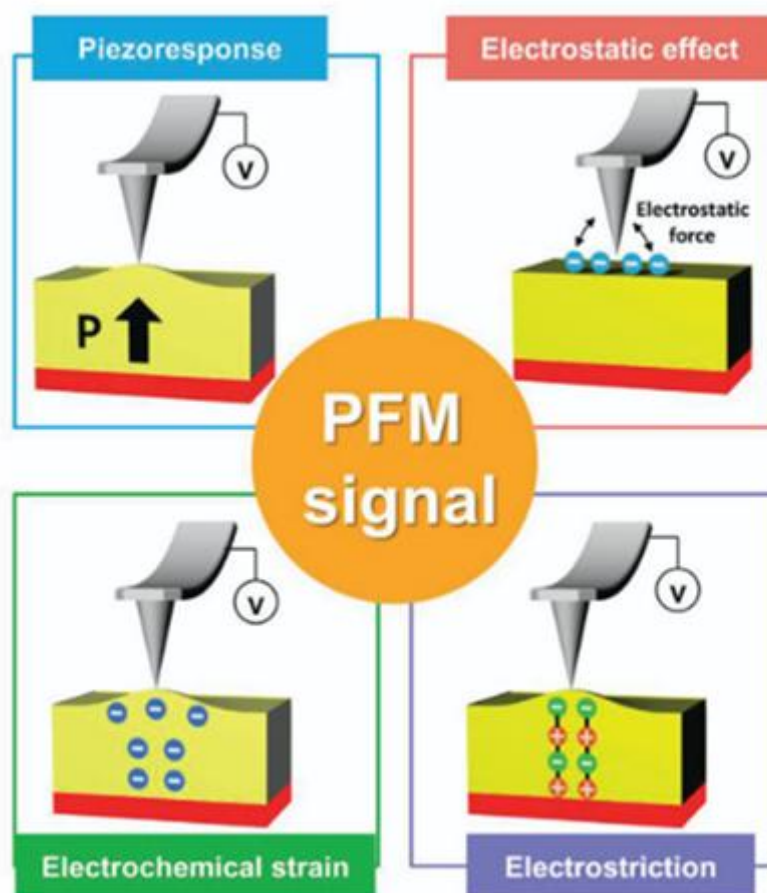


Figure 29 : Schéma des contributions de plusieurs phénomènes au signal PFM [136].

3.6.1. Contributions électrostatiques

L'interaction électrostatique entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon constitue une source majeure d'artefacts. Elle provient principalement :

- De l'accumulation de charges injectées localement,
- Et de forces coulombiennes qui modifient la réponse mesurée [137], [138], [139].

Ces effets peuvent produire des inversions de phase dans les boucles d'hystérésis [137] même en absence de véritable commutation ferroélectrique.

3.6.2. Contributions électrochimiques

Dans les matériaux actifs ioniquement, l'application d'un champ électrique par la pointe entraîne une migration et une redistribution locale des ions. Ce processus induit une variation de volume appelée contrainte de Vegard, se traduisant par un déplacement de surface détectable en PFM [140], [141].

Ce phénomène peut générer des boucles d'hystérésis similaires à celles observées dans les ferroélectriques. Cela souligne que la simple observation d'un carré de polarisation ou d'une boucle PFM ne constitue pas une preuve irréfutable de ferroélectricité.

3.6.3. Autres contributions non piézoélectriques

Outre les contributions électrostatiques et électrochimiques, plusieurs autres effets peuvent influencer la réponse PFM :

- **Électrostriction** : réponse quadratique des dipôles électriques à un champ appliqué. Bien que plus faible que l'effet piézoélectrique direct, sa contribution devient significative dans certains matériaux [142], [143].
- **Flexo-électricité** : couplage entre polarisation et gradient de déformation mécanique. Cet effet est amplifié dans les films minces et nanostructures où les gradients mécaniques sont importants [137], [144], [145].
- **Échauffement Joule** : le passage de courant sous la pointe peut provoquer une dilatation thermique locale, se traduisant par une déformation parasite mesurable en PFM. Cet effet est particulièrement marqué dans les matériaux à fortes fuites électriques et se manifeste dans la réponse harmonique [146], [147].

3.6.4. Contributions non piézoélectriques et stratégies pour les minimiser

Ces contributions non piézoélectriques, souvent simultanées, peuvent dominer la réponse PFM et conduire à des déformations piézoélectriques amplifiées et des comportements pseudo-ferroélectriques dans des matériaux non ferroélectriques. Afin de minimiser leur impact, il est essentiel de mettre en place des stratégies expérimentales adaptées :

- **Alignement du laser au point aveugle électrostatique (Electrostatic blind spot, ESBS) [148]** : Une étape indispensable, consiste à aligner le laser en le plaçant au point aveugle électrostatique, c'est-à-dire à une position sur le levier qui diminue le signal électrostatique. La Figure 30 montre que le signal électrostatique est à son minimum à 64 % de levier.
- **Utilisation des tensions V_{dc} en mode pulsé au lieu des V_{dc} en continu [137].**
- **Levier avec constante de raideur relativement élevée (l'effet électrostatique est inversement proportionnel à la constante de raideur de levier) [137].**
- **Utilisation d'une électrode supérieure sur la surface de l'échantillon peut également atténuer l'effet électrostatique entre la pointe AFM et l'échantillon [149].**

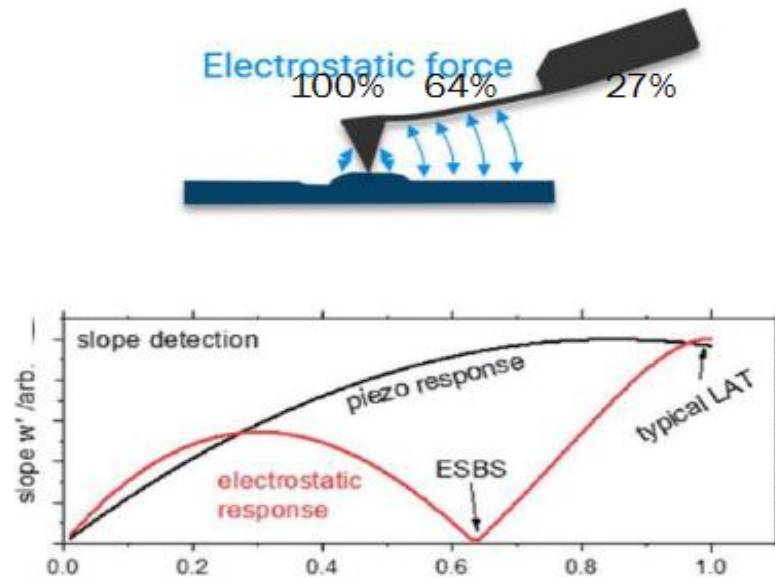


Figure 30 : *Alignement du laser au point aveugle électrostatique [148].*

- Comparaison des mesures en on et off-field (en mode ssPFM) (Figure 31) : cette méthode permet l'investigation de la ferroélectricité. Pour les mesures en off-field, on s'intéresse à la mesure après les différentes étapes de polarisation. Le cycle on-field est obtenue en appliquant simultanément des tensions continues V_{dc} et alternatives V_{ac} . Dans ce cas, on s'intéresse à la mesure pendant les étapes de polarisation.

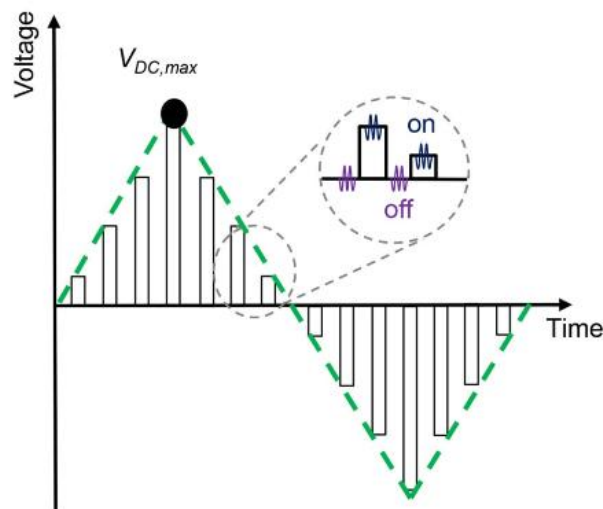


Figure 31 : *Forme d'onde DC utilisée pour les mesures d'hystérésis standard [150].*

- Corrélations avec des mesures macroscopiques

Ces approches permettent de distinguer des contributions piézoélectriques et ferroélectriques avec moins des artefacts.

4. Conclusion

L'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation présentées dans ce chapitre constitue la base expérimentale de ce travail de thèse. La pulvérisation cathodique RF magnétron, combinée à la métallisation préalable des substrats, a permis de déposer des couches de ZnO homogènes servant de germination pour la croissance hydrothermale des nanofils. Cette dernière, grâce à sa simplicité et sa compatibilité avec divers substrats, s'est imposée comme une méthode privilégiée pour l'obtention de NFs bien cristallisées. Parallèlement, les différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB/EDS, AFM, CAFM et PFM) ont fourni des informations essentielles sur la structure, la morphologie, les propriétés électriques et la réponse piézoélectrique locale des échantillons. Ces résultats préliminaires constituent une étape indispensable pour corréler les conditions d'élaboration aux performances attendues dans les dispositifs de conversion et de récupération d'énergie.

Dans le chapitre suivant, nous approfondirons spécifiquement l'étude des couches de germination de ZnO, en détaillant leur élaboration et leurs caractérisations, afin de mieux comprendre leur rôle clé dans la croissance contrôlée et l'alignement des nanofils.

III. Chapitre 3 : Couches de germination de ZnO : influences des paramètres de dépôt

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie de la couche de germination de ZnO élaborée par pulvérisation cathodique RF magnétron, qui constitue une étape clé dans la croissance contrôlée et orientée des nanostructures de ZnO, notamment les nanofils. Cette couche joue un rôle déterminant dans la nucléation, l'adhérence et l'orientation cristalline des structures unidimensionnelles obtenues par croissance hydrothermale. L'objectif est de maîtriser les conditions d'élaboration afin d'obtenir des couches de ZnO présentant une cristallinité élevée, une morphologie homogène et une orientation préférentielle le long de l'axe c , caractéristiques indispensables pour des applications piézoélectriques.

Dans un premier temps, l'influence du rapport gazeux Ar/O₂ a été étudiée. La composition du mélange gazeux a été ajustée selon différents rapports, permettant d'examiner l'effet de la teneur en oxygène sur la stœchiométrie, la taille des grains, la texturation cristallographique et la densité du ZnO. Une atmosphère riche en argon favorise généralement la pulvérisation de la cible, tandis qu'une proportion contrôlée d'oxygène est essentielle pour améliorer la stœchiométrie et réduire les lacunes d'oxygène, influençant directement les propriétés piézoélectriques et électriques du matériau.

Dans un second temps, l'influence de l'épaisseur de la couche de germination a été analysée. Ce paramètre revêt une importance particulière, car il détermine la densité des sites de nucléation et conditionne la qualité de la croissance hydrothermale subséquente des nanofils de ZnO. Une épaisseur optimale favorise une répartition homogène des grains et une orientation préférentielle le long de l'axe c , garantissant ainsi une croissance verticale et uniforme des nanofils.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés électriques et piézoélectriques des couches de germination de ZnO. Ces analyses permettent d'évaluer la qualité fonctionnelle des films obtenus et de confirmer leur aptitude à servir de base active pour la croissance et l'exploitation de nanostructures destinées à la conversion d'énergie piézoélectrique.

Ainsi, à travers une étude combinée du rapport Ar/O₂, de l'épaisseur de la couche de germination et de leurs effets sur les propriétés électriques et piézoélectriques, ce chapitre vise à établir une corrélation claire entre les conditions expérimentales et les caractéristiques structurales, morphologiques et fonctionnelles des couches de ZnO, servant de fondement à la croissance contrôlée des nanofils présentée dans les chapitres suivants.

2. Élaboration des couches de germination de ZnO

La couche de germination de ZnO est déposée par pulvérisation cathodique RF magnétron (cf. paragraphe 2.1. du Chapitre 2). Une étude et une optimisation de cette couche ont été menées

dans ce chapitre afin d'obtenir la couche optimale pour la synthèse des nanofils denses, verticaux et rigides.

Des étapes primordiales avant le dépôt des couches de germination sont le choix du substrat, son nettoyage, sa métallisation et la fabrication de la cible pour le dépôt de ZnO.

2.1. Choix et nettoyage du substrat

Dans ce travail de recherche, les dépôts de couches de germination de ZnO ont été réalisés sur des substrats de silicium (Si (100)) type n, poli sur une seule face, de résistivité 5 à 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ et d'une épaisseur de $380 \pm 25 \mu\text{m}$, fournis par la société NEYCO (Figure 32a). Le choix du Si (100) repose sur plusieurs atouts : sa large utilisation dans l'industrie microélectronique, sa disponibilité et son faible coût, ainsi que sa qualité cristalline et sa planéité qui sont favorables à l'obtention de dépôts homogènes.



Figure 32 : a) *Wafer de silicium* et b) *nettoyeur à ultrasons des substrats*.

Avant toute opération de dépôt, les substrats ont été découpés à l'aide d'un stylo à pointe de diamant. La préparation de la surface a ensuite nécessité un nettoyage rigoureux bien connu en microélectronique, à savoir le nettoyage par ultrasons (Figure 32b) avec l'acétone et l'éthanol [151] [152]. Les substrats ont successivement été immergés pendant 10 minutes dans l'acétone puis 10 minutes dans l'éthanol, chacun de ces deux solvants jouant un rôle spécifique : l'acétone est efficace pour éliminer les substances grasses ou huileuses, présentes à la surface d'un substrat de silicium et l'éthanol, en revanche, est particulièrement adapté pour éliminer les particules (issues de clivage). Les substrats ont subies un séchage sous azote.

2.2. Métallisation par électrode inférieure

Afin d'assurer la conduction électrique et de constituer une électrode inférieure stable pour les mesures électriques et piézoélectriques, une étape de métallisation du substrat Si a été réalisée par pulvérisation cathodique RF magnétron. Cette métallisation consiste à déposer, à température ambiante, successivement une couche d'accrochage de titane (Ti) d'environ 10 nm, puis une couche de platine (Pt) d'environ 90 nm. Le titane est choisi en raison de sa forte affinité chimique avec le silicium, ce qui garantit une bonne adhérence sur le substrat. Le platine, quant à lui, est largement utilisé comme électrode inférieure en raison de sa stabilité chimique, de sa

faible réactivité à haute température et de sa compatibilité cristallographique avec les oxydes piézoélectriques.



Figure 33 : Photographie de l'ensemble du bâti de pulvérisation MRC pour la métallisation des substrats.

La métallisation a été réalisée à l'aide d'un bâti MRC de pulvérisation cathodique (Figure 33), équipé de trois cathodes supportant des cibles métalliques de six pouces de diamètre. Les cibles de titane et de platine sont placées dans la partie supérieure de la chambre, tandis que les substrats sont positionnés sur un support en vis-à-vis, assurant une uniformité optimale des dépôts. Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire couplée à une pompe turbomoléculaire, permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de 5.10^{-5} mbar.

Ainsi, l'empilement Si (100) /Ti (10 nm) /Pt (90 nm) élaboré dans ces conditions constitue une électrode inférieure conductrice, stable et adaptée au dépôt ultérieur des couches de germination de ZnO, nécessaire à la croissance orientée des nanofils de ZnO par synthèse hydrothermale.

2.3. Fabrication de la cible

Pour la réalisation des dépôts par pulvérisation cathodique RF magnétron, des cibles de ZnO ont été élaborées au laboratoire. La cible utilisée dans ce travail est de trois pouces de diamètre et a été fabriquée à partir d'une poudre de ZnO de haute pureté (99,99 %) fournie par la société NEYCO. La quantité de poudre utilisée pour la préparation d'une cible est d'environ 18 g.

Avant l'étape de mise en forme, la poudre a été soigneusement séchée à 100 °C, afin d'éliminer toute trace d'humidité susceptible de compromettre la densification et la cohésion mécanique

de la cible. La poudre ainsi préparée est ensuite introduite dans un moule cylindrique en acier inoxydable adapté au diamètre final souhaité (trois pouces). À l'intérieur du moule, une plaque de cuivre est placée à la base : la poudre est déposée sur cette plaque puis soumise au pressage à froid. La plaque de cuivre joue un rôle double : elle protège la cathode du bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron en cas de fissure ou de casse de la cible, et elle renforce mécaniquement la cible au moment du démoulage, limitant les risques de fracture liés à sa fragilité.

La mise en forme a été réalisée par pressage uniaxial à froid sous une charge de 20 tonnes, appliquée perpendiculairement au moule. Ce procédé permet de compacter efficacement les grains de poudre et d'augmenter sa densité. Contrairement aux cibles commerciales généralement frittées, c'est-à-dire pressée puis consolidée thermiquement à une température inférieure à son point de fusion, la cible utilisée pour le dépôt des couches de germination de ZnO, n'est pas frittée : elle est directement chargée dans le système de pulvérisation Plassys MP600 après pressage, fixée avec la plaque de cuivre servant de support. La Figure 34 décrit les étapes principales de la fabrication de la cible.

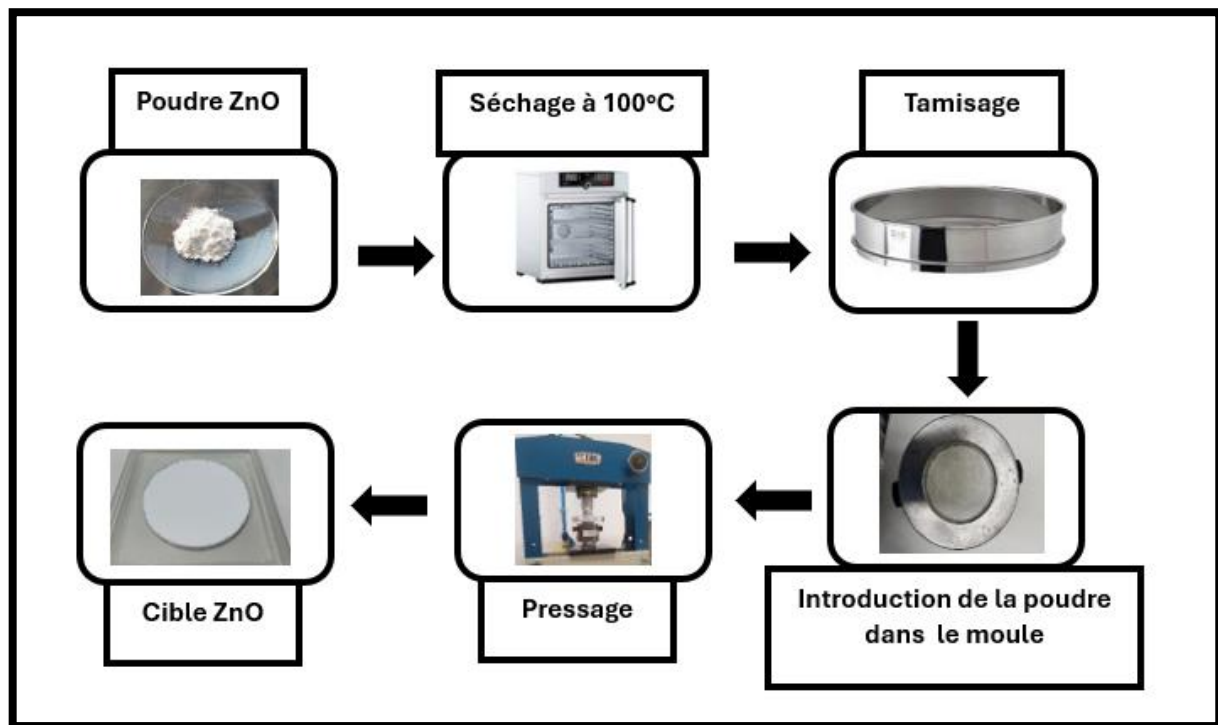


Figure 34 : Principales étapes de fabrication de la cible de ZnO.

Après la phase de pressage et d'intégration dans le bâti, la cible est soumise à une pré-pulvérisation de 30 minutes. Cette étape a pour but de préparer la cible afin d'homogénéiser la surface de la cible notamment en créant une zone érodée. Elle garantit ainsi la reproductibilité et l'homogénéité des films minces de ZnO obtenus.

2.4. Paramètres de dépôt

Les couches de germination de ZnO ont été déposées à température ambiante sur des substrats de silicium montés à une distance fixe de 8 cm, positionnés parallèlement à la surface de la cible.

La puissance de pulvérisation est un paramètre important qui influence le dépôt des couches de germination de ZnO car elle détermine l'énergie cinétique des particules éjectées de la cible, influençant ainsi la densité, la compacité et la croissance cristalline du film. Cette puissance a été maintenue à 40 W, valeur jugée optimale pour notre cible élaborée en laboratoire ; une augmentation au-delà de cette valeur entraînait la formation de fissures et cassures dans la cible, altérant ainsi la qualité de la couche déposée. La Figure 35 montre trois cibles de ZnO après leurs pulvérisations à trois puissances différentes (respectivement 50, 60, et 80 W). Pour ces puissances, les cibles ont été cassées, ce qui a entraîné la pulvérisation de cuivre de la plaque sous la cible.

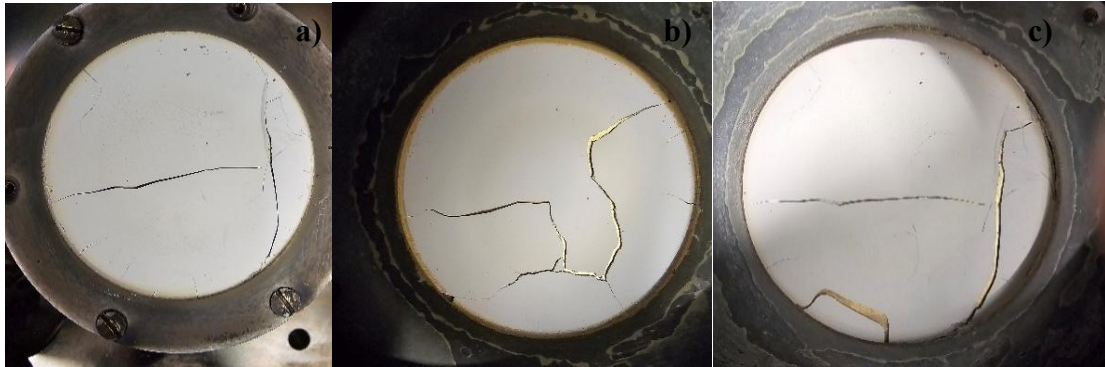


Figure 35 : Les cibles de ZnO pulvérisées à différentes puissances : a) 50 W, b) 60 W et c) 80 W.

Le choix d'une puissance de 40 W est donc optimal pour tous les dépôts des couches de germination, d'autant plus que la puissance réfléchiée est restée très faible, comprise entre 0 et 1 W, garantissant un excellent couplage plasma-générateur. La Figure 36 montre la cible de ZnO pulvérisée à 40 W avant et après son utilisation, celle-ci était utilisée pour tous les dépôts des couches de germination.

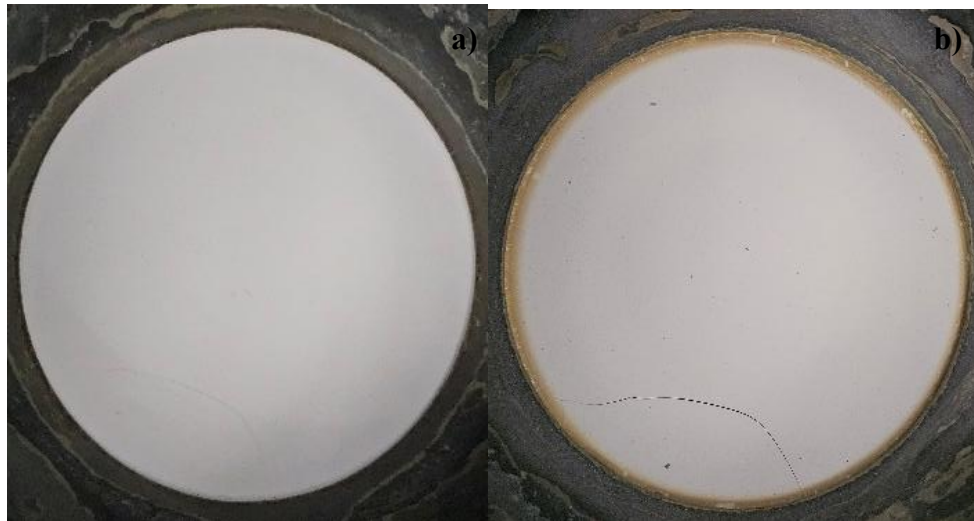


Figure 36 : Cible de ZnO : a) avant pulvérisation et b) après le dépôt de toutes les couches de germination de ZnO pure.

Un contrôle rigoureux des paramètres de dépôt (puissance de 40 W, Pression 15 mTorr, et (80 :20)% (Ar :O₂)) s'est révélé essentiel pour obtenir des couches de ZnO homogènes et de haute qualité, jouant un rôle déterminant dans la croissance de nanofils de ZnO bien alignés. Le

choix de pression de 15 mTorr permet d'obtenir une morphologie homogène des couches de germination et une stabilité de la puissance réfléchie.

3. Résultats et discussions

3.1. Influence du rapport gazeux Ar/O₂

Pendant le dépôt, l'atmosphère de travail était constituée d'un mélange de gaz argon et d'oxygène, dont le rapport (Ar:O₂) a été varié entre Ar pur (100 :0), (90 :10) %, (80 :20) % et (70 :30) %. Cette variation de la composition gazeuse a permis d'optimiser la stœchiométrie et la cristallinité des couches de germination de ZnO obtenues.

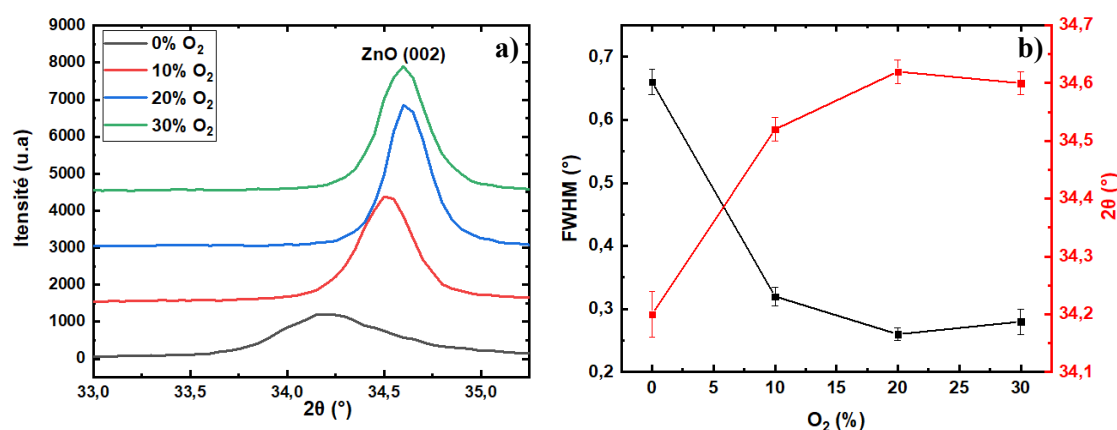


Figure 37 : (a) Diagramme de diffraction de diffraction X (DRX) des couches de germination de ZnO pour différents flux Ar : O₂ ; b) positions des pics (002) et valeurs de FWHM en fonction du rapport Ar : O₂.

La Figure 37 présente les pics de diffraction des couches de germination de ZnO de 240 nm d'épaisseur déposées sous différents rapports de flux Ar:O₂, ainsi que les positions des pics 2θ correspondantes et les valeurs de largeur à mi-hauteur (FWHM) tracées en fonction du rapport Ar:O₂.

Toutes les couches de germination présentent un pic de diffraction dominant correspondant au plan cristallographique (002) du ZnO, avec des valeurs de 2θ comprises entre environ 34,20° ($c=0,524$ nm) et 34,60° ($c=0,518$ nm), confirmant la formation d'une structure hexagonale wurtzite présentant une forte orientation préférentielle selon l'axe c (ZnO (002) issues de la base JCPDS: 2θ=34,4°).

Comme illustré dans la Figure 37b, la position du pic (002), définie au maximum du pic, varie en fonction de la composition gazeuse. En partant de 34,20° ($c=0,524$ nm) sous atmosphère d'argon pur, elle se déplace progressivement jusqu'à 34,62° ($c=0,518$ nm) pour un mélange (80 :20) % Ar:O₂, avant de diminuer légèrement à 34,60° ($c=0,518$ nm) pour (70 :30) % Ar:O₂. Ce déplacement d'environ 0,4° suggère une modification des paramètres de maille, probablement liée à une variation de l'incorporation d'oxygène et des concentrations de défauts associées (tels que les lacunes d'oxygène). Ce comportement indique qu'une addition modérée d'oxygène améliore la cristallinité et favorise une meilleure stœchiométrie [153].

Outre la position du pic, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002), également représentée dans la Figure 37b, fournit des informations sur la cristallinité. Une FWHM plus étroite indique une meilleure qualité cristalline. Celle-ci diminue avec l'augmentation de la fraction en oxygène jusqu'à la condition (80 :20) % Ar:O₂, où elle atteint une valeur minimale de ~0,26°.

Ce résultat met en évidence la formation d'une couche de ZnO hautement orientée et bien texturée. Pour (70 :30) % Ar:O₂, la FWHM augmente légèrement, probablement en raison d'un excès d'oxygène.

Ces résultats démontrent que la condition (80 :20) % Ar:O₂ offre un compromis optimal entre l'efficacité de pulvérisation et la disponibilité en oxygène, conduisant à la formation de couches de germination de ZnO de haute qualité présentant une forte orientation préférentielle selon l'axe c, idéales pour la croissance de nanofils (NFs) verticalement alignés.

Les topographies et les morphologies des couches de germination déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron à différentes concentrations d'Ar : O₂ ont été étudiées par AFM et par MEB.

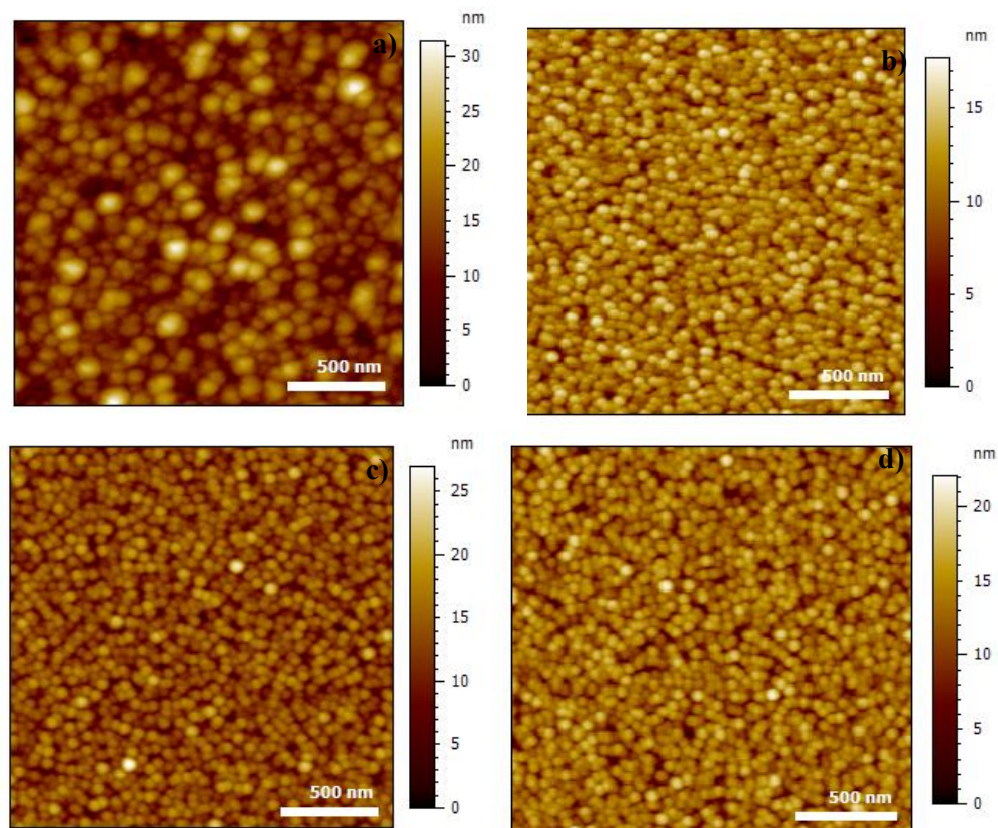


Figure 38 : Images AFM des couches de germination de ZnO déposées sous : a) Ar pur, b) (90 :10) %, c) (80 :20) %, et d) (70 :30) % Ar:O₂.

La Figure 38 présente les images AFM (2 μm x 2 μm) des couches de germination de ZnO déposées sous différents rapports de flux Ar:O₂. Pour l'ensemble des échantillons, une morphologie de surface similaire est observée, caractérisée par une structure rugueuse formée de dômes. Cette texturation s'accorde parfaitement avec le modèle des zones structurales (SZM), en particulier le modèle de Thornton [154], qui établit une corrélation entre les paramètres de dépôt, notamment le rapport entre la température du substrat (T_s) et le point de fusion du matériau cible (T_m), et la microstructure de la couche de germination obtenue.

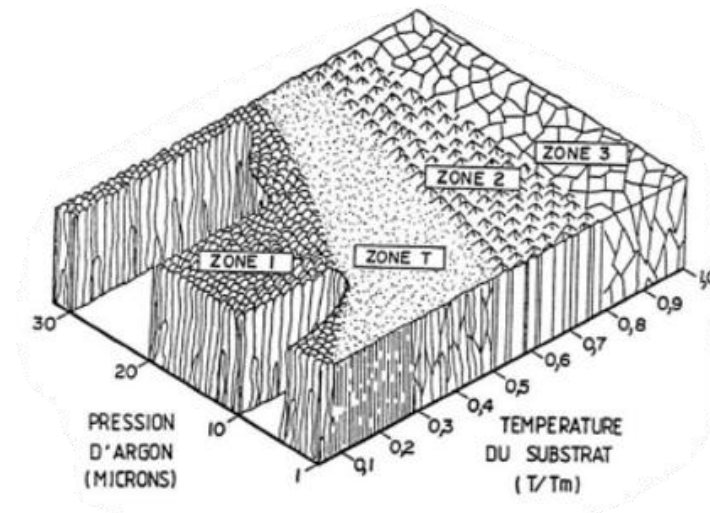


Figure 39 : Diagramme de zone de microstructure établi par Thornton [154].

Compte tenu de la température du substrat utilisée dans cette étude (température ambiante) et du point de fusion élevé du ZnO ($T_m \approx 1975$ °C), la condition $T_s/T_m < 0,3$ situe le régime de croissance dans la Zone 1 du modèle SZM (Figure 39). Cette zone conduit à la formation d'une structure colonnaire présentant des surfaces rugueuses en forme de dômes, séparées par des vides inter-colonnaires [154], entraînant ainsi une rugosité de surface relativement élevée. Cette morphologie est particulièrement favorable à la croissance des nanofils (NFs), car la rugosité de surface et la taille des grains influencent directement la densité de nucléation et l'alignement cristallin.

Tableau 2 : Variation de la rugosité des couches de germination de ZnO déposées sous différentes concentrations Ar : O₂.

Ar:O ₂ %	Rugosité (nm)
Ar Pur	3,5
(90 :10) %	2,7
(80 :20) %	2,8
(70 :30) %	2,6

Le Tableau 2 et la Figure 40 illustrent la variation de la rugosité moyenne de surface (R_a) en fonction du rapport gazeux Ar:O₂. Les incertitudes ont été évaluées à partir de l'écart entre deux mesures de rugosité réalisées sur deux zones distinctes. Le substrat de silicium présente une surface lisse ($R_a \approx 0,5$ nm). Après dépôt du ZnO, la rugosité augmente en raison de la formation de cristallites. La rugosité la plus élevée ($\sim 3,51$ nm) est observée pour la couche déposée sous atmosphère d'argon pur. Lorsqu'une proportion d'oxygène est introduite dans le plasma, la rugosité diminue de manière significative. La valeur la plus faible de R_a ($\sim 2,6$ nm) est obtenue pour un rapport Ar:O₂ de (70 :30) %, indiquant qu'un flux modéré d'oxygène favorise la formation de couches de germination plus compactes et homogènes. Il est à noter que, dans les plages intermédiaires (90 :10, 80 :20 et 70 :30) %, la variation de rugosité reste faible (de l'ordre de $\sim 0,2$ nm), ce qui suggère que des niveaux d'oxygène supérieurs à un certain seuil n'affectent pas radicalement la texturation de surface.

Ces résultats mettent ainsi en évidence le rôle crucial de la composition du plasma dans l'ajustement de la morphologie de surface des couches de ZnO.

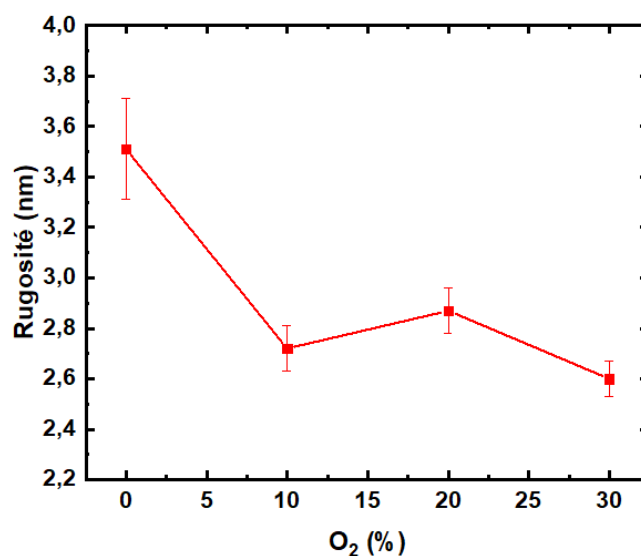


Figure 40 : Évolution de la rugosité des couches de germination en fonction des concentrations Ar : O₂.

La Figure 41 présente les images MEB en vue de dessus des couches de germination de ZnO déposées sous différents rapports gazeux Ar:O₂, fournissant ainsi des informations morphologiques complémentaires à l'analyse AFM.

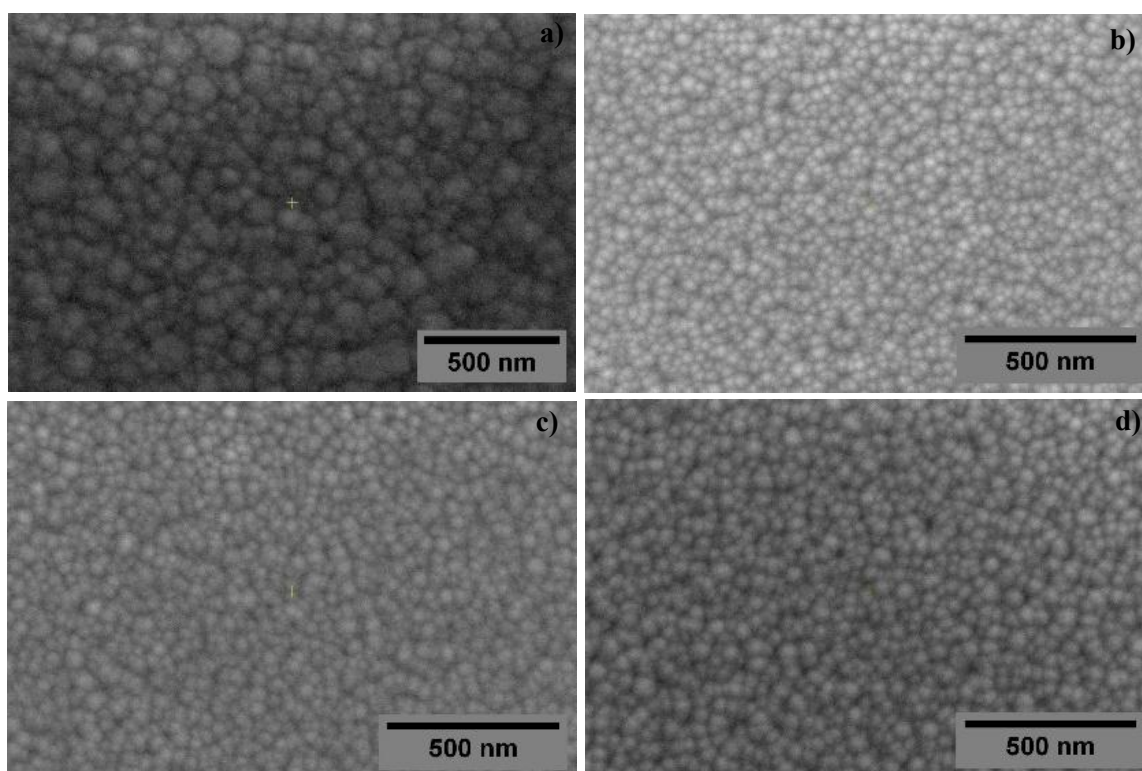


Figure 41 : Images MEB en vue de dessus des couches de germination de ZnO déposées sous (a) Ar pure, (b) (90 :10) %, (c) (80 :20) %, et (d) (70 :30) % Ar:O₂.

Conformément aux observations AFM, l'ensemble des couches de germination montre une texturation de surface rugueuse en forme de dômes, typique des films de ZnO déposés par pulvérisation à température ambiante. Toutefois, le degré d'uniformité de surface et la distribution granulométrique varient sensiblement selon la composition gazeuse utilisée lors du dépôt.

Le diamètre moyen des grains des couches de germination (ainsi que celui des têtes de nanofils), de même que leur densité surfacique, ont été déterminés à partir des micrographies MEB analysées à l'aide du logiciel Mountains. Les images, prétraitées par correction du contraste, réduction du bruit et homogénéisation de l'intensité, ont été étudiées sur des zones représentatives de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. La segmentation des particules a été réalisée par seuillage afin d'éliminer les artefacts. Le module « Analyse des particules » a ensuite permis d'extraire automatiquement le diamètre équivalent des grains (ou des nanofils) et leurs densité. Pour garantir la robustesse des valeurs reportées et quantifier les incertitudes, chaque mesure a été répétée deux fois sur des images ou des zones distinctes, les résultats finaux correspondant à la moyenne des deux analyses et les incertitudes étant dérivées des écarts observés entre les répétitions.

Tableau 3 : Taille moyenne des grains et densité des couches de germination de ZnO déposées sous atmosphère d'Ar pur, et sous des rapports (90 :10) %, (80 :20) % et (70 :30) % d'Ar:O₂.

Ar:O ₂ %	Taille Moyenne des grains (nm)	Densité (particules/ μm^2)
Ar Pur	86	120
(90 :10) %	30	532
(80 :20) %	32	504
(70 :30) %	34	501

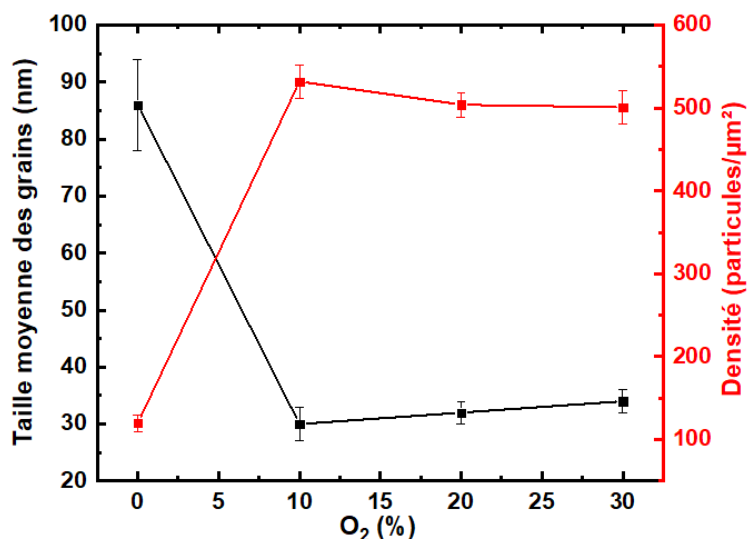


Figure 42 : Évolution de la taille moyenne des grains et de la densité des couches de germination en fonction des concentrations Ar : O₂.

Il est particulièrement notable que les couches déposées en utilisant des mélanges Ar:O₂ présentent une structure granulaire plus homogène que celles élaborées sous atmosphère d'argon pur, où prédominent des grains plus gros et moins uniformes. Comme indiqué dans le Tableau 3 et la Figure 42, la taille moyenne des grains diminue nettement avec l'introduction

d'oxygène, passant de 86 nm pour le dépôt sous Ar pur à 32 nm pour un rapport Ar:O₂ de (80 :20) % [155]. Cette réduction de taille des grains s'accompagne d'une augmentation significative de la densité particulaire, passant de 120 particules/μm² à 504 particules/μm², les grains plus fins permettant un empilement plus dense par unité de surface.

Pour les couches déposées sous des rapports gazeux de (90 :10) %, (80 :20) % et (70 :30) % Ar:O₂, la taille moyenne des grains reste relativement stable, variant faiblement entre ~30 nm et ~34 nm. De même, la densité de particules n'évolue que légèrement, oscillant entre 501 et 532 particules/μm², malgré l'augmentation progressive de la teneur en oxygène. La microstructure semble ainsi atteindre un état quasi-équilibré, indiquant qu'une incorporation modérée d'oxygène est suffisante pour optimiser le raffinement et l'uniformité des grains sans induire de modifications morphologiques majeures.

Ces résultats démontrent clairement que les couches de germination de ZnO déposées en atmosphère contenant de l'oxygène présentent des propriétés microstructurales supérieures [156], caractérisées par des grains plus fins, une meilleure homogénéité et une densité accrue, autant d'atouts favorables à la croissance de nanofils alignés verticalement. En particulier, la couche déposée avec un rapport (80 :20) % Ar:O₂ offre un compromis optimal entre cristallinité et uniformité de surface. Ce rapport a donc été retenu comme condition de référence pour la synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO, afin d'assurer une meilleure orientation, une densité accrue et une qualité structurale supérieure des nanofils obtenus.

3.2. Influence de l'épaisseur de la couche de germination

La couche de germination de ZnO étudiée est une fine couche initiale déposée (dans une atmosphère optimisée de (80 :20) % Ar :O₂) avec quatre épaisseurs différentes (80, 125, 240 et 450 nm). L'objectif est d'évaluer comment l'épaisseur de cette couche de ZnO, utilisée pour amorcer la croissance de nanostructures (notamment nanofils) de ZnO, influence les propriétés structurales, topographiques et morphologiques du film. Les caractéristiques cristallines (analyse structurale par diffraction des rayons X, XRD), la topographie de surface (analyse topographique par microscopie à force atomique, AFM) et la morphologie des grains (analyse morphologique par microscopie électronique à balayage, MEB) ont été examinées pour chaque épaisseur.

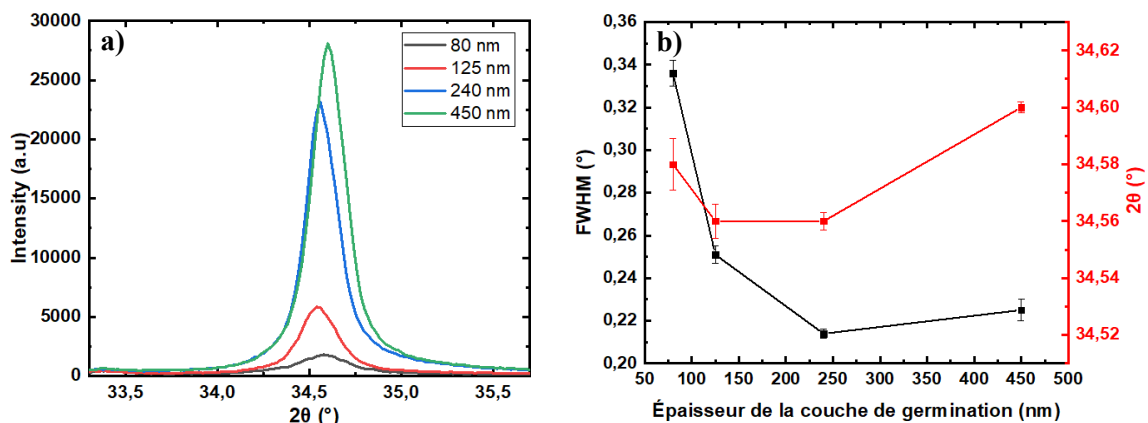


Figure 43 : a) Diagramme de diffraction de rayons X des couches de germination de ZnO, b) positions des pics (002) et valeurs de FWHM pour différentes épaisseurs de couche : 80 nm, 125 nm, 240 nm et 450 nm.

Le diagramme de diffraction de rayons X des couches de germination de ZnO (Figure 43a) présentent pour toutes les épaisseurs un pic de diffraction intense autour de $34,6^\circ$ ($c=0,518$ nm), attribué au plan (002) du ZnO de structure wurtzite hexagonale. Cela indique que les couches sont fortement orientées selon l'axe c (perpendiculaire au substrat).

Toutes les couches de germination analysées ne montrent que le pic de diffraction (002), confirmant une orientation préférentielle selon l'axe c indépendamment de l'épaisseur déposée. Il est toutefois normal d'observer une intensité plus faible du pic (002) pour l'épaisseur minimale (80 nm) par rapport à l'épaisseur maximale (450 nm), cette diminution résultant simplement de la quantité moindre de matière diffractante et non d'une dégradation de la qualité cristalline.

Tableau 4 : Variation de 2θ , d'intensité (I), de FWHM et de la taille des cristallites (D) en fonction de l'épaisseur des couches de germination de ZnO.

Épaisseur (nm)	2θ ($^\circ$)	Paramètre de maille c (nm)	FWHM ($^\circ$)	D (nm)
80	34.58	0,519	0.336	24,8
125	34.56	0,5196	0.251	33,1
240	34.56	0,5196	0.214	38,9
450	34.6	0,5196	0.225	37,0

En parallèle, la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) (Figure 43b) diminue nettement lorsque l'épaisseur augmente. Elle passe de $0,336^\circ$ à 80 nm à $0,214^\circ$ à 240 nm, traduisant un accroissement de la taille des domaines cristallins et une réduction des défauts ou micro-contraintes (distorsions, mismatch...). À 450 nm, la FWHM reste faible ($0,225^\circ$) bien qu'en léger rebond par rapport à 240 nm, ce qui suggère qu'au-delà d'une certaine épaisseur (~ 240 nm) la qualité cristalline atteint un plateau, voire subit une légère dégradation possiblement due à l'accumulation de contraintes internes dans le film. Par ailleurs, la position du pic (002) demeure pratiquement inchangée ($\approx 34,5^\circ$ ($c=0,520$ nm) – $34,6^\circ$ ($c=0,518$ nm)) pour toutes les épaisseurs (voir Tableau 4), indiquant l'absence de variation significative du paramètre de maille c du ZnO avec l'épaisseur, hormis de minimes fluctuations possiblement liées à des états de contrainte résiduelle différents.

Ainsi, l'analyse par DRX révèle que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de germination améliore la qualité cristalline globale du ZnO : les couches plus épaisses exhibent un pic (002) plus intense et plus fin, traduisant des grains plus volumineux et mieux ordonnés selon l'orientation préférentielle.

L'évolution de la topographie de surface des couches de ZnO en fonction de l'épaisseur a été examinée par AFM (Figure 44).

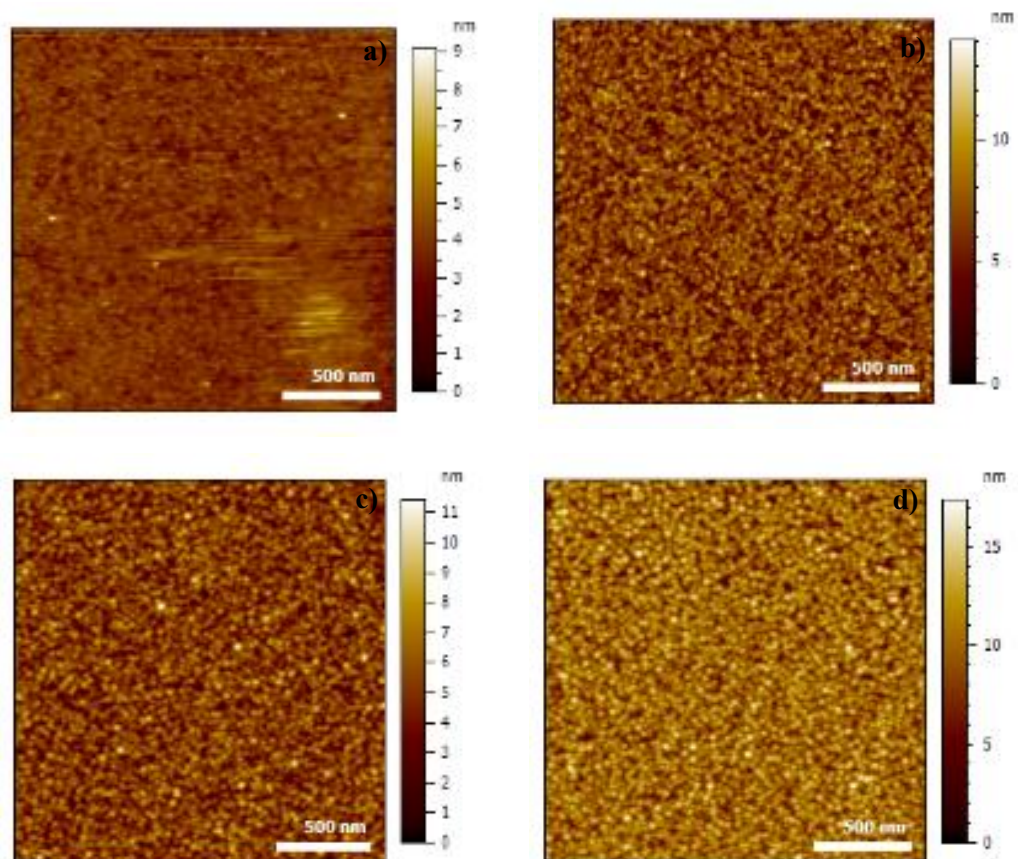


Figure 44 : Surface topographies des couches de germination de ZnO : a) 80 nm, b) 125 nm, c) 240 nm et d) 450 nm.

Pour l'ensemble des échantillons, une morphologie de surface similaire est observée, caractérisée par une structure rugueuse formée de dômes qui appartient à la zone 1 du modèle de Thornton (Figure 39).

Tableau 5 : Variation de la rugosité des couches de germination de ZnO déposées en utilisant différentes épaisseurs.

Épaisseurs (nm)	Rugosité (nm)
80	1,9
125	2
240	2,3
450	2,6

La microscopie AFM révèle aussi que la rugosité de la surface augmente à mesure que l'épaisseur de la couche de germination s'accroît (Figure 45). Plus précisément, la rugosité passe d'environ 1,9 nm pour une épaisseur de 80 nm à 2,61 nm pour 450 nm (voir Tableau 5). Cette augmentation de la rugosité suggère des couches plus épaisses, probablement en raison du développement de grains de plus grande taille en surface (comme le confirment les observations MEB présentées ci-après). Visuellement, les images AFM montrent qu'à 80 nm, la couche présente des reliefs de faible amplitude, tandis qu'à 240 et 450 nm, la surface est nettement plus irrégulière avec des sommets correspondant à de plus gros grains de ZnO. L'accroissement de l'épaisseur tend donc à engendrer une topographie de surface de plus en plus rugueuse.

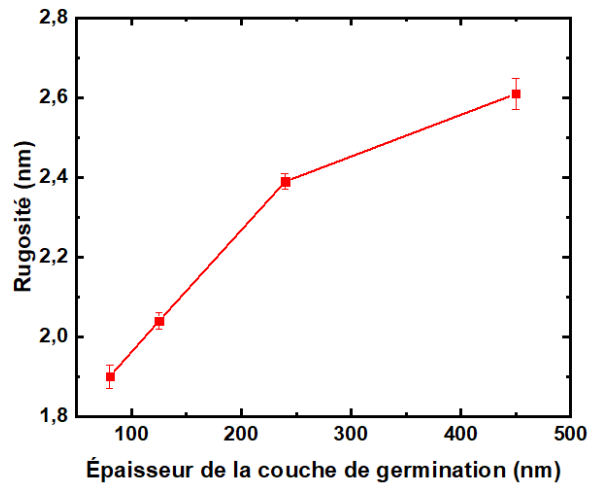


Figure 45 : Évolution de la rugosité des couches de germination en fonction de l'épaisseur.

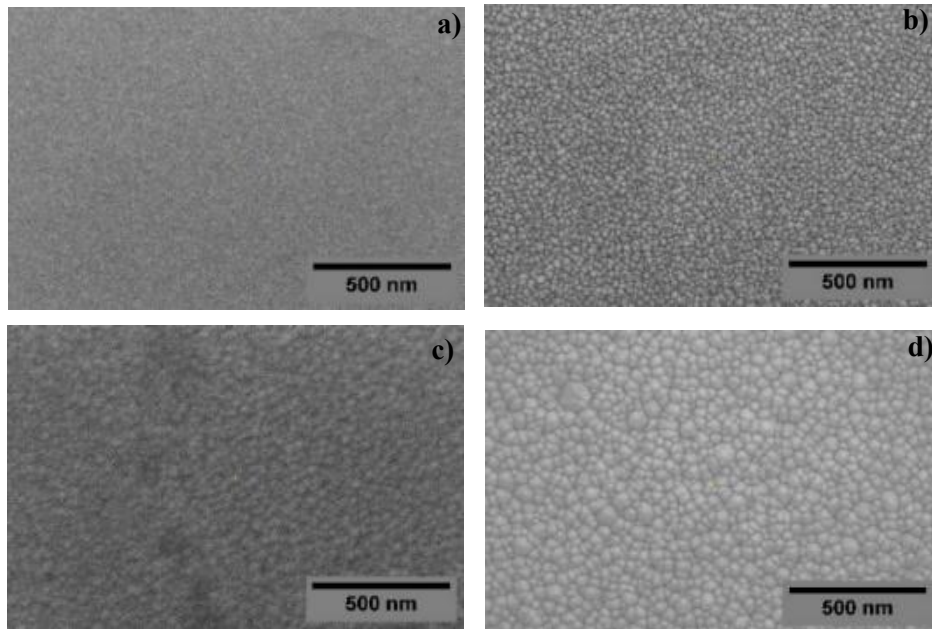


Figure 46 : Images MEB en vue de dessus des couches de germination de ZnO d'épaisseurs : (a) 80 nm, (b) 125 nm, (c) 240 nm et (d) 450 nm.

La Figure 46 présente des images MEB en vue de dessus des couches de germination de ZnO pour les différentes épaisseurs. On observe que tous les échantillons possèdent une morphologie granulaire similaire, avec des tailles de grains qui évoluent avec l'épaisseur de la couche de germination. La Figure 47 montre l'évolution de la taille moyenne des grains et de la densité des couches de germination de ZnO en fonction de leurs épaisseurs. La taille moyenne des grains en surface passe d'environ 20 nm pour une couche de 80 nm, à ~29 nm pour 125 nm, ~34 nm pour 240 nm et ~36 nm pour 450 nm [157]. La surface demeure homogène pour l'ensemble des échantillons, bien qu'on constate une légère diminution de la densité (nombre de grains par unité de surface). La densité décroît lorsque l'épaisseur augmente, passant d'environ 600 ± 20 grains/ μm^2 à 80 nm à $\sim 480 \pm 15$ grains/ μm^2 à 450 nm.

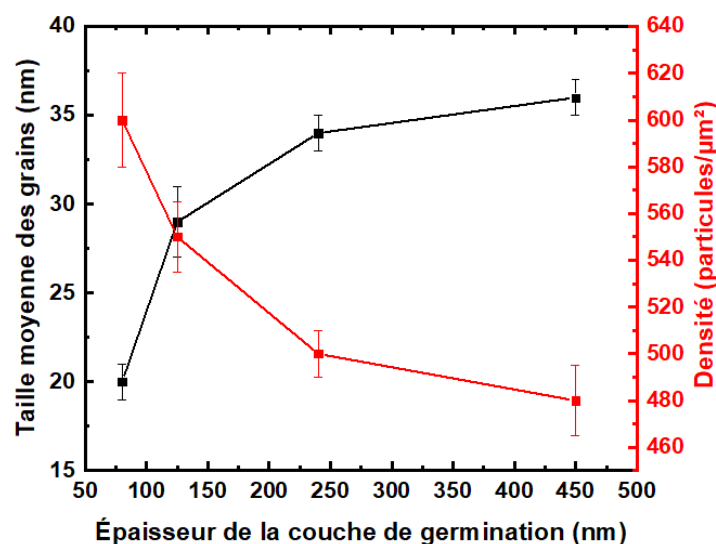


Figure 47 : Évolution de la taille moyenne des grains et de la densité des couches de germination de ZnO pour des épaisseurs de 80 nm, 125 nm, 240 nm et 450 nm.

En clair, l'accroissement de l'épaisseur favorise la croissance et la coalescence des grains existants, ce qui aboutit à un film constitué de grains plus gros.

Ces évolutions morphologiques corrélient directement avec les observations topographiques précédentes. De même, la diminution de la densité de grains avec l'épaisseur reflète la fusion de grains adjacents lors de la croissance, ce qui s'accorde avec l'accroissement de la taille des grains. Par ailleurs, une surface composée de grains plus volumineux présente naturellement une rugosité plus élevée : on retrouve ainsi la corrélation entre la rugosité mesurée par AFM et l'agrandissement des grains mis en évidence lors de l'observation MEB.

En résumé, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de germination de ZnO se traduit par une amélioration de la cristallinité et de l'orientation du film. Parallèlement, elle induit une croissance des grains qui engendre une surface plus rugueuse, composée de grains plus gros mais moins denses.

3.3. Propriétés électriques et piézoélectriques de la couche de germination

Dans cette section, les propriétés électriques et piézoélectriques des couches de germination de ZnO déposées (sous une atmosphère optimisée de (80 :20) % Ar :O₂) avec quatre épaisseurs différentes (80, 125, 240 et 450 nm) ont été étudiées.

3.3.1. Propriétés électriques

Les propriétés électriques de couches de germination de ZnO ont été investiguées à l'échelle nanométrique par microscopie à force atomique conductrice (C-AFM), en utilisant une pointe conductrice SCM-PIT-V2 pour étudier la conductivité électrique locale.

La Figure 48 présente les caractéristiques courant-tension (I-V) des couches de germination d'épaisseur 80 nm, 125 nm, 240 nm et 450 nm. Les mesures ont été effectuées en balayant la tension continue (DC) de -5 V à +5 V.

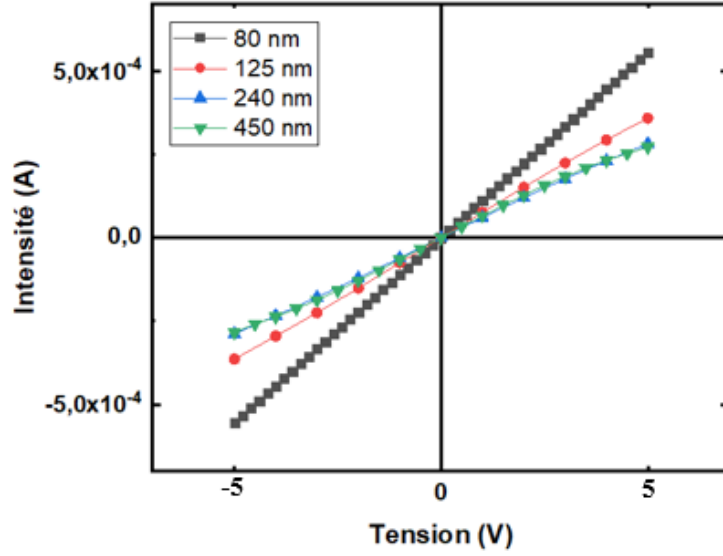


Figure 48 : *Caractéristiques I-V obtenues par C-AFM sur des couches de germination de ZnO d'épaisseur : 80 nm, 125 nm, 240 nm et 450 nm non métallisées par des électrodes supérieures.*

La courbe courant–tension (I–V) des couches de germination de ZnO d'épaisseur de 80, 125, 240 et 450 nm présente un comportement globalement linéaire et symétrique, traduisant la formation d'un contact ohmique entre le ZnO et la pointe conductrice utilisée lors de la mesure. Ces analyses ont été réalisées directement sur la surface des couches de germination, sans électrode supérieure, la pointe AFM jouant le rôle d'électrode supérieure. La linéarité des courbes I–V indique que le courant est proportionnel à la tension appliquée, conformément à la loi d'Ohm, et qu'il n'existe pas de barrière de potentiel marquée à l'interface pointe/ZnO.

À partir de la pente des courbes I–V, et si on suppose que les lignes de courant sont uniformes et parallèles (ce n'est pas le cas des mesures C-AFM) la résistance électrique locale R a été extraite selon la relation :

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

Dans le cadre d'une mesure C-AFM, une résistivité apparente locale ρ_{app} a ensuite été estimée selon l'expression :

$$\rho_{app} = R \frac{w t}{L}$$

où t est l'épaisseur de la couche de ZnO, w la largeur effective associée à la pointe (approximée par $w \simeq 2r_{tip}$, avec $r_{tip} = 25\text{nm}$) et L la distance effective de conduction, estimée ici à 10 nm. Les valeurs obtenues (Tableau 6) correspondent donc à une résistivité effective locale, fortement influencée par la géométrie du contact pointe/ZnO.

Tableau 6 : *Résistivité apparente du ZnO en fonction de l'épaisseur des couches de germination.*

Épaisseur du ZnO (nm)	ρ_{app} ($\Omega \cdot \text{cm}$)
80	0.32
125	0.38
240	0.60
450	1.13

La résistivité électrique (ρ) est un paramètre fondamental qui traduit l'aptitude d'un matériau à s'opposer au passage du courant électrique. Les valeurs reportées dans le Tableau 6 montrent une faible résistivité apparente qui varie faiblement avec l'épaisseur de la couche de ZnO, passant de 0,32 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour 80 nm à 1,13 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour 450 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec de nombreux travaux consacrés aux films minces de ZnO qui rapportent des valeurs de résistivité comprises entre 10^{-2} jusqu'à 10^9 $\Omega \cdot \text{cm}$ [58] [59] [60].

L'augmentation de la résistivité avec l'épaisseur est généralement attribuée à une modification de la microstructure ainsi qu'à une possible diminution relative de la concentration en défauts donneurs au sein du volume du film. Cette évolution de la résistivité peut également être attribuée à la nature de la surface de contact pointe/ZnO, laquelle est susceptible d'être influencée par la force d'appui appliqué ainsi que l'environnement de la mesure (air ou vide). Dans notre cas, la force d'appui a été maintenue constante à 70 nN et les mesures ont été réalisées à l'air ambiant. La présence d'humidité favorise alors l'élargissement de la zone de contact, en modifiant la distribution des lignes de courant, ce qui se traduit par une augmentation de la résistivité mesurée.

Par la suite, les mesures I–V ont été refaites en configuration macroscopique, la pointe AFM étant mise en contact avec des électrodes circulaires de 500 μm de diamètre déposées sur les couches de ZnO (Figure 49). Il s'agit d'une électrode en platine (Pt) de 100 nm d'épaisseur.

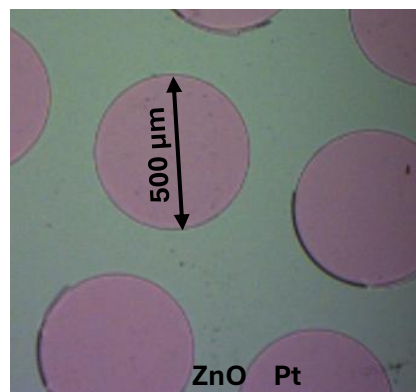


Figure 49 : Image optique des électrodes circulaires de diamètre 500 μm déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron sur une couche de germination de ZnO.

Les courbes I–V présentées sur la Figure 50 illustrent le comportement électrique des couches de germination de ZnO de différentes épaisseurs (80, 125, 240 nm). Ces résultats mettent

clairement en évidence l'influence déterminante de l'épaisseur de la couche sur la nature du contact métal/semi-conducteur et sur le mécanisme de conduction associé.

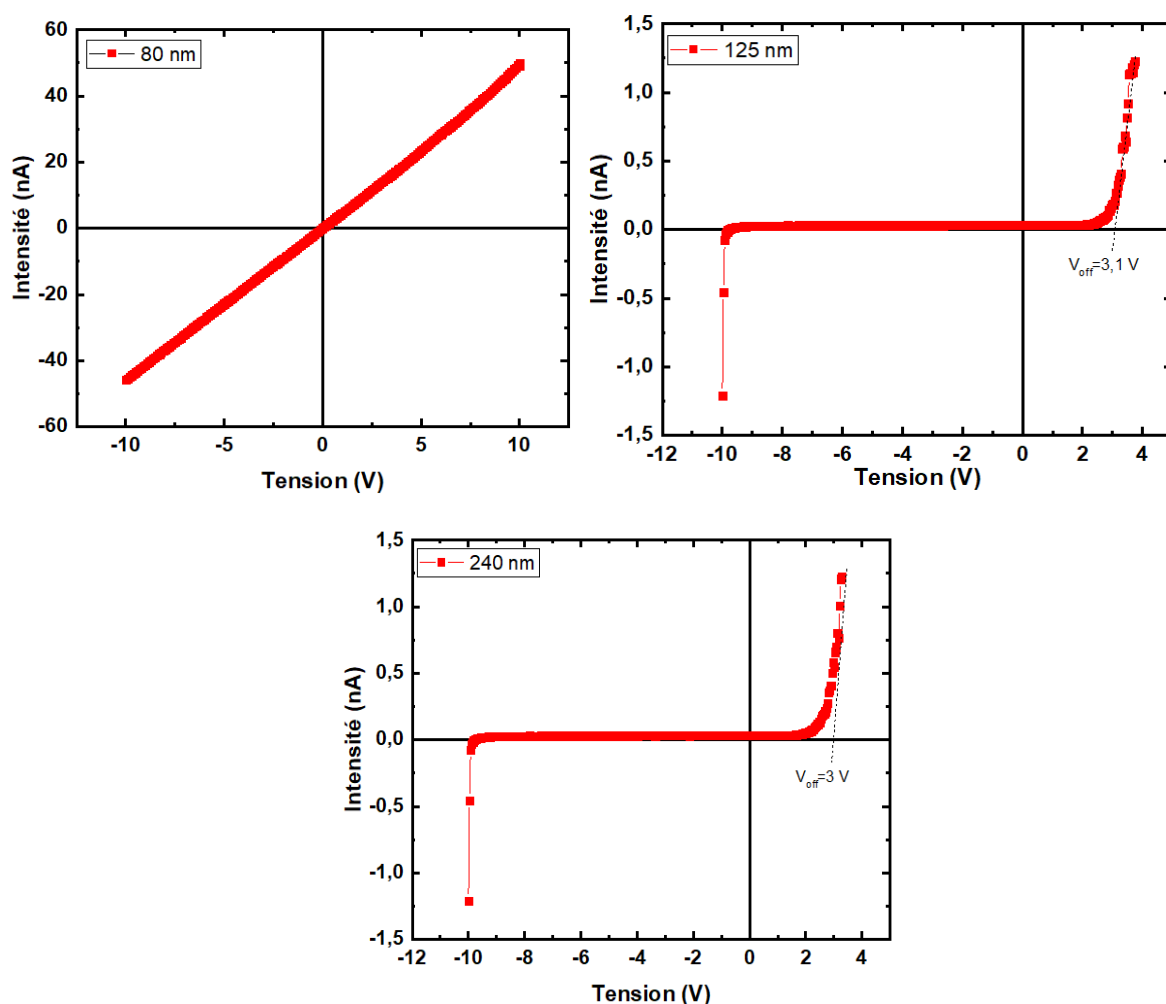


Figure 50 : Caractéristiques I-V obtenues par C-AFM sur des couches de germination de ZnO d'épaisseur : 80 nm, 125 nm et 240 nm, métallisées par des électrodes supérieures circulaires de diamètre 500 μ m.

La courbe I-V correspondant à la couche de 80 nm présente un comportement linéaire et symétrique dans l'ensemble de la plage de tension appliquée (−10 V à +10 V), révélant la présence d'un contact ohmique entre l'électrode métallique et la surface du ZnO. Dans ce cas, le courant varie proportionnellement à la tension selon la loi d'Ohm ($I = V/R$), sans barrière de potentiel significative à l'interface métal/ZnO. Ce comportement est causé par une résistance réduite, ainsi que par la forte densité de défauts (lacunes, interstitiels). Ces défauts facilitent le transfert électronique et compensent la différence de travail entre le métal et le semi-conducteur (ZnO) [158]. La couche de 80 nm présente par ailleurs les intensités de courant les plus élevées de toutes les épaisseurs, confirmant sa conductivité supérieure et la faible résistance du chemin de conduction.

Lorsque l'épaisseur augmente à 125 nm, la linéarité disparaît et la courbe devient asymétrique et non linéaire, révélant l'apparition d'un comportement Schottky [159]. Le courant reste quasi nul pour les faibles tensions, puis augmente rapidement au-delà d'une tension de seuil $V_{off} \approx 3,1$ V. L'intensité maximale mesurée est inférieure à celle de la couche de 80 nm (passe de 50

nA à 1 nA), traduisant une réduction de la conductivité due à l'émergence d'une barrière de potentiel à l'interface métal/ZnO. À cette épaisseur, la conduction se produit principalement lorsque les électrons disposent d'une énergie suffisante pour franchir la barrière.

Pour la couche de 240 nm, la non-linéarité s'accroît, et la tension de seuil atteint $V_{\text{off}} \approx 3$ V, légèrement inférieure à celle de 125 nm. L'intensité reste globalement plus faible que celle du film de 80 nm. Cette évolution traduit un renforcement de la barrière Schottky accompagnant l'amélioration de la cristallinité et la diminution de défauts. La couche de 240 nm, très bien texturée selon le plan (002), favorise la formation d'une barrière uniforme, stable et plus résistante au passage des électrons.

Il est important de noter que les couches de germination de 125 et 240 nm présentent un comportement ohmique lors des mesures locales réalisées par C-AFM sans électrode supérieure, alors qu'elles manifestent un comportement Schottky lorsque les mesures sont effectuées avec des électrodes métalliques supérieures de 500 μm de diamètre. Cette différence provient essentiellement de la nature du contact électrique [68] et de l'échelle de mesure. En d'autres termes, le caractère ohmique observé localement peut résulter d'un effet de contact ponctuel et de contraintes mécaniques à l'échelle nanométrique.

L'ensemble de ces résultats met en évidence une transition progressive du régime ohmique vers le régime Schottky avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO.

En conclusion, la caractérisation par C-AFM met en évidence que l'épaisseur de la couche de germination influence simultanément la densité de défauts, la cristallinité et la nature du contact métal/ZnO. La couche de 80 nm favorise une conduction ohmique et un courant élevé, alors que les couches de 125 nm, 240 nm et 450 nm présentent un comportement Schottky avec des V_{off} différenciés reflétant leurs microstructures respectives. Ce paramètre d'épaisseur s'avère donc crucial pour ajuster la conduction dans les futures structures à base de ZnO destinées aux applications piézoélectriques.

3.3.2. Propriétés piézoélectriques

La mesure du déplacement piézoélectrique de couches de germination de ZnO a été réalisée par microscopie à force piézoélectrique en mode spectroscopique (ssPFM), en contact résonant (CR) et en configuration $V \times 16$, en mode contact. Le facteur d'amplification électronique $\times 16$, combiné à l'amplification liée au contact résonant du levier (facteur de qualité Q), permet d'améliorer significativement le rapport signal/bruit et de détecter des déplacements de l'ordre de quelques picomètres.

Avant les acquisitions, une calibration du système a été effectuée afin de déterminer la sensibilité de déflexion du levier, estimée à environ 90 nm/V pour la pointe conductrice SCM-PIT V2. Le spot laser a été aligné sur le point aveugle électrostatique (ESBS) afin de minimiser les contributions électrostatiques. Un échantillon de référence piézoélectrique (PZT) a ensuite été utilisé pour déterminer la fréquence de résonance de contact et ajuster le décalage de phase (ϕ_{offset}), garantissant une phase PFM centrée autour de $\pm\pi/2$.

Le déplacement piézoélectrique effectif est mesuré en appliquant une tension alternative V_{ac} à la fréquence de résonance. Le signal détecté est converti en déplacement mécanique à l'aide de la sensibilité de déflexion et corrigé des amplifications (facteur Q). Le déplacement est calculé selon la relation :

$$\text{Déplacement} = \frac{A}{Q} \sin(\phi)$$

Le déplacement est enregistré au format « .spm » et traité par un script Python, permettant d'extraire la tension V_{AC} , l'amplitude A , la phase ϕ , le facteur de qualité Q et la fréquence de résonance f_0 . Le déplacement, corrigé (divisé par le facteur d'amplification 16) et converti en picomètres, est tracé en fonction de V_{ac} , et la pente de la courbe permet de déterminer le coefficient piézoélectrique effectif $d_{33,eff}$.

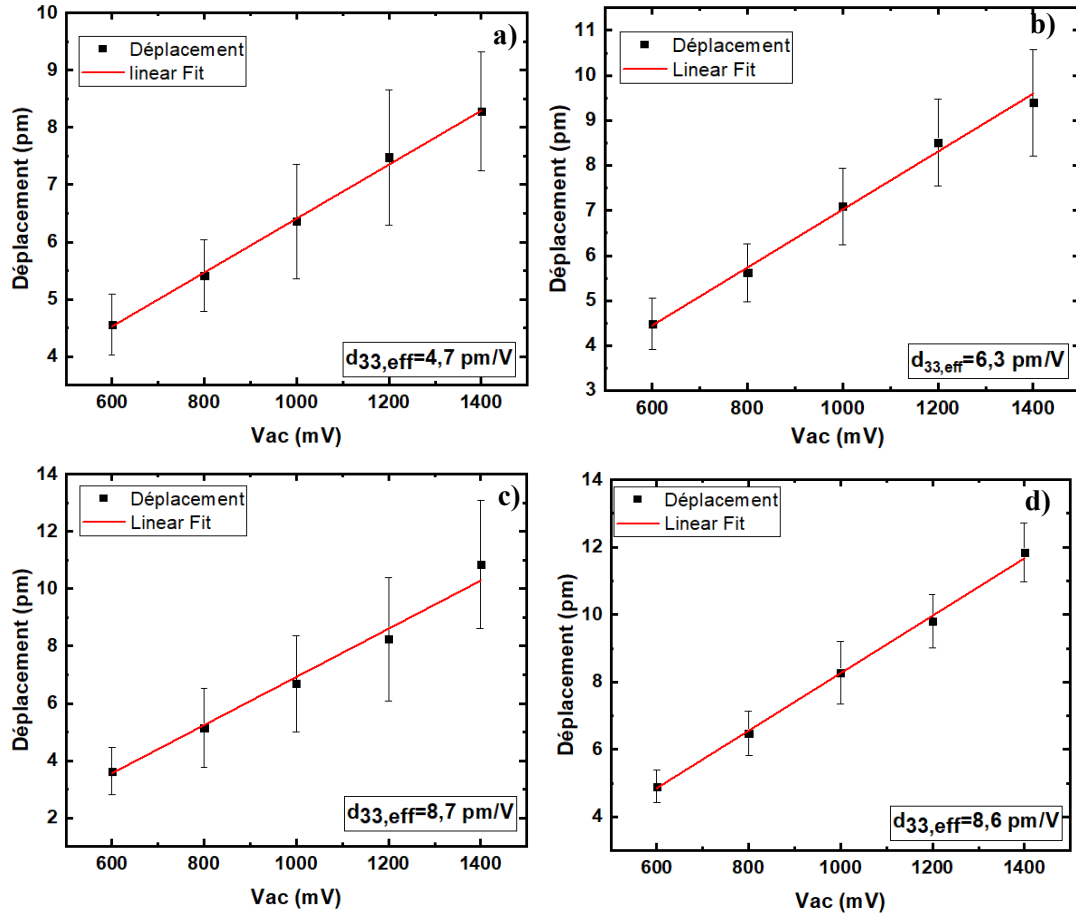


Figure 51 : Mesure PFM du déplacement piézoélectriques sur des couches de germination de ZnO d'épaisseur : a) 80 nm, b) 125 nm, c) 240 nm et d) 450 nm.

La Figure 51 présente les courbes de déplacement (en pm) des couches de germination de ZnO d'épaisseur de 80 nm, 125 nm, 240 nm et 450 nm. Les mesures ont été effectuées à force constante de 70 nN et en balayant la tension AC de 0,6 V à 1,4 V.

Les courbes expérimentales (Figure 51) montrent une variation du déplacement mécanique en fonction de la tension d'excitation V_{ac} . Le déplacement croît quasi-linéairement entre 0,6 V et 1,4 V, et la régression linéaire (« Linear fit ») superpose étroitement les points expérimentaux et permet l'extraction de $d_{33,eff}$.

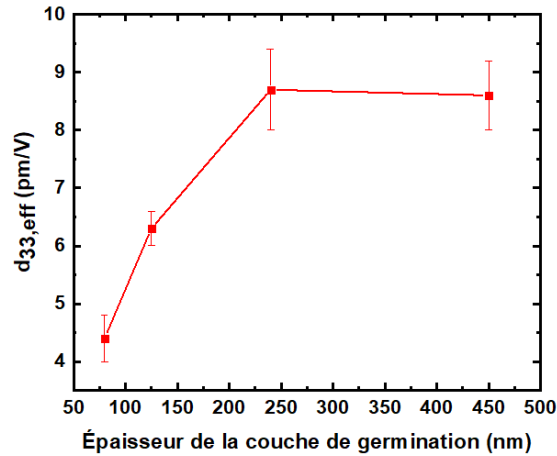


Figure 52 : Variation de coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$ en fonction de l'épaisseur des couches de germination.

La Figure 52 met en évidence une progression de $d_{33,eff}$ entre 80 nm (≈ 4.7 pm/V) et 240 nm (≈ 8.7 pm/V), suivie d'une stabilité entre 240 nm et 450 nm. Deux mécanismes dominants expliquent cette évolution :

(i) Texturation selon l'axe c et perfection cristalline : La diminution de la FWHM (002) traduit une meilleure orientation axe c et une cristallinité accrue, de sorte qu'une texturation et une orientation cristalline plus marquée maximise la composante d_{33} utile et réduit la dispersion d'orientation des grains. La progression de $d_{33,eff}$ observé dans la Figure 52, correspond à une amélioration de la qualité structurale déduite des FWHM (002) des pics DRX fournies dans le Tableau 4 (Chapitre 3 paragraphe 3.2) : $0,336^\circ$ (80 nm) $\rightarrow 0,251^\circ$ (125 nm) $\rightarrow 0,214^\circ$ (240 nm) puis légère dégradation à $0,225^\circ$ (450 nm).

Le gain de $d_{33,eff}$ jusqu'à 240 nm s'inscrit donc dans la logique suivante : texturation (002) renforcée, défauts en baisse d'où une réponse piézoélectrique accrue. Des études sur films ZnO (RF-sputtering) montrent en effet que la montée en qualité de la texturation (002), améliore les performances piézoélectrique [160] [161] [162].

(ii) Effet d'épaisseur et « substrate clamping » : Le *substrate clamping* ou « blocage par le substrat » correspond à la restriction mécanique imposée par le substrat rigide sur un film mince piézoélectrique ou ferroélectrique, qui empêche le film de se déformer librement lorsqu'un champ électrique est appliqué. Autrement dit, le substrat « serre » ou « bloque » les déformations latérales du film, réduisant ainsi la déformation verticale mesurée ($d_{33,eff}$). Lorsqu'un champ électrique est appliqué normal au plan du film, le matériau tend à s'allonger dans la direction z (mesurée par d_{33}), mais, en vertu de l'effet de Poisson (lorsqu'un matériau est étiré dans une direction, il a tendance à se comprimer dans la direction perpendiculaire à celle d'application de la force), il voudrait se contracter latéralement (d_{31} négatif). Or, le substrat rigide empêche cette contraction latérale, ce qui génère une contrainte inverse dans le plan et réduit la déformation totale mesurée. À faible épaisseur, le clamping est plus prononcé ce qui limite la déformation hors-plan et abaisse la réponse piézoélectrique effective mesurée localement [163] [164].

L'augmentation d'épaisseur relâche partiellement ce clamping puisque le film devient moins influencé par le substrat (la zone active sous la pointe PFM se situe plus loin de l'interface

rigide), et la réponse $d_{33,eff}$ augmente progressivement en fonction de l'épaisseur [161] jusqu'à un régime quasi-saturé $\sim 240\text{--}450\text{ nm}$ [164] [165].

Le léger tassement à 450 nm, malgré un clamping plus faible—s'explique bien par la remontée de FWHM (002) et par de possibles relaxations/contraintes résiduelles ou micro-défauts induits au-delà d'une certaine épaisseur, qui compensent le bénéfice mécanique [164], [165].

Pour récapituler, on observe :

- Entre 80 nm et 125 nm, une baisse marquée de FWHM ($0,336^\circ \rightarrow 0,251^\circ$) et hausse de $d_{33,eff}$ ($4,7 \rightarrow 6,3\text{ pm/V}$) : amélioration de la texturation et diminution du clamping.
- Entre 125 nm et 240 nm, une nouvelle baisse de FWHM ($0,251^\circ \rightarrow 0,214^\circ$) et gain de $d_{33,eff}$ ($6,3 \rightarrow 8,7\text{ pm/V}$) : optimum structural à 240 nm (meilleure c-orientation, plus faible densité de défauts), auquel s'ajoute la réduction du clamping.
- Entre 240 nm et 450 nm, la FWHM remonte ($0,214^\circ \rightarrow 0,225^\circ$) et $d_{33,eff}$ stagne : on atteint une stabilité de la réponse piézoélectrique où l'amélioration mécanique (clamping moindre) est contrebalancée par une qualité cristalline légèrement inférieure.

En synthèse, ces données mettent en évidence un optimum autour de 240 nm, cohérent avec une texturation (002) maximale (FWHM minimale) et une réduction suffisante du clamping pour exprimer la composante piézoélectrique normale au plan. À 450 nm, la structure n'évolue plus favorablement (FWHM \nearrow), d'où un $d_{33,eff}$ qui plafonne.

Enfin, il convient de rappeler que le $d_{33,eff}$ mesuré par PFM reste une valeur effective apparente, qui peut être potentiellement influencée par des contributions non piézoélectriques (cf. paragraphe «3.6 , chapitre 2).

Afin de vérifier l'existence de ces contributions et, le cas échéant, de s'en affranchir, les mesures piézoélectriques ont été répétées sur la couche de germination d'une épaisseur de 240 nm en appliquant une tension continue $V_{dc} = 5\text{ V}$ correspondant à une réponse piézoélectrique minimale, et en utilisant une électrode supérieure de 500 μm de diamètre et de 100 nm d'épaisseur.

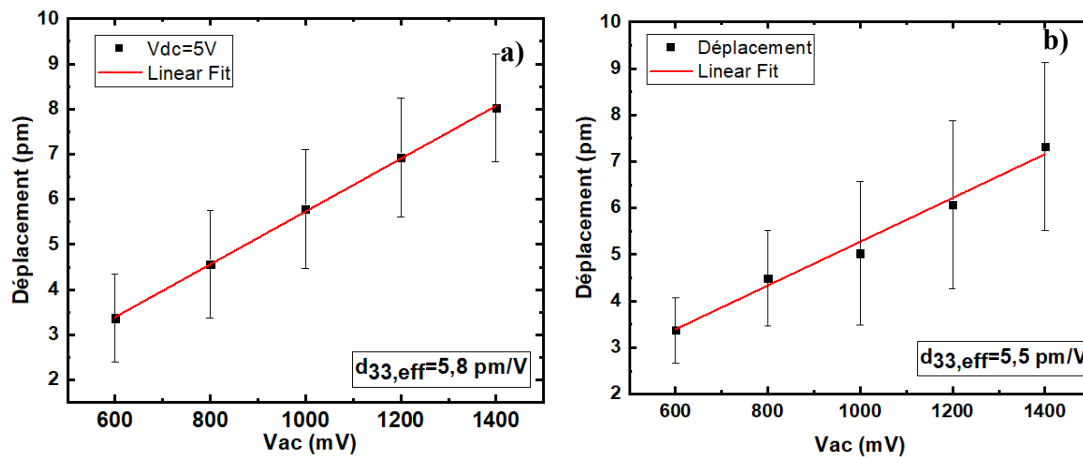


Figure 53 : Mesure PFM de coefficient piézoélectrique apparent $d_{33,eff}$ sur la couche de germination de ZnO d'épaisseur 240 nm : a) par application d'un $V_{dc} = 5\text{ V}$ et b) par utilisation d'une électrode supérieure en platine.

La Figure 53 présente les courbes de déplacement (en pm) des couches de germination de ZnO d'épaisseur 240 nm. Les mesures ont été effectuées à force constante de 70 nN et en balayant la tension AC de 0,6 V à 1,4 V.

Dans la Figure 53a, la mesure a été réalisée sous l'application d'un V_{dc} de 5 V sans électrode supérieure métallique. La courbe présente une excellente linéarité entre le déplacement et V_{ac} , avec un coefficient $d_{33,eff} \approx 5,8$ pm/V. L'application d'une tension V_{dc} a donc permis de diminuer la mesure PFM observée avant ($\sim 8,7$ pm/V). Cela suggère que la valeur de $d_{33,eff}$ de 8,7 pm/V est amplifiée par l'effet électrostatique. Cela implique que l'effet électrostatique doit être systématiquement pris en compte dans toute mesure quantitative par PFM. En effet, le coefficient piézoélectrique effectif mesuré peut parfois atteindre des valeurs irréalistes par rapport aux valeurs attendues ; dans ce cas, l'influence électrostatique doit être considérée, qu'elle contribue ou non directement à la valeur du coefficient piézoélectrique effectif mesuré [137].

Dans la Figure 53b, la mesure est effectuée en présence d'une électrode supérieure en platine, utilisée comme contact conducteur macroscopique. Le coefficient $d_{33,eff}$ mesuré atteint 5,5 pm/V, légèrement inférieur à celui obtenu sous V_{dc} mais sans électrode supérieure. Cette diminution peut s'expliquer par la formation d'une barrière Schottky à l'interface Pt/ZnO, qui restreint partiellement la transmission du champ électrique au sein du film et limite la déformation piézoélectrique effective. Par ailleurs, l'utilisation d'une électrode supérieure de grande surface entre la pointe et l'échantillon permet donc d'éliminer l'interaction électrostatique entre le levier et l'échantillon [109].

Ces valeurs de $d_{33,eff}$ trouvées après minimisation de l'effet électrostatique, sont donc plus réalistes [166] pour être prises en considération mais elles peuvent aussi être encore amplifiées par des contributions non piézoélectriques.

Une corrélation avec les mesures macroscopiques effectuées par un vibromètre laser (voir annexe) montre que le coefficient effectif $d_{33,eff}$ est autour de 5 pm/V (Figure 54). Cette valeur est similaire aux mesures PFM effectuées par application d'un V_{dc} ou sur une électrode supérieure.

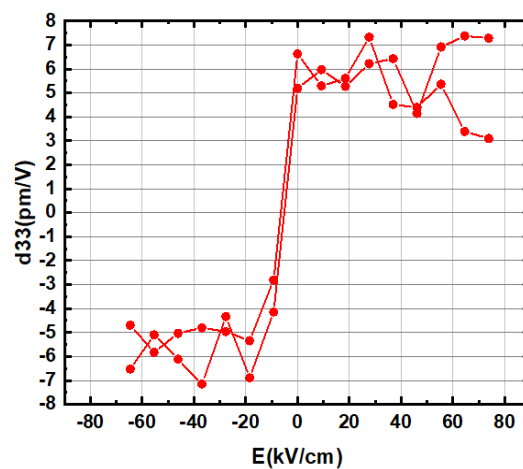


Figure 54 : Coefficient piézoélectrique effectif $d_{33,eff}$ mesuré à l'échelle macroscopique par vibromètre laser sur la couche de germination de ZnO d'épaisseur 240 nm.

En conclusion, l'étude PFM des couches de germination de ZnO met en évidence une évolution claire du coefficient piézoélectrique effectif $d_{33,eff}$ en fonction de l'épaisseur du film, traduisant la forte corrélation entre la qualité structurale, la texturation cristalline (orientation (002)) et la réponse piézoélectrique locale. Un optimum est atteint à 240 nm, où la cristallinité maximale et le relâchement partiel du substrate clamping favorisent une réponse piézoélectrique élevée ($d_{33,eff} \approx 8,7 \text{ pm/V}$). Toutefois, les mesures complémentaires réalisées sous tension (V_{dc}) et avec électrode supérieure en platine ont révélé que cette valeur apparente est amplifiée par des effets électrostatiques parasites, ramenant la réponse réelle autour de 5,5–5,8 pm/V, en accord avec les mesures macroscopiques par le vibromètre laser. Ces résultats soulignent la nécessité d'une prise en compte rigoureuse des interactions électrostatiques et des effets d'électrode pour obtenir une quantification fiable des propriétés piézoélectriques locales des couches de germination de ZnO.

4. Conclusion

Ce chapitre a établi, de manière systématique, le lien entre les paramètres d'élaboration des couches de germination de ZnO par pulvérisation cathodique RF magnétron et leurs performances structurales, morphologiques, électriques et piézoélectriques, prérequis essentiels à une croissance hydrothermale contrôlée des nanofils.

(i) Paramètre gaz (Ar/O_2) : la modulation du rapport $\text{Ar}:\text{O}_2$ a confirmé l'existence d'une concentration optimale autour de (80 :20) %. Dans ce régime, la stœchiométrie est mieux maîtrisée, la texturation (002) est renforcée (FWHM minimale), et la distribution des grains est plus homogène. À l'inverse, l'argon pur conduit à des surfaces plus rugueuses et des grains plus hétérogènes, tandis qu'un excès d'oxygène dégrade légèrement la cristallinité.

(ii) Paramètre épaisseur : l'augmentation d'épaisseur (de 80 à 450 nm) améliore la cristallinité jusqu'à ~240 nm (affinement du pic (002), FWHM minimale), puis atteint un plateau avec un léger rebond de FWHM à 450 nm, cohérent avec l'accumulation de contraintes et défauts. Morphologiquement, on observe une croissance/coalescence des grains, donc une diminution de la densité de grains, et une augmentation de la rugosité, signature d'un régime Zone 1 (SZM/Thornton) à température ambiante.

(iii) Réponse électrique locale et macroscopique : en configuration locale (C-AFM sans électrode supérieure), les couches manifestent un contact effectivement ohmique (interface pointe/ZnO, zone de contrainte nanométrique). En configuration métallisées (Pt, Ø 500 µm), les couches ≥ 125 nm présentent un comportement Schottky avec des tensions de seuil similaires ($V_{off} \sim 3,1$ V à 125 nm et ~ 3 V à 240 nm), révélant l'impact de la microstructure et de l'interface métal/semi-conducteur sur le mécanisme de conduction.

(iv) Réponse piézoélectrique locale : le coefficient apparent $d_{33,eff}$ augmente de $\sim 4,7$ pm/V (80 nm) à $\sim 8,7$ pm/V (240 nm), puis se stabilise à 450 nm. Cette évolution résulte de la texturation (002), de la cristallinité et de l'allègement du substrate clamping avec l'épaisseur. Les mesures de contrôle (application d'un V_{dc} et utilisation d'une électrode supérieure) ont mis en évidence une contribution électrostatique non négligeable, ramenant $d_{33,eff}$ à des valeurs plus réalistes $\sim 5,5$ – $5,8$ pm/V, en bon accord avec le vibromètre laser (~ 5 pm/V).

En synthèse, l'état de l'art expérimental dégagé par ce chapitre converge vers un couple procédé-géométrie optimal : (80 :20) % $\text{Ar}:\text{O}_2$ et ~ 240 nm d'épaisseur. Ce compromis maximise la texturation (002), stabilise l'interface électrique et fournit une réponse piézoélectrique non

négligeable une fois les artefacts électrostatiques maîtrisés. Ces couches de germination constituent ainsi une base fiable pour la croissance hydrothermale de nanofils verticalement alignés à forte densité et, in fine, pour l'intégration de dispositifs de conversion piézoélectrique performants. Le chapitre suivant capitalise sur ces conditions pour optimiser la morphologie, l'orientation et les rendements électromécaniques des nanofils de ZnO.

IV. Chapitre 4 : Les nanofils de ZnO : Propriétés structurales, électriques et piézoélectriques

1. Introduction

Le présent chapitre débute par la description du protocole de synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO élaborés dans cette étude. Les effets des principaux paramètres de croissance (tels que la durée de synthèse et l'épaisseur de la couche de germination) sur les propriétés structurales et morphologiques des NFs sont ensuite détaillés et discutés à l'aide des résultats expérimentaux (DRX, MEB...). Enfin, les propriétés électriques (transport de charges, nature des contacts) et piézoélectriques (réponse électrique sous contrainte mécanique) des nanofils optimisés sont examinées, en les comparant aux valeurs de référence rapportées dans la littérature scientifique. L'objectif est d'évaluer l'aptitude de ces nanofils de ZnO à être intégrés dans des dispositifs innovants, tels que des capteurs ou des nano-générateurs piézoélectriques, nécessitant à la fois une bonne cristallinité, un alignement vertical parfait et des performances électriques et piézoélectriques suffisantes.

2. Synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse des nanofils (NFs) de ZnO a été réalisée par une méthode hydrothermale à basse température. Plus précisément, une solution de croissance a été préparée en mélangeant 60 mL d'eau distillée (process qui est peu coûteux, disponible et respectueux de l'environnement [167]) avec 1,8 g de nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans un premier bécher et 60 mL d'eau distillée et 0,9 g d'hexaméthylènetétramine (HMTA) dans un deuxième bécher [23]. Afin d'assurer une dissolution complète et une bonne homogénéité, chaque solution précurseur a été agitée séparément pendant 15 minutes, puis les deux solutions ont été combinées dans un récipient en téflon et soumises à une agitation supplémentaire de 30 minutes à température ambiante. Cette étape de mélange permet d'éviter la précipitation des espèces et garantit une solution de croissance bien homogène.

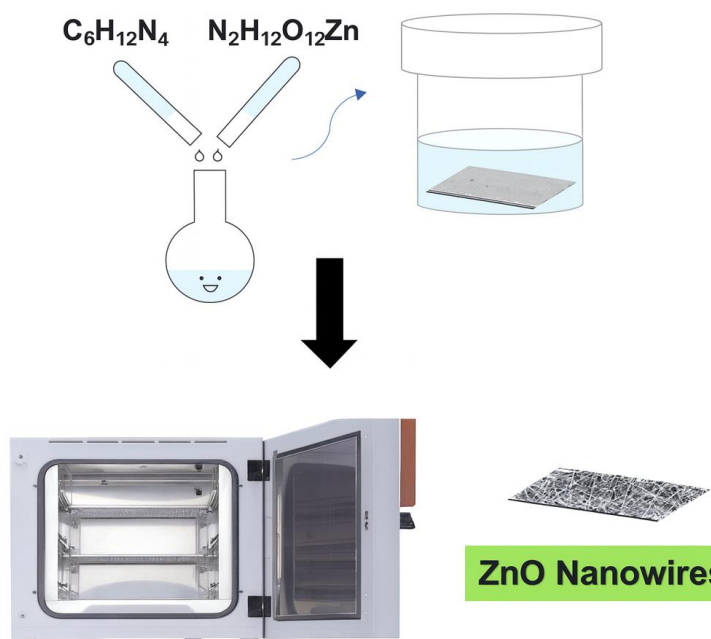


Figure 55 : Illustration schématique de la synthèse d'un réseau des NFs de ZnO [89].

Comme illustré schématiquement à la Figure 55, le substrat portant la couche de germination de ZnO, préalablement déposée par pulvérisation cathodique, est ensuite immergé dans le récipient en téflon contenant la solution de croissance, préchauffée dans un four à 90°C.

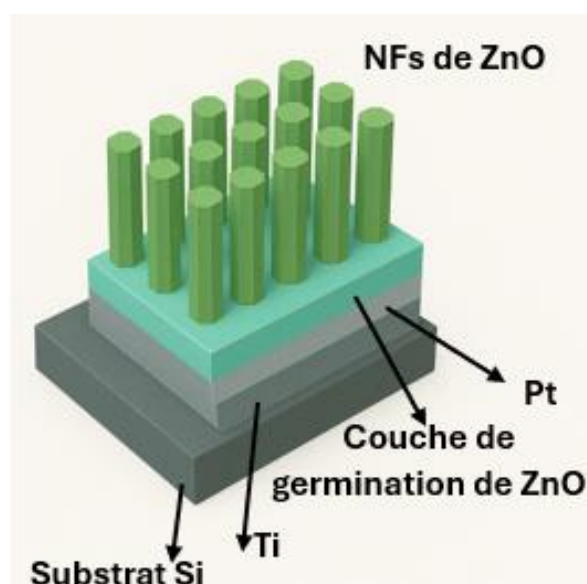


Figure 56 : Représentation schématique de la synthèse hydrothermale de NFs de ZnO sur la couche de germination de ZnO.

La Figure 56 présente une vue schématique d'un échantillon typique après la croissance hydrothermale, où l'on distingue les nanofils de ZnO formés sur la couche de germination déposée sur un substrat de silicium de type n d'une épaisseur de 380 μm et d'orientation cristallographique (100), ce dernier ayant été préalablement métallisé par une sous-couche Ti/Pt (100 nm) d'orientation (111) servant d'électrode inférieure pour les mesures électriques et piézoélectriques.

La synthèse hydrothermale est conduite à pression atmosphérique et à plusieurs durées de croissance (1 h, 4 h, 14 h et 24 h), afin d'évaluer l'influence du temps de réaction sur les dimensions et la densité des nanofils. À l'issue de la croissance, les échantillons sont retirés de la solution, soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer les résidus de sels, puis séchés sous un flux doux d'azote.

Les principales étapes du protocole expérimental (nettoyage et métallisation du substrat Si, dépôt de la couche de germination ZnO, puis croissance hydrothermale des NFs à 90 °C) sont résumées dans le schéma de la Figure 57. Ce protocole a été utilisé pour l'ensemble des synthèses de nanofils réalisées au cours de cette thèse.

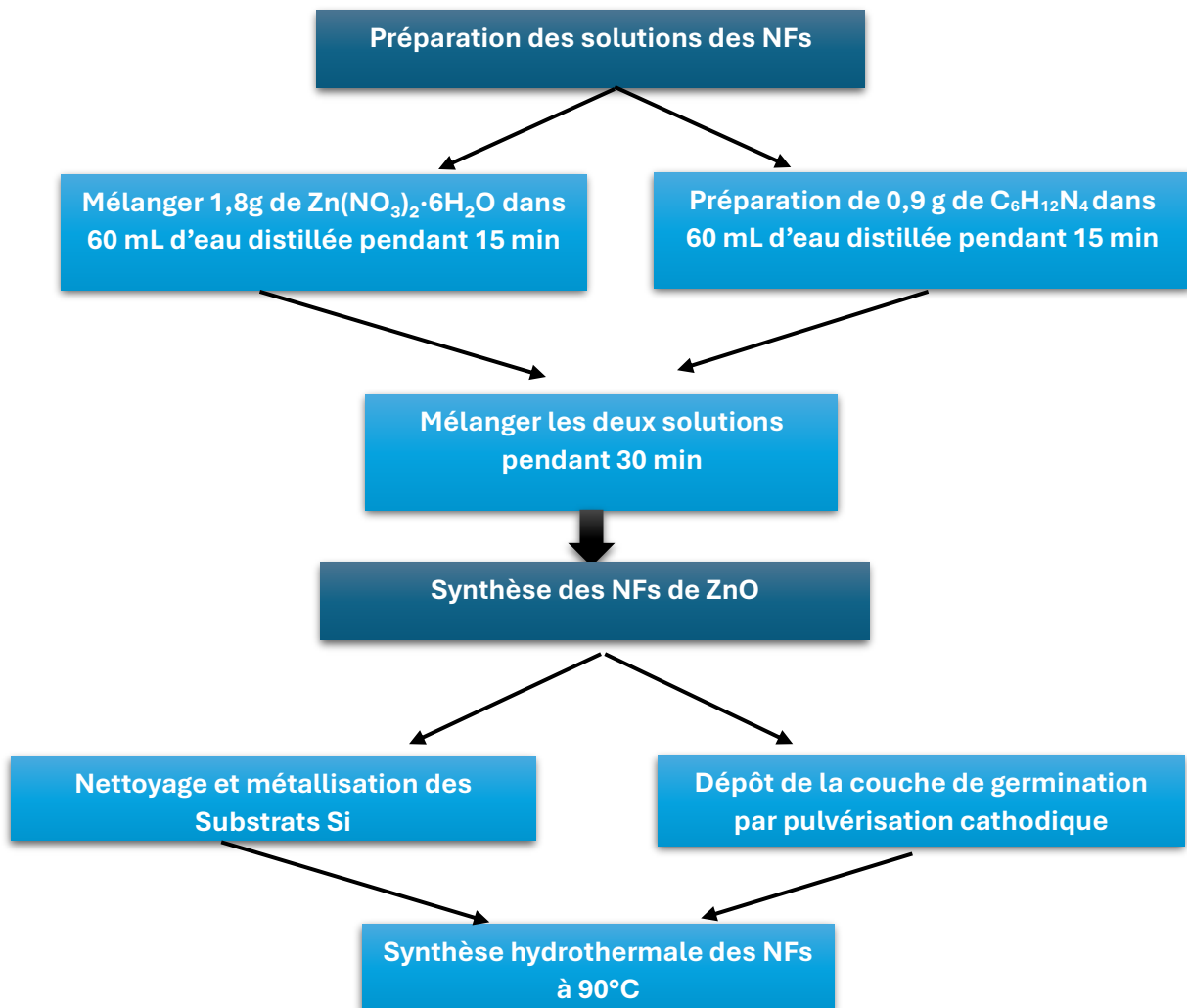


Figure 57 : *Protocole expérimental de la synthèse des NFs de ZnO.*

3. Résultats et discussions

Afin de synthétiser des nanofils de ZnO bien alignés, présentant un diamètre contrôlé, une densité de surface homogène et une cristallinité élevée, nous avons mené une étude systématique de l'influence de deux paramètres clés du processus hydrothermal : la durée de synthèse des NFs et l'épaisseur de la couche de germination. Ces deux paramètres jouent un rôle déterminant dans l'alignement vertical, la vitesse de croissance axiale et latérale, ainsi que dans l'uniformité morphologique des nanofils obtenus. L'objectif est d'optimiser l'architecture

des NFs en vue de leur intégration dans des dispositifs piézoélectriques, ce qui requiert des nanostructures de haute qualité cristalline et de grande régularité.

Dans cette étude, les couches de germination de ZnO ont été déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron dans une atmosphère optimisée de (80:20)% Ar:O₂, condition précédemment identifiée comme favorisant une meilleure orientation cristallographique (texturation (002) plus marquée) et une surface de grains plus homogène.

En ajustant finement les caractéristiques de la couche de germination ainsi que la durée de synthèse hydrothermale, nous cherchons à améliorer l'alignement et la taille des nanofils afin de maximiser leur réponse piézoélectrique.

3.1. Influence du temps de synthèse

La cristallinité et l'orientation préférentielle des nanofils (NFs) de ZnO synthétisés pendant 1 h, 4 h, 14 h et 24 h sur une couche de germination d'environ 240 nm d'épaisseur déposée dans une atmosphère optimisée de (80 :20) % Ar:O₂ ont été évaluées par diffraction des rayons X.

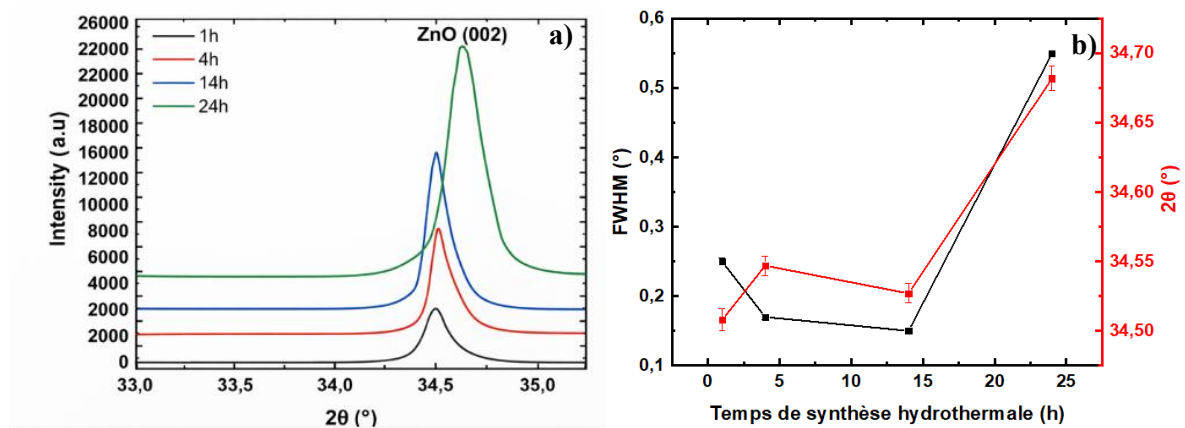


Figure 58 : (a) Diagramme de diffraction de rayons X des nanofils de ZnO synthétisés pendant 1 h, 4 h, 14 h et 24 h sur des couches de germination déposées sous (80 :20) % Ar:O₂ ; (b) évolution du 2θ et de la FWHM en fonction du temps de synthèse.

Le diagramme de DRX des NFs de ZnO (Figure 58a) montrent les pics de diffraction caractéristiques de la structure hexagonale du ZnO wurtzite, avec un pic prédominant indexé (002). Ce pic (002) indique une forte orientation préférentielle des NFs selon l'axe *c* (c'est-à-dire perpendiculaires au substrat) traduisant une amélioration de l'orientation cristalline et un alignement vertical prononcé des nanofils.

On observe en particulier (Tableau 7 et Figure 58b) un léger déplacement de la position du pic (002) vers des angles 2θ plus élevés lorsque la durée de croissance augmente (passant de ~34,508° (*c*=0,520 nm) à 1 h à ~34,682° (*c*=0,517 nm) à 24 h). Tandis que sa FWHM se rétrécit nettement, de ~0,25° à ~0,15° entre 1 h et 14 h de synthèse de NFs, puis elle subit une augmentation pour 24h de synthèse.

Ces évolutions traduisent une amélioration progressive de la qualité cristalline et de la texturation des NFs au fur et à mesure que la croissance se prolonge (jusqu'à 14h de synthèse). En effet, la diminution de la FWHM est signe d'une cristallinité plus élevée à plus long temps de synthèse. De plus, l'augmentation prononcée de l'intensité du pic (002) suggère qu'une quantité de plus en plus importante de la matière est diffractante selon cette orientation privilégiée. Autrement dit, les NFs gagnent en alignement vertical et en cristallinité au cours du

temps, contribuant davantage au signal diffracté du pic (002). Cependant, l'évolution de la largeur à mi-hauteur pour une synthèse de 24h est probablement due à l'accumulation des défauts.

Tableau 7 : Variation de 2θ , de l'intensité et de FWHM en fonction du temps de croissance des NFs.

Temps de synthèse	2θ (°)	c (nm)	FWHM (°)
1H	34.508	0,520	0.25
4H	34.547	0,519	0.17
14H	34.547	0,519	0.15
24H	34.682	0,517	0.55

Une comparaison directe entre la couche de germination (FWHM = 0,214°) et les nanofils synthétisés pendant 14h (FWHM réduite à ~0,15°) met en évidence que la croissance des nanofils améliore encore la qualité cristalline tout en conservant la texturation (002). Cette amélioration est principalement attribuée à la haute qualité de la couche de germination [20], favorisant l'alignement vertical et la cristallinité.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 59) en vue de dessus et en coupe transversale des nanofils de ZnO synthétisés sur des couches de germination pulvérisées sous atmosphère optimisée (80 :20) % Ar:O₂, mettent en évidence l'évolution marquée de la morphologie des NFs avec la durée de synthèse.

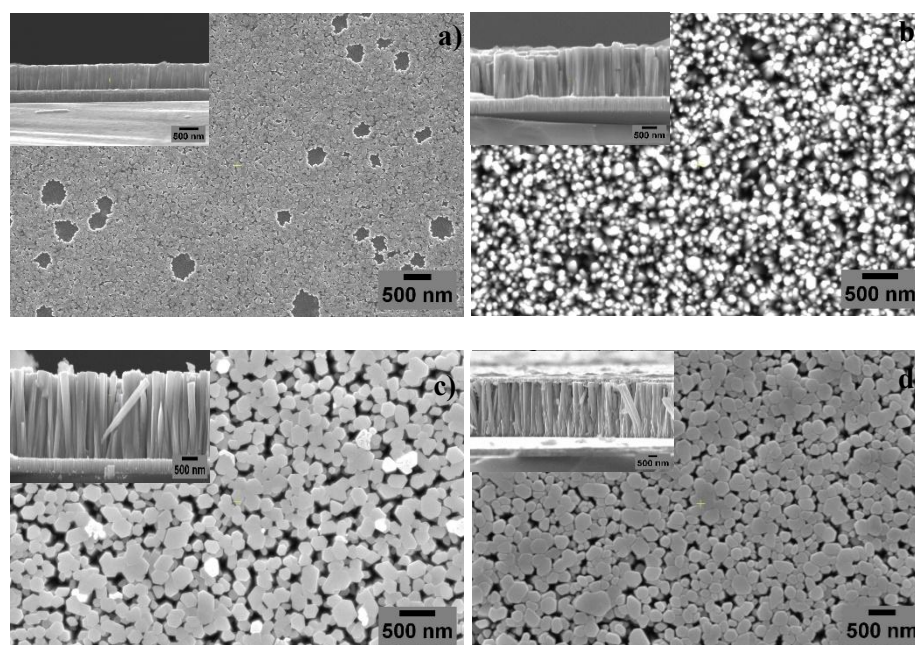


Figure 59 : Images MEB en vue de dessus et en coupe transversale des nanofils de ZnO synthétisés pendant (a) 1 h, (b) 4 h, (c) 14 h et (d) 24 h sur des couches de germination déposées sous (80 :20) % Ar:O₂.

Quatre durées de synthèse ont été étudiées : 1 h, 4 h, 14 h et 24 h. Les images en vue de dessus montrent que les nanofils possèdent des morphologies bien définies à facettes hexagonales,

caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO. Pour les images MEB en coupe transversale, on observe une structure colonnaire caractéristique de ZnO [154].

Les mesures résumées dans le Tableau 8 montrent qu'après 1 h de croissance, les NFs sont extrêmement fins (diamètre moyen ~ 31 nm) et très denses (~ 888 NFs/ μm^2), tout en étant relativement courts (~ 700 nm de longueur moyenne). Après 4 h de croissance, les NFs ont fortement épaissi (diamètre ~ 94 nm) et se sont allongés (~ 1600 nm), tandis que leur densité a chuté de manière drastique à ~ 56 NFs/ μm^2 . Cette baisse de densité est due au grossissement où une synthèse prolongée favorise la croissance latérale des NFs.

À 14 h, le diamètre moyen atteint ~ 170 nm pour une longueur d'environ 1900 nm, et la densité de NFs se stabilise vers ~ 36 NFs/ μm^2 . Entre 14 h et 24 h, on note une quasi-stabilité du diamètre moyen [29], ce qui suggère une saturation de la croissance latérale après un temps critique, tandis que la longueur continue d'augmenter pour atteindre $\sim 2,5$ μm en moyenne.

Tableau 8 : *Diamètre moyen, densité et longueur des nanofils de ZnO synthétisés pendant 1 h, 4 h, 14 h et 24 h sur des couches de germination déposées sous (80 :20) % Ar:O₂.*

Durée de synthèse	Diamètre moyen des NFs (nm)	Densité (NFs/μm^2)	Longueur moyenne des NFs (nm)
1 h	31 ± 11	888	700 ± 100
4 h	94 ± 7	56	1600 ± 80
14 h	170 ± 4	36	1900 ± 60
24 h	172 ± 5	33	2500 ± 70

Ces observations révèlent une dynamique de croissance en deux phases (Figure 60). La première phase, entre 1h et 14h, se traduit par une croissance latérale marquée, tandis que la croissance axiale évolue de façon soutenue jusqu'à 24 h. La deuxième phase, après 14 h de synthèse, montre une stabilité de la croissance latérale tandis que la croissance axiale se poursuit.

On observe aussi que les extrémités des NFs les plus longs (≥ 14 h) apparaissent d'ailleurs plus régulières et facettées en hexagone en MEB, suggérant que ces nanofils matures croissent principalement selon l'axe c avec des faces latérales $\{100\}$ bien définies.

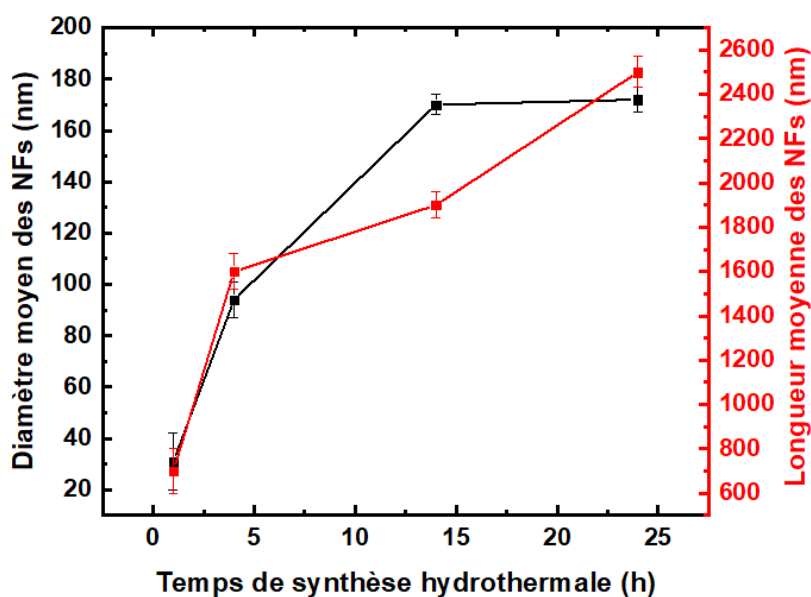


Figure 60 : Évolution du diamètre et de la longueur moyens des nanofils en fonction du temps de synthèse.

Les changements morphologiques ci-dessus s'accordent pleinement avec les tendances observées en DRX. À mesure que le temps de synthèse augmente, la diminution du nombre de nanofils (densité) combinée à l'augmentation de leur taille individuelle conduit à une amélioration de la texturation et de la qualité cristalline globale de l'échantillon. Par exemple, entre 1 h et 24 h, le diamètre moyen est multiplié par ~ 5 tandis que la densité est divisée par ~ 27 . Des NFs plus gros disposent de plus de précurseurs pour croître de manière idéale, ce qui se traduit par des cristaux de meilleure qualité (pics plus étroits) et un alignement plus net (diffraction (002) renforcée).

En résumé, prolonger la durée de croissance favorise la sélection naturelle des NFs les plus alignés et de cristallinité accrue. Toutefois, une prolongation trop importante peut entraîner une dégradation de la qualité cristalline, comme montré dans le Tableau 6 où on observe l'élargissement de la FWHM de $0,15^\circ$ à $0,55^\circ$ entre 14 h et 24 h. De plus, la prolongation de la durée de synthèse augmente les défauts de surface (croissance homogène des NFs). La Figure 61 montre deux images MEB en vue de surface des NFs de ZnO synthétisés pendant 14 h et 24 h. On remarque que la croissance homogène des NFs synthétisés pendant 14 h est moins prononcée par rapport à la croissance homogène des NFs synthétisés pendant 24 h.

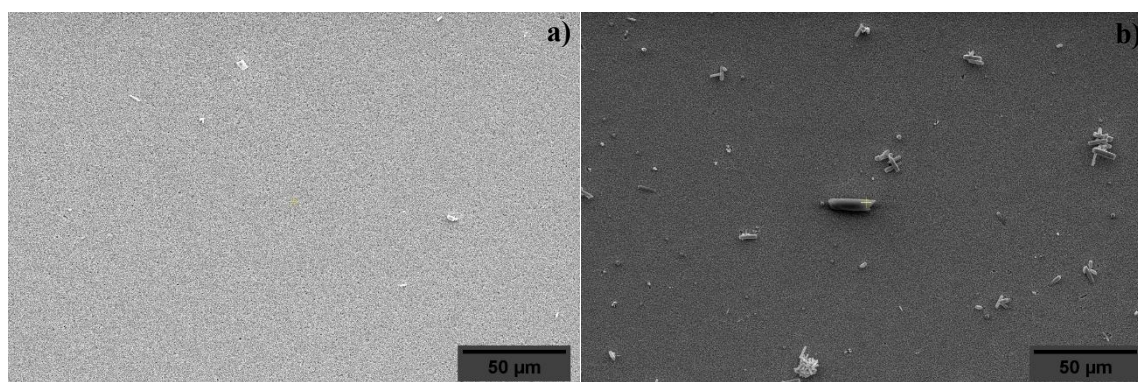


Figure 61 : Images MEB en vue de surface de NFs de ZnO synthétisés pendant a) 14h, b) 24h.

L'analyse croisée des résultats de diffraction des rayons X et d'imagerie MEB met clairement en évidence que la durée de 14 h de synthèse hydrothermale constitue un compromis optimal entre la croissance axiale et latérale des nanofils de ZnO, assurant une cristallinité élevée et une morphologie homogène sur la surface de l'échantillon.

En effet, à 14 h de croissance, les nanofils présentent la plus faible valeur de FWHM ($\sim 0,15^\circ$), traduisant une qualité cristalline maximale et une réduction notable des défauts de surface, avant que celles-ci ne réapparaissent pour des durées plus longues (FWHM = $0,17^\circ$ à 24 h). Morphologiquement, les NFs obtenus après 14 h affichent des facettes hexagonales bien définies, une densité modérée (~ 36 NFs/ μm^2) et un alignement vertical régulier selon l'axe c .

Ainsi, 14 h de synthèse représente un temps de croissance critique au-delà duquel la cristallinité n'évolue plus favorablement. Cette durée assure à la fois une orientation (002) bien marquée, une géométrie régulière et une homogénéité morphologique favorable à la réponse piézoélectrique optimale. Pour ces raisons, elle a été retenue comme condition de référence pour l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de germination dans la croissance des NFs.

3.2. Influence de l'épaisseur de la couche de germination

3.2.1. Synthèse des NFs de ZnO sans couche de germination

Afin d'évaluer le rôle critique de la couche de germination, une expérience témoin a été réalisée en synthétisant des nanofils de ZnO directement sur des substrats de silicium, dans les mêmes conditions hydrothermales (14 h de synthèse).

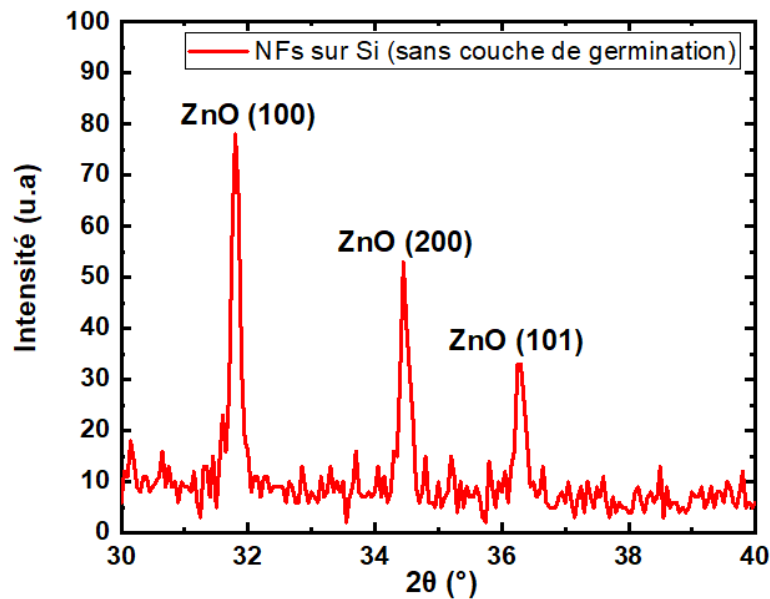


Figure 62 : Diagramme de diffraction de rayons X des NFs de ZnO synthétisés pendant 14 h sur silicium, sans couche de germination.

Comme le montre la Figure 62, les nanofils obtenus présentent une structure polycristalline et des intensités de pics DRX nettement plus faibles. L'absence de pics d'intensité marquée autour de $34,4^\circ$ ($c=0,522$ nm), (position caractéristique du plan (002) de la structure wurtzite du ZnO) traduit une cristallisation faible et désordonnée des nanostructures obtenues. Le diagramme révèle des signaux de faible intensité et de large FWHM, indiquant des cristallites de petite taille et une texturation aléatoire.

Ce résultat s'explique par le rôle essentiel de la couche de germination dans la nucléation orientée des NFs : en son absence, la croissance se fait directement sur la surface du silicium, chimiquement et cristallographiquement incompatible avec la maille hexagonale du ZnO. Ainsi, les sites de nucléation sont dispersés et orientés aléatoirement, conduisant à une formation de grains désordonnés. La faible intensité du pic (002), voire son absence, confirme que la croissance n'est pas dirigée selon l'axe c , contrairement aux échantillons synthétisés sur une couche germinative texturée.

Ces observations démontrent que la couche de germination joue un rôle déterminant dans la promotion d'une croissance orientée (002). Elle fournit des sites potentiels pour la nucléation du ZnO, permettant ainsi l'obtention d'un réseau de NFs bien alignés avec une bonne orientation verticale.

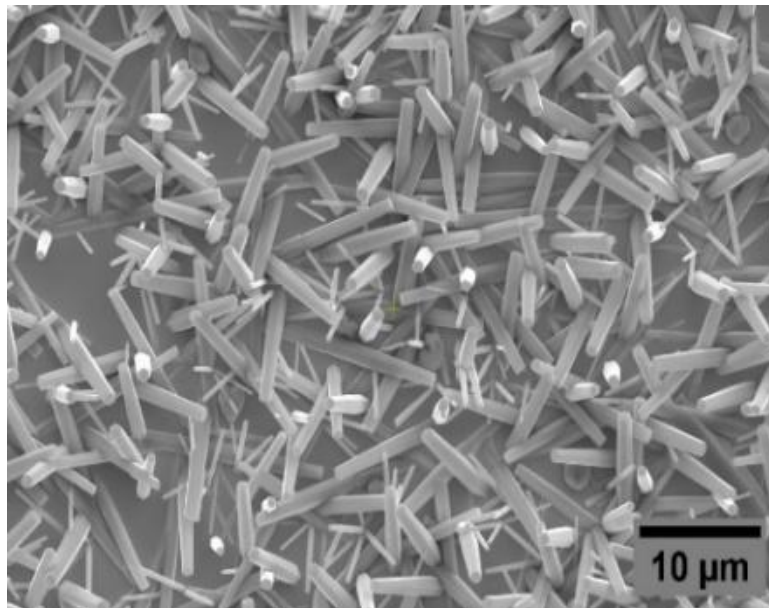


Figure 63 : Image MEB en vue de dessus des nanofils de ZnO synthétisés pendant 14 h sur un substrat de silicium sans couche de germination de ZnO.

La Figure 63 illustre la morphologie de surface des NFs de ZnO synthétisés pendant 14 h sur un substrat de silicium dépourvu de couche de germination. L'image MEB révèle une croissance désordonnée, avec des nanofils orientés de manière aléatoire à la surface du silicium.

L'absence de couche germinative empêche la croissance unidirectionnelle le long de l'axe c , indispensable à la formation de nanofils verticaux. Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence l'influence déterminante de la couche de germination sur la qualité structurale et morphologique des nanofils de ZnO.

En comparaison avec les échantillons développés sur une couche de ZnO préalablement déposée, l'absence d'alignement vertical et la distribution désordonnée des NFs confirment que la couche germinative est indispensable pour assurer une croissance contrôlée, dense et orientée, condition essentielle à la fabrication de dispositifs à hautes performances. Elle agit comme matrice cristallographique, imposant la direction de croissance (002) et assurant la continuité entre le substrat et les nanofils.

3.2.2. Influence de l'épaisseur de la couche de germination

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de germination sur la qualité structurale et la morphologie des nanofils de ZnO (NFs), des couches de germination ont été déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron dans une atmosphère optimisée d'argon et d'oxygène (80 :20) %, avec des épaisseurs qui varient entre 80 nm, 125 nm, 240 nm et 450 nm. Les NFs de ZnO ont ensuite été synthétisés par voie hydrothermale pendant 14 h dans des conditions identiques.

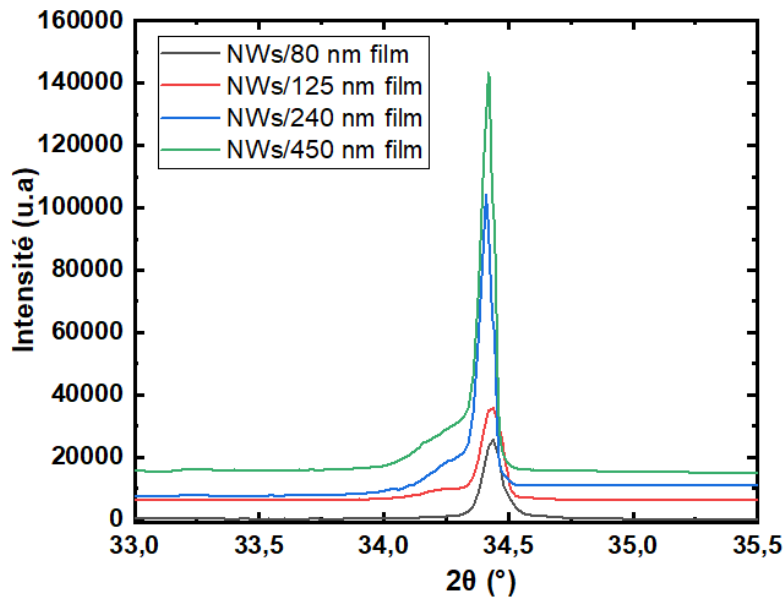


Figure 64 : Diagrammes de diffraction de rayons X des NFs de ZnO synthétisés sur des couches de germination d'épaisseurs : 80, 125, 240 et 450 nm.

Les diagrammes de diffraction de rayons X (Figure 64) des NFs obtenus sur ces différentes couches présentent tous un pic (002) du ZnO aux environs de 34,4°, signe que l'orientation c-axe demeure majoritaire quel que soit le film de base

Contrairement à l'angle 2θ du (002) (Tableau 9), la FWHM varie en fonction de l'épaisseur de la couche de germination. Elle diminue lorsque l'épaisseur de la couche de germination augmente. Cela indique une amélioration de la qualité cristalline des NFs.

Tableau 9 : Variation de 2θ , de l'intensité et de FWHM des NFs en fonction de l'épaisseur des couches de germination.

NFs (14h) /épaisseur film(nm)	2θ (°)	c (nm)	FWHM (°)
80	34.44	0,520	0.31
125	34.46	0,519	0.12
240	34.43	0,520	0.06
450	34.42	0,520	0.07

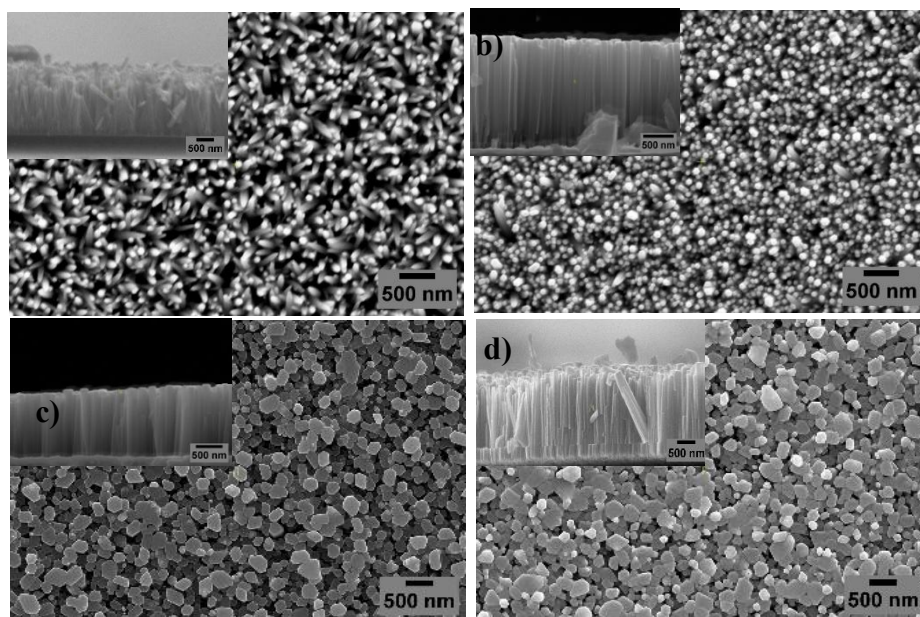


Figure 65 : Images MEB en vue de dessus des NFs de ZnO synthétisés pendant 14 h sur des couches de germination de ZnO d'épaisseurs : (a) 80 nm, (b) 125 nm, (c) 240 nm et (d) 450 nm.

Les images MEB (Figure 65) et le Tableau 10 soulignent l'impact de l'épaisseur de la couche de germination sur l'alignement et la morphologie des NFs. Sur la couche la plus fine (80 nm), on obtient une structure extrêmement dense d'environ 200 NFs/ μm^2 , mais ces nanofils sont de qualité inférieure : leurs extrémités apparaissent irrégulières en forme de crayon (pencil-like) et leur orientation dans l'espace est aléatoire (beaucoup ne sont pas strictement verticaux). Cet aspect traduit une croissance non homogène et limitée le long de l'axe c . En d'autres termes, la couche de germination de 80 nm favorise l'émergence d'un très grand nombre de NFs (de faible diamètre), mais dont la croissance n'est pas guidée de manière cohérente, chaque germe cristallin initial pouvant avoir une orientation différente.

Avec une couche plus épaisse, de 125 nm, la situation évolue : la densité de NFs diminue fortement (~ 88 NFs/ μm^2) et l'alignement global s'améliore quelque peu. On observe en effet un mélange de nanofils bien verticaux et d'autres encore inclinés (orientation dite mixte). De même, les formes des extrémités deviennent mixtes aussi : certaines NFs présentent encore des pointes en forme de crayon tandis que d'autres commencent à développer des facettes hexagonales planes au sommet. Cela indique qu'avec une couche de germination légèrement plus épaisse, les conditions de nucléation et de croissance initiale des NFs sont meilleures : moins de sites de germination (mais plus larges), et plus stables conduisent à des nanofils plus réguliers. Néanmoins, l'alignement n'est pas encore optimal à 125 nm, ce qui traduit la présence de grains de germination aux orientations variées.

Ce n'est qu'à partir d'une épaisseur d'environ 240 nm que l'on obtient des nanofils hautement alignés et uniformes. Sur les couches de 240 nm et 450 nm, les NFs évoluent quasiment tous perpendiculairement au substrat (orientation préférentielle verticale) et présentent des extrémités hexagonales bien définies. Ces facettes hexagonales au sommet sont le signe d'une croissance aboutie le long de l'axe c : la face (0001) du ZnO forme un plateau hexagonal lorsque la croissance est maîtrisée et symétrique. L'alignement est qualifié de bon, confirmant que la quasi-totalité des NFs suivent la normale au substrat. En contrepartie, la densité des nanofils est la plus faible (~ 36 NFs/ μm^2 pour 240 et 450 nm). Une couche de germination très épaisse

possède en effet de larges grains cristallins bien texturés : sur ces grains se développent des NFs qui héritent de leur orientation (002) privilégiée. Il en résulte moins de NFs au total, mais chacun est de meilleure qualité structurale et orienté correctement.

Tableau 10 : *Variation du diamètre moyen et de la longueur des NFs en fonction de l'épaisseur de la couche de germination de ZnO.*

NFs (14 h) /épaisseur du film(nm)	Diamètre moyen des NFs (nm)	Longueur des NFs (nm)
80	100	1020
125	120	1160
240	150	1250
450	185	1635

Par ailleurs, l'épaisseur de la couche de germination influe sur les diamètres et les longueurs des NFs (Tableau 10 et Figure 66). On constate que les nanofils obtenus sur des couches épaisses sont plus épais et plus longs. Par exemple, le diamètre moyen passe d'environ 100 nm sur film de 80 nm à ~185 nm sur film de 450 nm, et la longueur moyenne progresse d'environ 1,0 μm à ~1,6 μm dans les mêmes conditions de croissance (14 h).

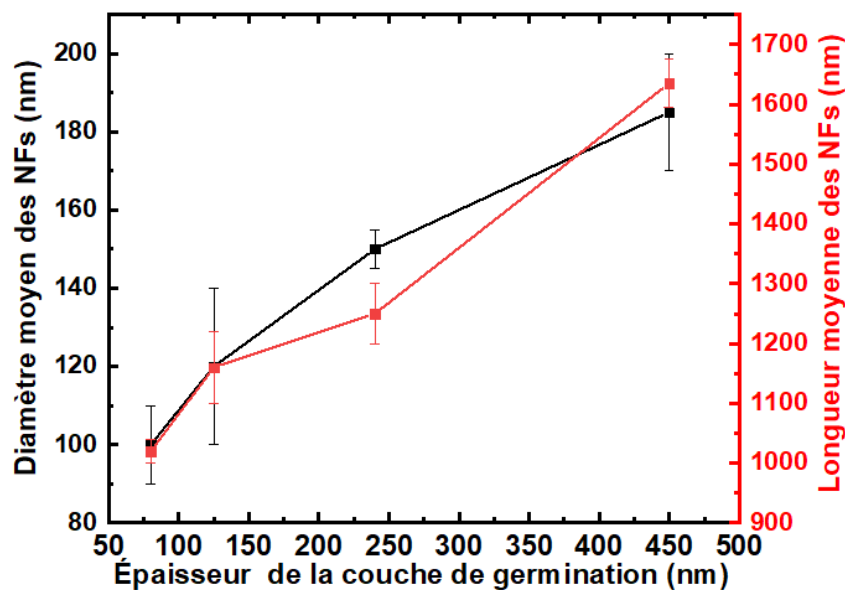


Figure 66 : *Variation du diamètre moyen et de la longueur des NFs en fonction de l'épaisseur des couches de germination.*

En résumé, le Tableau 11 récapitule les caractéristiques morphologiques d'orientation, d'alignement et de densité des NFs de ZnO pour chaque épaisseur de couche. Nos résultats montrent qu'il existe une épaisseur critique aux alentours de 240 nm à partir de laquelle une texturation optimale est atteinte. Entre 240 et 450 nm, on n'observe pas de différence notable en termes d'alignement ou de densité (36 NFs/ μm^2 dans les deux cas), ce qui suggère qu'au-delà d'une certaine épaisseur, la couche de germination offre déjà toutes les conditions requises pour orienter les NFs, et l'apport d'épaisseur supplémentaire n'améliore plus ces aspects. En

pratique, l'échantillon synthétisé pendant 14 h sur la couche de 240 nm a été identifié comme le plus optimal garantissant une bonne orientation et un bon alignement des nanofils.

Tableau 11 : *Résumé des caractéristiques morphologiques, d'orientation, d'alignement et de densité des NFs de ZnO pour chaque épaisseur de couche.*

Épaisseur de la couche de germination (nm)	Morphologie des extrémités des NFs	Orientation des NFs	Alignement des NFs	Densité des NFs (NFs/ μm^2)
80	Extrémités en forme de crayon	Aléatoire	Faible	200
125	Mixtes (crayon + hexagonales)	Mixte (aléatoire + verticale)	Modérée	88
240	Facettes hexagonales	Verticale	Bonne	36
450	Facettes hexagonales	Verticale	Bonne	36

Afin de confirmer la composition chimique et la pureté des NFs de ZnO synthétisés pendant 14 h sur une couche de 240 nm, une analyse EDS a été réalisée (Figure 67).

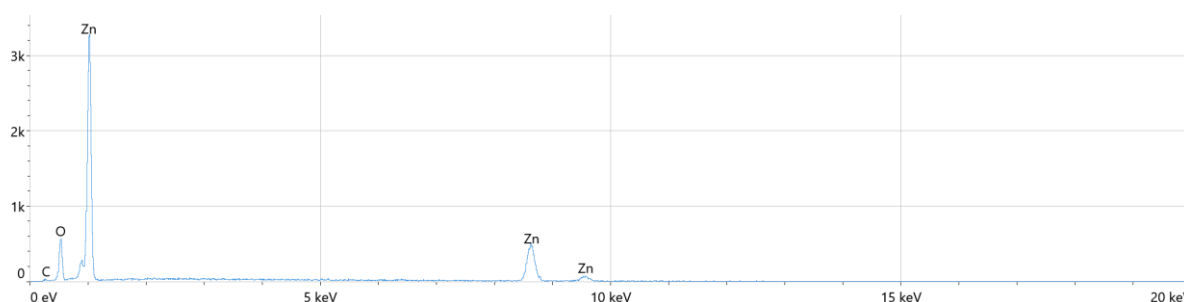


Figure 67 : *Spectre EDS des NFs de ZnO synthétisés sur une couche de germination de 240 nm pendant 14 h.*

Une quantification EDS approximative donne une composition atomique de l'ordre de 51,8 % de zinc (Zn), 46,2 % d'oxygène (O) et 2,0 % de carbone (C). Ceci correspond presque à la stœchiométrie idéale de ZnO (rapport $\sim 1 : 1$ entre Zn et O), les écarts pouvant provenir des limites de précision de la technique ou d'un très léger déficit en oxygène dans le réseau. Quoiqu'il en soit, on peut affirmer que les nanofils synthétisés sont chimiquement purs et exempts de contamination significative. Ces résultats valident l'efficacité des conditions de croissance choisies : ils confirment que le procédé hydrothermal, combiné à une couche de germination optimisée, permet d'obtenir du ZnO de haute qualité chimique sans introduction d'éléments indésirables, validant ainsi la pertinence des conditions de croissance retenues pour les caractérisations électriques et piézoélectriques à venir.

3.3. Propriétés électriques et piézoélectriques des NFs de ZnO

Dans cette section, les propriétés électriques et piézoélectriques des NFs de ZnO synthétisés sur des couches de germination déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron sous une atmosphère optimisée de (80 :20) % Ar :O₂) et d'épaisseur 240 nm ont été étudiées.

3.3.1. Propriétés électriques

Les propriétés électriques de NFs de ZnO synthétisés pendant 14 h sur des couches de germination de ZnO de 240 nm ont été investiguées à l'échelle nanométrique par microscopie à force atomique conductrice (C-AFM), en utilisant une pointe conductrice SCM-PIT-V2 pour étudier la conductivité électrique locale.

La Figure 68 montre une image topographique des NFs de ZnO synthétisés pendant 14h sur une couche de germination de 240 nm et sa courbe I-V caractéristique de variation courant-tension.

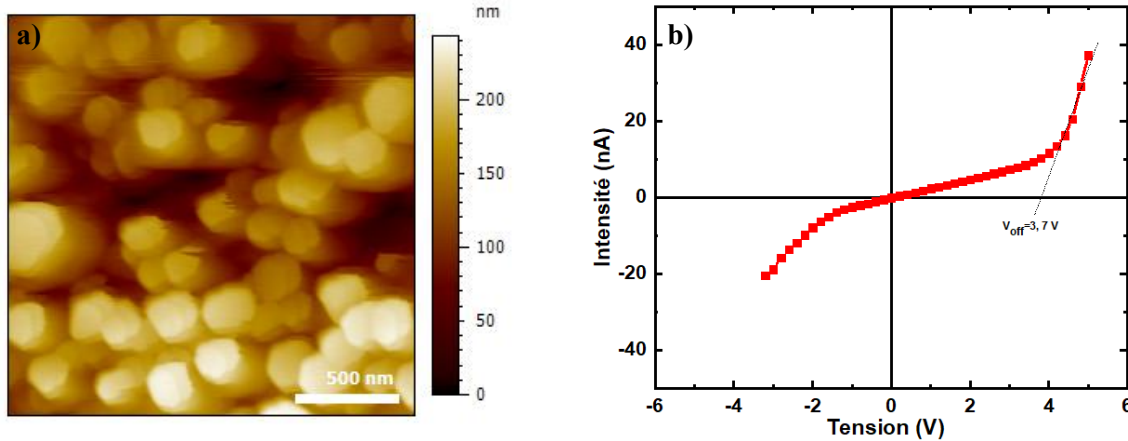


Figure 68 : a) Image topographique, b) Caractéristiques I-V obtenues par C-AFM, des NFs de ZnO synthétisés pendant 14h sur la couche de germination d'épaisseur 240 nm.

La Figure 68a montre les nanofils (NFs) de ZnO synthétisés pendant 14 h. Pour réaliser les mesures électriques, la pointe est positionnée directement sur un nanofil unique.

La Figure 68b illustre les caractéristiques courant-tension (I-V) mesurées par (C-AFM) sur les nanofils de ZnO, mettant en évidence leur comportement électrique local à l'échelle nanométrique. Les mesures ont été effectuées en balayant la tension continue (DC) entre -6 V et +6 V afin d'évaluer la conduction électronique sous polarisation directe et inverse.

Les nanofils de ZnO (Figure 68b) présentent une conduction de courant atteignant des intensités d'environ ± 30 nA, soit près de vingt fois la valeur observée pour les couches de germination, avec une tension de seuil d'environ 3,7 V. La courbe I-V conserve un comportement non linéaire et asymétrique, confirmant la présence d'une jonction de type Schottky à l'interface entre la pointe conductrice et les nanofils [159]. Ce comportement est typique des matériaux semi-conducteurs, où la barrière de potentiel résultant du contact métal/semi-conducteur limite le flux d'électrons dans un sens de polarisation.

La comparaison avec les couches de germination révèle que le faible courant observé peut être attribué à sa forte résistivité et à sa structure planaire dense, présentant moins de défauts de surface que les nanostructures synthétisées verticalement. En revanche, la croissance hydrothermale de nanofils de ZnO verticalement alignés sur la couche de germination conduit à une augmentation du courant, expliquée par un rapport surface/volume plus élevé, favorisant la formation de défauts de surface (tels que les lacunes d'oxygène (V_o) et le zinc interstitiel (Zn_i)) [168] qui agissent comme donneurs électroniques. Cela indique une forte conductivité des NFs ZnO et une faible hauteur de barrière entre la pointe conductrice revêtue de Pt-Ir et les NFs [169], d'où l'augmentation du transport électronique [170].

Malgré l'augmentation notable de l'intensité du courant observée pour les nanofils de ZnO, celle-ci demeure de l'ordre de quelques dizaines de nanoampères, traduisant une conductivité modérée et la persistance d'un comportement Schottky marqué à l'interface pointe/nanofil. Cette barrière limite le passage du courant, et permet donc l'accumulation des charges, conditions idéales pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Ce qui fait des nanofils de ZnO des candidats prometteurs pour les dispositifs de récupération d'énergie piézoélectrique.

3.3.2. Propriétés piézoélectriques

La mesure du déplacement piézoélectrique des nanofils (NFs) de ZnO a été réalisée selon la même méthodologie et dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées aux couches de germination.

La Figure 69 présente les courbes de déplacement (en pm) enregistrées sur des nanofils de ZnO (NFs) de différentes longueurs (400 nm à 1400 nm), déposés sur une couche de germination de 240 nm. Les mesures (sur un nanofil seul à la fois) ont été effectuées à force constante de 70 nN et en balayant la tension alternative V_{ac} de 0,1 V à 1,4 V.

Ces courbes expérimentales montrent une variation du déplacement mécanique en fonction de la tension d'excitation V_{ac} . Le déplacement croît quasi-linéairement et la régression linéaire (« Linear fit ») superpose étroitement les points expérimentaux et permet l'extraction de $d_{33,eff}$.

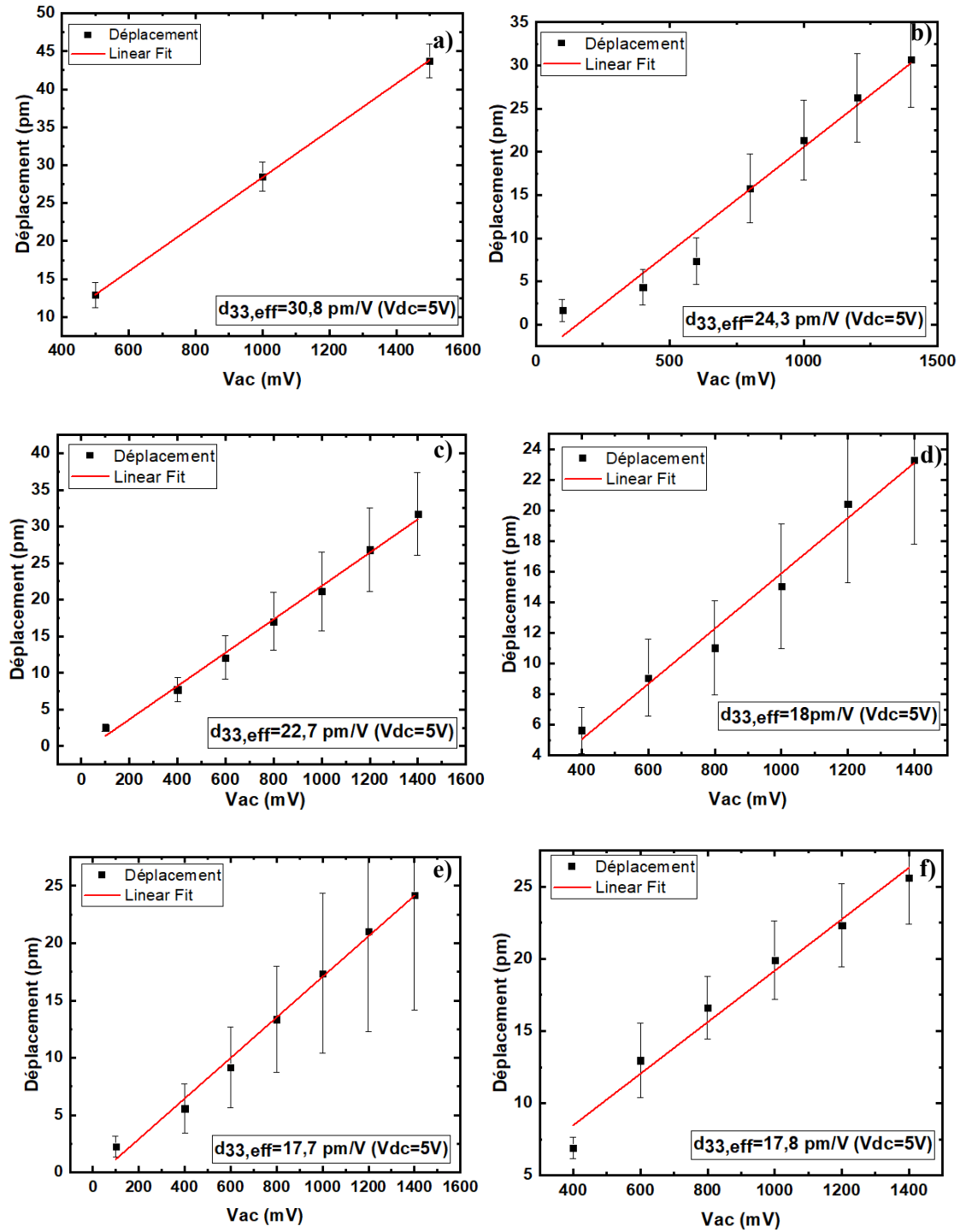


Figure 69 : Mesure PFM de coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$ sur des NFs de ZnO de longueurs : a) 1400 nm, b) 1200 nm, c) 1000 nm, d) 800 nm, e) 600 nm et f) 400 nm, déposés sur des couches de germination de 240 nm d'épaisseur.

La Figure 70 présente l'évolution du coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$ en fonction de la longueur des nanofils de ZnO. On observe une diminution de $d_{33,eff}$ à mesure que la longueur des NFs décroît. Pour les plus grands nanofils (longueur ~1400 nm), $d_{33,eff}$ atteint sa valeur la plus élevée, environ 30,8 pm/V. En raccourcissant le NF à 1200 nm, ce coefficient chute déjà à ~24,3 pm/V, puis à ~22,7 pm/V pour 1000 nm. La décroissance se poursuit jusqu'à environ 18 pm/V pour une longueur de 800 nm. En dessous d'environ 800 nm, $d_{33,eff}$ tend à se stabiliser : les NFs de 600 nm et 400 nm présentent des valeurs quasi identiques, autour de

17,7–17,8 pm/V. Autrement dit, une fois la longueur réduite à ~800 nm ou moins, toute diminution supplémentaire de la taille du NF n'entraîne plus de baisse significative du coefficient piézoélectrique apparent, qui semble stable. Ces valeurs restent toujours plus élevées par rapport à la valeur du ZnO massif ($d_{33}=12,4$ pm/V) [171] [172].

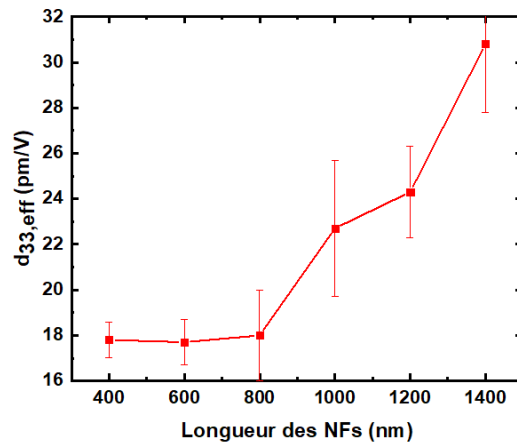


Figure 70 : Variation du coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$ en fonction de la longueur des NFs.

Cette évolution non linéaire de $d_{33,eff}$ en fonction de la longueur des NFs traduit des changements dans le comportement piézoélectrique du système au fur et à mesure du raccourcissement des nanofils. Pour les grandes longueurs (≥ 1 μ m environ), les NFs conservent une certaine flexibilité mécanique et peuvent se déformer plus librement sous l'action d'une excitation V_{ac} par la pointe PFM. En pratique, un nanofil de 1400 nm peut fléchir ou s'allonger plus aisément, ce qui amplifie le déplacement mesuré à son extrémité. Plus le NF est court, moins il peut fléchir sous la pointe, et donc plus la réponse mesurée est faible. En dessous d'une longueur critique d'environ 800 nm, les résultats indiquent que l'on atteint un régime saturé. Par conséquent, le coefficient $d_{33,eff}$ mesuré pour ces petites longueurs atteint un plateau ~18 pm/V. Toute réduction additionnelle de la longueur n'a plus d'impact majeur sur $d_{33,eff}$.

En résumé, les NFs les plus longs présentent un $d_{33,eff}$ élevé grâce à une certaine amplification mécanique, tandis que les NFs plus courts (< 1 μ m) affichent un $d_{33,eff}$ quasiment constant et nettement inférieur.

L'augmentation du $d_{33,eff}$ avec la longueur peut résulter de la combinaison de plusieurs phénomènes liés à la morphologie, à la structure cristallographique et à la jonction métal-ZnO.

D'un point de vue géométrique, les NFs de plus grande longueur présentent un rapport d'aspect (L/D) plus élevé, ce qui accroît leur flexibilité mécanique et diminue leur rigidité axiale. Cette géométrie favorise une déformation élastique plus importante sous excitation alternative, augmentant ainsi la conversion électromécanique mesurée par PFM. Quang *et al.* [173] ont montré que le rendement électromécanique des nanofils de ZnO croît avec leur longueur.

Parallèlement, l'effet de clamping exercé par la couche de germination et le substrat [163] [164] [174] constitue un facteur déterminant dans la limitation du déplacement piézoélectrique mesuré sur les NFs courts. Dans les structures de faible hauteur (≤ 800 nm), une part importante du volume reste mécaniquement contrainte, réduisant la polarisation nette générée lors de l'excitation. En revanche, à partir de 1 μ m de longueur, la contrainte devient négligeable dans la partie supérieure du nanofil, qui peut alors se déformer librement, contribuant pleinement à

la réponse piézoélectrique globale. Ce relâchement mécanique se traduit par une augmentation marquée du $d_{33,eff}$ entre 800 et 1400 nm. Il faut noter que, malgré sa présence, le clamping reste moins fort en absence de matrice isolante entre les nanofils car cette dernière permet d'augmenter les artefacts de clamping et donc de minimiser la réponse piézoélectrique [175].

De plus, l'écrantage peut jouer un rôle important dans l'évolution de coefficient piézoélectrique des NFs. Il désigne la réduction du champ électrique par la présence de charges libres mobiles dans un matériau. Pour le cas de ZnO semiconducteur, les porteurs libres (électrons/trous) qui se déplacent sous l'effet du champ piézoélectrique créent un champ opposé, qui réduit le champ électrique net associé à la polarisation piézoélectrique. La réduction de l'écrantage permet la génération d'une réponse piézoélectrique moins compensée.

Sur le plan cristallographique, la croissance hydrothermale des NFs de ZnO s'effectue préférentiellement le long de l'axe c , axe polaire du cristal wurtzite. L'allongement des NFs selon cet axe suggère qu'une performance piézoélectrique supérieure serait atteinte [71] grâce à une amélioration progressive de la texturation cristalline et une réduction de la densité de défauts. Ce phénomène est confirmé par les travaux de Wu *et al.* [176] qui ont montré que le PMN-PT présente ses meilleures performances piézoélectriques le long de la direction $[001]_c$ et une autre orientation peut entraîner une diminution des performances piézoélectriques pouvant atteindre 92 %.

Zhao *et al.* [177] ont caractérisé les performances de nanorubans de ZnO et ont mesuré un coefficient piézoélectrique de 26,7 pm/V. Ils ont suggéré que la réponse piézoélectrique amplifiée observée pourrait s'expliquer par la parfaite monocristallinité du matériau et l'absence de dislocations.

La présence d'une barrière Schottky affecte l'efficacité de conversion mécanique-électrique. Sous contrainte mécanique, la polarisation piézoélectrique du ZnO modifie localement la hauteur de barrière aux contacts. Des charges négatives (compression) à l'interface élèvent la barrière (et la tension de seuil), tandis que des charges positives (traction) l'abaissent [178]. La barrière empêche la réinjection de porteurs de conduction depuis le métal dans le ZnO, diminuant la densité de charges libres qui pourraient neutraliser la réponse piézoélectrique. Shengnan *et al.* ont montré qu'un dépôt des nanoparticules d'or sur ZnO pour créer des jonctions Schottky diminue fortement la concentration de porteurs libres et supprime l'écran du potentiel piézoélectrique d'où l'amélioration et l'amplification de la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [179].

L'effet de la tension continu V_{dc} joue également un rôle déterminant. Le V_{dc} permet l'annulation des forces électrostatiques. Kim *et al.* [180] recommandent ainsi d'annuler la composante électrostatique par application d'une tension V_{dc} .

En somme, la croissance longitudinale des NFs de ZnO améliore la performance piézoélectrique effective en combinant les effets majeurs suivants : (i) l'augmentation du rapport d'aspect qui favorise la flexibilité et la déformation élastique, (ii) la réduction du clamping, (iii) l'amélioration de la qualité cristallographique le long de l'axe c , et (iv) la diminution de l'écrantage électrostatique dû aux charges de surface. Cette combinaison se traduit par une amplification de la conversion électromécanique, confirmant que les NFs de grande longueur ($\geq 1 \mu m$) offrent une efficacité piézoélectrique supérieure et sont donc particulièrement adaptés aux applications piézoélectriques.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis d'optimiser l'architecture de réseaux de nanofils de ZnO élaborés par synthèse hydrothermale à basse température sur couches de germination pulvérisées. L'étude couplée DRX/MEB a mis en évidence, d'une part, l'effet du temps de croissance sur la cristallinité, la texturation (002), la morphologie et la densité des NFs, et, d'autre part, le rôle déterminant de la couche de germination, dont l'épaisseur critique autour de 240 nm qui conduit à un compromis optimal entre l'alignement vertical et la répartition homogène des nanofils. Il a été montré qu'une durée de synthèse de 14 h sur une couche de ZnO de 240 nm fournit des NFs présentant une texturation (002) marquée, une FWHM minimale, des facettes hexagonales bien développées et une densité modérée, conditions particulièrement favorables à une réponse piézoélectrique renforcée.

Les caractérisations électriques locales par C-AFM ont révélé un comportement de type Schottky à l'interface pointe/NFs, associé à une conductivité modérée, mais suffisante pour permettre l'accumulation de charges sous contrainte mécanique et donc la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Les mesures PFM ont montré que le coefficient piézoélectrique apparent $d_{33,eff}$ augmente avec la longueur des nanofils pour atteindre des valeurs supérieures à celles du ZnO massif, avant de se stabiliser autour de ~ 18 pm/V pour des longueurs ≤ 800 nm. Cette évolution résulte d'une combinaison entre l'augmentation du rapport d'aspect, la réduction du clamping substrat/couche de germination, l'amélioration de la qualité cristallographique et la présence de jonctions Schottky limitant l'écrantage électrostatique. L'ensemble de ces résultats confirme que les réseaux de NFs de ZnO de grande longueur, bien alignés et cristallisés, constituent des plateformes particulièrement prometteuses pour des dispositifs piézoélectriques de type capteurs ou nano-générateurs.

Dans cette optique, et afin de dépasser les performances atteintes avec les NFs de ZnO pur (non dopés), le chapitre suivant sera consacré au dopage au Yttrium (Y). L'objectif sera d'examiner dans quelle mesure l'introduction de l'Yttrium dans le réseau de ZnO permet d'améliorer encore la cristallinité, de réduire l'écrantage par porteurs libres et d'augmenter le coefficient $d_{33,eff}$, en vue d'optimiser la réponse piézoélectrique globale des nanofils pour des applications de récupération d'énergie.

V. Chapitre 5: Élaboration et caractérisation des films et NFs de ZnO dopés Yttrium

1. Introduction

Le dopage du ZnO constitue aujourd'hui un axe stratégique pour l'ingénierie des matériaux, en particulier pour les dispositifs piézoélectriques, ferroélectriques et les systèmes de récupération d'énergie.

Dans ce contexte, le dopage – qu'il soit intrinsèque, issu des défauts natifs, ou extrinsèque, provoqué par l'incorporation contrôlée d'atomes étrangers – apparaît comme un levier déterminant pour moduler la conductivité, ajuster la densité de porteurs, modifier la structure électronique ou encore renforcer la réponse piézoélectrique du ZnO.

Parmi l'ensemble des dopants trivalents explorés dans la littérature, l'Yttrium (Y^{3+}) s'est distingué comme un modificateur particulièrement prometteur, capable d'accroître significativement la piézoélectricité.

Ce chapitre vise précisément à étudier l'effet du dopant Yttrium (Y^{3+}) sur les propriétés piézoélectriques du ZnO, aussi bien sous forme de couches minces que de nanofils synthétisés par voie hydrothermale.

Ainsi, ce chapitre débute par un état de l'art du dopage du ZnO, en distinguant le dopage intrinsèque et le dopage extrinsèque. Il décrit aussi le dopage du ZnO par l'Yttrium, examiné au regard de son impact sur les performances piézoélectriques.

Dans une seconde partie, ce chapitre expose les protocoles expérimentaux développés pour fabriquer les couches de germination ZnO:Y déposées par pulvérisation et les nanofils ZnO:Y (~7 at.% visé) synthétisés par voie hydrothermale, en mettant l'accent sur la préparation de la cible ZnO:Y, les paramètres de croissance et l'intégration du dopant dans la matrice ZnO.

Enfin, les résultats présentés concernent l'analyse des propriétés morphologiques (MEB, AFM), structurales (DRX), élémentaires (EDS), électriques (I-V par CAFM) et piézoélectriques (PFM) des couches dopées et des nanofils obtenus. Cette étude expérimentale permet de corréler la concentration réelle en Yttrium, la microstructure issue de la germination et l'évolution de la réponse électromécanique, afin d'évaluer de manière critique l'intérêt du dopage à l'Yttrium pour l'amélioration du ZnO dans des dispositifs de récupération d'énergie.

2. État de l'art du dopage de ZnO

Le dopage désigne l'introduction d'impuretés dans un matériau intrinsèque, dans le but d'en moduler les propriétés électriques, optiques ou structurales [181], [182], [183]. En pratique, l'ajout d'impuretés donneuses d'électrons produit un matériau de type *n*, tandis que l'introduction d'accepteurs d'électrons (lacunes) mène à un semi-conducteur de type *p*.

Dans le cas du ZnO, un semi-conducteur de structure wurtzite non-centrosymétrique, on distingue le dopage intrinsèque (lié aux défauts natifs du cristal) et le dopage extrinsèque (par ajout délibéré d'atomes étrangers au réseau).

1.1. Dopage intrinsèque du ZnO

Le ZnO non dopé présente naturellement une conduction de type n , attribuable à la présence de défauts natifs agissant comme dopants donneurs, tels que les lacunes d'oxygène (V_{O}) et des interstitiels de zinc (Zn_i) qui se forment dans le réseau wurtzite et génèrent des électrons libres, qui confère au ZnO une conductivité de type n sans ajout externe d'impuretés [184]. Ces défauts natifs, donneurs d'électrons, compensent toute tentative de créer du ZnO de type p [185]. C'est-à-dire, quand on tente d'incorporer un élément accepteur dans le ZnO, le matériau génère simultanément des lacunes d'oxygène et des interstitiels de Zn qui annulent l'effet des dopants accepteurs en recombinaison les trous qu'ils pourraient créer [186]. Notons enfin que cette abondance d'électrons intrinsèques influe sur les propriétés piézoélectriques du ZnO : par exemple, le coefficient piézoélectrique mesuré sur des échantillons non dopés est souvent inférieur à la valeur théorique (~ 12 pm/V) en raison d'écrantage du champ piézoélectrique par les électrons libres présents dans le cristal [184].

1.2. Dopage extrinsèque du ZnO

Le dopage extrinsèque du ZnO consiste à introduire intentionnellement des éléments étrangers dans le réseau (substitutionnels ou interstitiels) afin de modifier ses propriétés. Ce dopage peut être *donneur* (éléments fournissant des électrons) ou *accepteur* (éléments créant des trous). Un dopage extrinsèque n -type par des éléments donneurs (comme Al^{3+} , Ga^{3+} ou In^{3+}) accroît la conductivité électrique du matériau [167]. Cependant, ces porteurs libres peuvent écranter le champ piézoélectrique généré sous sollicitation mécanique. Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée à un matériau piézoélectrique, un potentiel piézoélectrique se forme par déplacement des ions dans le réseau cristallin. Toutefois, dans le ZnO de type n , la présence d'électrons libres nuit fortement à l'efficacité de ce champ : ces électrons migrent vers les zones polarisées par la déformation, où ils génèrent un champ de polarisation opposé, venant partiellement neutraliser le potentiel piézoélectrique initialement induit [187].

Le dopage extrinsèque peut au contraire être utilisé pour améliorer la réponse piézoélectrique intrinsèque. Des études récentes ont montré des approches qui peuvent renforcer la piézoélectricité du ZnO par l'introduction des ions dopants qui possèdent une charge plus élevée que Zn^{2+} tout en étant de rayon ionique comparable. En substituant Zn^{2+} (rayon $\sim 0,74$ Å) par, par exemple, par un ion trivalent, le déséquilibre de charge dans la maille est accru, ce qui se traduit par un coefficient piézoélectrique potentiel supérieur [188]. Luo *et al.* ont observé qu'un coefficient piézoélectrique d_{33} supérieur à 110 pm/V est atteint dans les films de ZnO dopés au fer lorsque les ions Fe^{3+} (rayon ionique de 0,64 Å) se substituent aux ions Zn^{2+} dans le réseau cristallin [171].

Cette stratégie est considérée comme efficace pour améliorer les performances piézoélectriques des NFs ZnO, et a été validée par des travaux utilisant des dopants de valence élevée tels que le gadolinium (Gd^{3+} , $d_{33}=45,49$ pm/V) [189], le lanthane (La^{3+} , $d_{33}=100,3$ pm/V) [190] et l'Yttrium (Y^{3+} , $d_{33}=420$ pm/V) [191].

1.3. Dopage du ZnO par l'Yttrium (Y)

Parmi les dopants trivalents étudiés, l'Yttrium (Y^{3+}) a fait l'objet de nombreuses recherches pour améliorer les propriétés du ZnO. L'Yttrium présente une valence +3 et un rayon ionique légèrement supérieur à celui du Zn^{2+} (1,02 Å), ce qui signifie qu'il peut agir comme un donneur.

Des résultats montrent qu'un dopage optimal en Yttrium permet d'atteindre une augmentation de coefficient piézoélectrique et une apparition d'effets ferroélectriques dans ZnO. En particulier, une étude sur des films minces co-pulvérisés a révélé qu'à une concentration

d'environ 1,6 at.% d'Yttrium, le coefficient piézoélectrique d_{33} du ZnO passe d'environ 12,4 pm/V (valeur du film non dopé) à ~49,6 pm/V, soit un gain d'un facteur ~4 [192]. Ce dopage modéré induit également une transition vers un comportement ferroélectrique : les films ZnO:Y présentent une boucle d'hystérésis de polarisation bien définie, avec une polarisation rémanente de ~0,04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, trahissant la formation de dipôles permanents dans le matériau dopé [192].

L'Yttrium demeure un dopant prometteur, en témoignent les performances obtenues sur des nano-objets dopés à l'Yttrium. Sinha *et al.* ont rapporté en 2018 un coefficient piézoélectrique d'ampleur exceptionnelle (~420 pm/V) sur des nano-feuillets (nanosheets) de ZnO dopés à l'Yttrium [191].

L'ensemble de ces résultats souligne que le dopage par l'Yttrium, bien maîtrisé en concentration et en microstructure, peut conférer au ZnO des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques inédites, ouvrant la voie à des dispositifs de récupération d'énergie à haute performance basés sur ZnO.

Dans le cadre de cette thèse, le choix du dopage du ZnO par l'Yttrium (Y) repose sur sa valence trivalente (Y^{3+}), son rayon ionique adapté (0,09 nm), et sa capacité démontrée dans la littérature à renforcer la polarisation et à élever significativement le coefficient piézoélectrique d_{33} . L'objectif est ainsi de vérifier expérimentalement la reproductibilité de ces performances exceptionnelles.

Dans le cadre de cette thèse, l'yttrium a été retenu comme dopant en raison de son impact particulièrement marqué sur le renforcement du coefficient piézoélectrique d_{33} du ZnO, tel que rapporté dans la littérature pour les couches minces ($d_{33}=49,6$ pm/V) [192]. et les nano-feuillets ($d_{33}=420$ pm/V) [191]. Ce choix s'inscrit dans une logique de continuité scientifique : les travaux existants montrent que l'incorporation de Y^{3+} induit une augmentation de la réponse piézoélectrique. L'objectif a donc été d'évaluer si cet effet amplificateur, déjà démontré pour d'autres géométries, se manifeste également dans le cas des NFs de ZnO.

3. Protocole expérimentale

Dans cette section, nous présentons les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour la fabrication des cibles ZnO:Y utilisées dans la pulvérisation des couches de germination, ainsi que la préparation des nanofils (NFs) de ZnO dopés à l'Yttrium par voie hydrothermale. Le dopage du ZnO par l'Yttrium suscite un intérêt croissant dans la littérature scientifique en raison de ses effets significatifs sur les propriétés piézoélectriques. Plusieurs études rapportent des concentrations atomiques en Yttrium variant généralement entre 1 % et 7 %. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler à la concentration maximale de 7 at.% (correspondant à la composition $\text{Zn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}$ avec $x = 0,07$) afin d'évaluer de manière approfondie l'incorporation de l'Yttrium dans la matrice ZnO et son impact sur la croissance, la structure cristalline et les propriétés fonctionnelles des couches et des NFs obtenues.

3.1. Fabrication de la cible ZnO :Y

La fabrication des cibles ZnO dopés à l'Yttrium (ZnO:Y) destinées aux dépôts par pulvérisation cathodique RF magnétron repose sur une préparation rigoureuse. La poudre de ZnO pur de haute pureté (99,99 %) est fournie par la société NEYCO, tandis que l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3) est acquis auprès de Sigma-Aldrich.

La première étape du procédé consiste à éliminer toute humidité résiduelle. Pour cela, les poudres sont séchées dans une étuve à 100 °C pendant plusieurs heures. Une fois les poudres

parfaitement déshydratées, le mélange est préparé à l'aide du broyeur planétaire de la marque FRITSCH (Figure 71) disponible au laboratoire, qui comporte quatre emplacements pour des jarres en agate. Pour assurer un équilibrage mécanique optimal, deux jarres sont installées face à face : l'une est vide et fermée, tandis que l'autre contient le mélange de poudres.



Figure 71 : *Broyeur planétaire de la marque FRITSCH.*

Dans cette seconde jarre, les poudres de ZnO et Y_2O_3 sont introduites dans les proportions définies, accompagnées de six billes en agate pour favoriser un broyage homogène (Figure 72). De l'éthanol est ajouté en tant que milieu de dispersion afin de réduire l'agglomération et d'assurer une répartition uniforme des particules. Avant de lancer le broyage, les jarres sont soigneusement fixées et verrouillées à l'aide de vis de maintien, une opération cruciale qui fait l'objet d'une vérification rigoureuse afin d'éviter tout relâchement ou incident mécanique durant le cycle.



Figure 72 : *Jarre et billes en agate pour faire le broyage des poudres ZnO et Y_2O_3 .*

Le broyage planétaire est effectué pendant 6 heures à une vitesse de 170 tours/minute. À l'issue de cette opération, le mélange obtenu est collecté, puis séché jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. La poudre sèche est ensuite tamisée, avant d'être mise en forme par pressage uniaxial dans les mêmes conditions que les cibles de ZnO pur. Ce protocole garantit l'obtention d'une

cible dense (Figure 73), homogène et mécaniquement stable, adaptées aux procédés de dépôt par sputtering.



Figure 73 : Cible ZnO:Y .

Après la phase de pressage et d'intégration dans le bâti, la cible est soumise à une pré-pulvérisation de 6 h. Cette étape a pour but de stabiliser la composition chimique de surface.

3.2. Préparation des solutions des NFs ZnO:Y

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse des nanofils (NFs) de ZnO dopés à l'Yttrium (ZnO:Y) a été réalisée par la méthode hydrothermale à basse température comme pour les NFs de ZnO pur. La préparation de la solution de synthèse a débuté par la dissolution séparée des réactifs dans deux béchers distincts. Dans le premier bécher, 60 mL d'eau distillée ont été utilisés pour dissoudre des quantités précises de nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, source principale de zinc, ainsi que de chlorure d'Yttrium hexahydraté $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilisé comme précurseur de l'Yttrium trivalent (Y^{3+}) pour le dopage [193], [194]. Dans un second bécher, 60 mL d'eau distillée ont été employés pour dissoudre de l'hexaméthylènetétrammine (HMTA), un agent complexant qui permet une libération progressive et contrôlée des ions hydroxyles (OH^-).

Chacune des deux solutions a été soumise à une agitation magnétique séparée pendant 1 h afin d'assurer une dissolution complète et une homogénéité optimale des espèces en solution. Cette étape est cruciale pour prévenir toute précipitation prématurée ou formation non désirée de complexes. Les deux solutions ont ensuite été combinées dans un même bécher, puis mélangées durant deux heures supplémentaires à température ambiante, dans le but de stabiliser le milieu réactionnel et garantir une solution de croissance homogène. Ce protocole assure une répartition uniforme des ions Y^{3+} , favorisant leur incorporation substitutionnelle dans le réseau cristallin du ZnO . L'homogénéité de la solution ainsi obtenue est essentielle pour promouvoir une croissance anisotrope des nanofils dopés.

4. Résultats et discussion

4.1. Couche de germination de ZnO :Y

La caractérisation structurale, morphologique, chimique, électrique et piézoélectrique de la couche de germination ZnO:Y déposée par pulvérisation cathodique RF magnétron constitue une étape déterminante pour évaluer l'impact du dopage à l'Yttrium sur la qualité cristallographique et la microstructure des couches minces de ZnO. L'objectif est de comprendre comment l'incorporation de Y^{3+} modifie ces propriétés.

La couche de germination ZnO:Y élaborée par pulvérisation cathodique RF magnétron est d'épaisseur de 235 nm. Elle présente un diagramme DRX (Figure 74) caractéristique de la phase wurtzite hexagonale ZnO, avec un pic indexé sur le plan (101) autour de $35,9^\circ$ [195], [196]. La présence de ce plan (101) [197] traduit une texturation dans le plan alors que le ZnO non dopé déposé dans des conditions similaires est typiquement fortement orienté suivant (002) seul. L'absence des pics de Y_2O_3 [198] et le changement dans la texturation confirment l'incorporation de l'Yttrium dans le réseau ZnO. La largeur à mi-hauteur du pic est plus large ($\sim 0,3^\circ$), elle indique une dégradation de la cristallinité avec des petits cristallites. Par contre, une couche équivalente de ZnO pur non dopé montre typiquement un pic intense sur le plan (002) à $\sim 34,56^\circ$ ($c=0,519$ nm) (FWHM $\sim 0,215^\circ$), témoignant d'une forte orientation c-axe

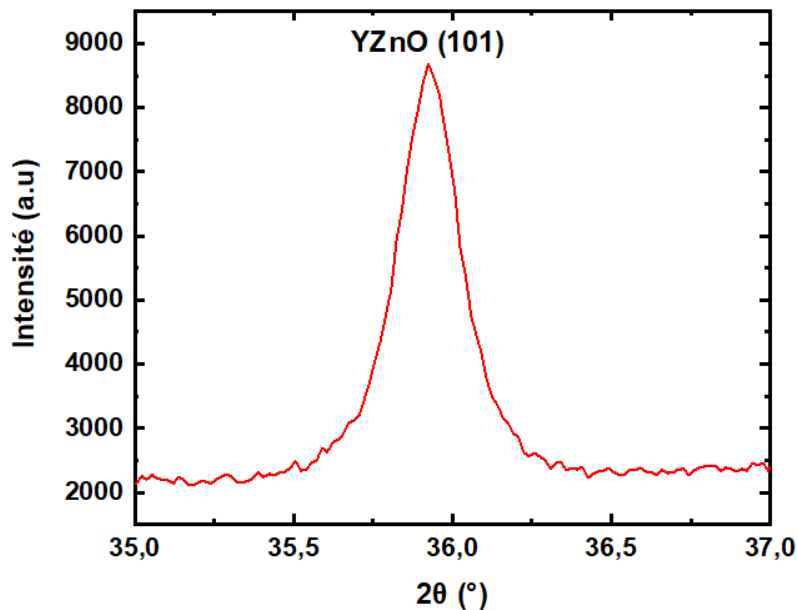


Figure 74 : *Diagramme de diffraction de rayons X de la couche de germination de ZnO:Y.*

Les observations MEB et AFM (Figures 75a et b) montrent une couche continue, dense et homogène, constituée de grains quasi sphériques de taille moyenne $\sim 40 \pm 3$ nm, un peu plus gros qu'en l'absence de dopage (~ 34 nm). Ceci suggère que le dopage à l'Yttrium favorise une croissance des grains légèrement accrue, en accord avec des observations rapportant une augmentation de la taille des grains lorsque la concentration en Yttrium augmente [199].

La topographie AFM confirme cette microstructure nanocristalline avec une rugosité faible ($\approx 2,9$ nm). La rugosité de surface mesurée par AFM ($\sim 2,9$ nm) s'avère légèrement supérieure à celle du ZnO non dopé (2,39 nm), cohérente avec des grains plus volumineux induisant une topographie plus texturée. En effet, une rugosité superficielle tend à croître aux plus fortes teneurs en dopants terres rares [200].

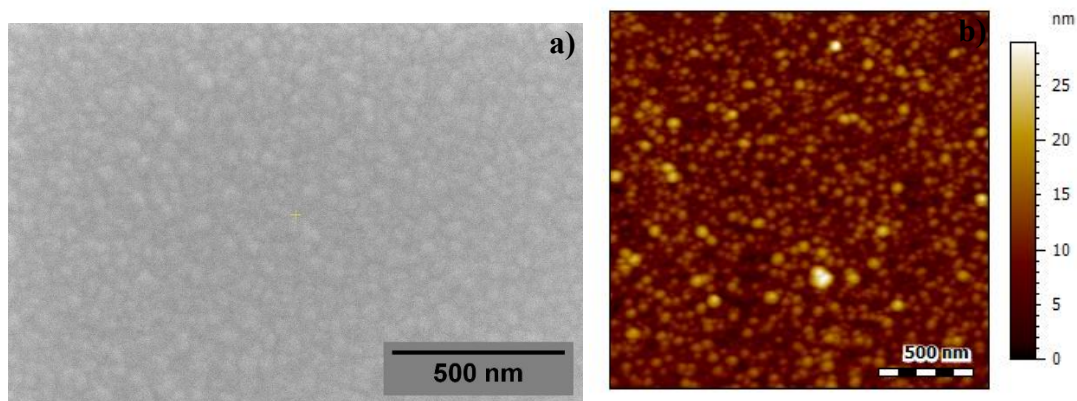


Figure 75 : a) Image MEB en vue de dessus, b) Image AFM de la couche de germination ZnO:Y.

L'analyse EDS (Tableau 12) confirme une composition proche de ZnO:Y stœchiométrique, avec ~49,1 at.% Zn, 44,1 at.% O et ~5,0 at.% en Yttrium incorporé (contre 7 at.% visé), ainsi que des traces de Si (~1,6 at.%) et Pt (~0,1 at.%) dues au substrat. La teneur d'Yttrium inférieure à la cible suggère une incorporation partielle limitée par la solubilité de l'Yttrium dans le ZnO ou un rendement de pulvérisation moindre pour l'Yttrium. En pulvérisation cathodique, le rendement de pulvérisation d'un élément désigne le nombre d'atomes éjectés de la cible par ion incident [201].

Tableau 12 : Composition élémentaire de ZnO:Y déterminé par EDS.

Elément	% Atomique	Erreur % Atomique	% Poids	Erreur % Poids
O	44.1	0.1	15.9	0.0
Si	1.6	0.0	1.0	0.0
Zn	49.1	0.2	72.5	0.3
Y	5.0	0.0	10.1	0.1
Pt	0.1	0.0	0.4	0.1

En somme, l'addition d'Yttrium affecte notablement la structure et la morphologie du film : elle modifie la texturation cristalline (orientation privilégiée passant de (002) à (101)), induit une légère dilatation du réseau, accroît légèrement la taille des grains et la rugosité de surface, tout en aboutissant à une composition finale en Yttrium (~5 at.%) un peu inférieure à l'objectif initial.

Les propriétés électriques et piézoélectriques de la couche de germination ZnO:Y d'une épaisseur de 235 nm, caractérisées respectivement par CAFM et PFM, ont été étudiées selon la même méthodologie que celles des couches de ZnO non dopé.

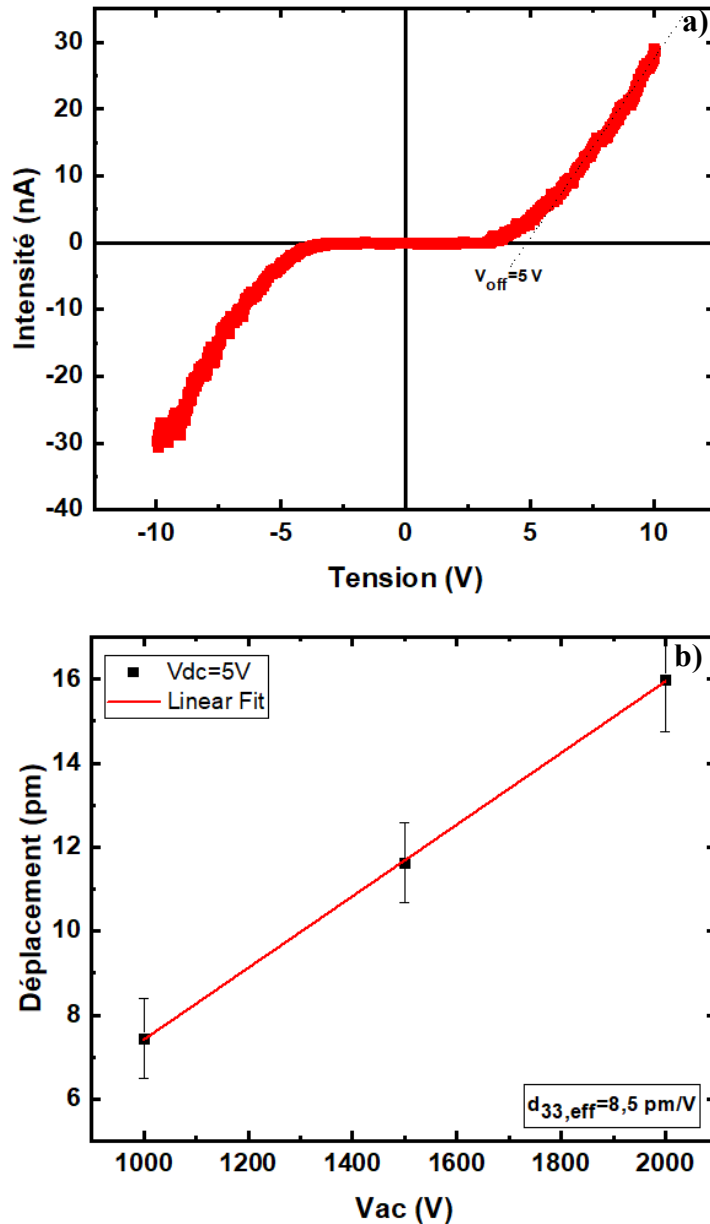


Figure 76 : a) Caractéristiques I-V obtenues par C-AFM, b) Mesure PFM de coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$, de la couche de germination ZnO:Y.

La mesure I-V (Figure 76a) révèle un comportement de diode Schottky. Le courant mesuré en polarisation directe reste très faible aux basses tensions puis croît exponentiellement au-delà d'une certaine tension de seuil.

Pour la couche ZnO:Y dopée à l'Yttrium, on observe un courant de fuite de l'ordre de $\sim 30 \text{ nA}$ et une tension de seuil $V_{off} \approx 5 \text{ V}$, tandis que la couche de ZnO pur (240 nm d'épaisseur) présente un courant de fuite beaucoup plus faible ($\sim 1,5 \text{ nA}$) et une tension de seuil d'environ 3 V. Ces résultats indiquent que le dopage à l'Yttrium modifie significativement les caractéristiques de transport électrique : la couche ZnO:Y laisse passer un courant nettement plus important, et c'est seulement au-delà d'une tension plus élevée comparativement au ZnO non dopé. L'introduction de Yttrium (valence 3+) à la place du zinc (valence 2+) dans le réseau ZnO fournit des électrons supplémentaires dans le semi-conducteur, augmentant la densité de porteurs libres (dopage de type donneur) et donc la conductivité de la couche [202]. Cette

augmentation de la concentration en électrons peut expliquer le courant en fuite plus élevé mesuré dans le film ZnO:Y.

La mesure piézoélectrique effective (Figure 76b) a été quantifiée. Sur la couche de ZnO:Y, le coefficient piézoélectrique mesuré atteint 8,5 pm/V sous l'application d'une polarisation continue $V_{dc} = 5$ V. En comparaison, la couche de ZnO non dopé présente un $d_{33,eff}$ moindre, de l'ordre de 5,8 pm/V (sous la même polarisation). Ces valeurs confirment que le dopage par l'Yttrium améliore sensiblement la réponse piézoélectrique de la couche de germination.

L'influence positive du dopage à l'Yttrium sur la piézoélectricité du ZnO est corroborée par la littérature. Des travaux ont montré que de faibles taux d'Yttrium peuvent augmenter drastiquement le coefficient piézoélectrique des films de ZnO. Par exemple, Cheng *et al.* (2022) [192] ont rapporté qu'un dopage de seulement ~1,6 at.% en Yttrium dans un film de ZnO provoque un saut de d_{33} d'environ 12,4 à 49,6 pm/V.

Le dopage à l'Yttrium influence la microstructure du film : il a été observé qu'à faible teneur en Yttrium (~1–2 at.%), les grains de ZnO restent fortement orientés selon l'axe c (polarisation alignée perpendiculairement au substrat), alors qu'à plus forte concentration le film devient multi-orienté et la taille des cristallites augmente sensiblement [192]. Cela explique l'observation du plan (101) et l'absence de plan (002) due à une forte teneur en Yttrium.

En conclusion, le dopage du ZnO par l'Yttrium induit un compromis entre propriétés électriques et piézoélectriques. Du point de vue électrique, la couche dopée ZnO:Y présente un comportement Schottky toujours prononcé mais avec un courant de fuite plus élevé et un seuil de conduction décalé, par rapport au ZnO non dopé. Du point de vue piézoélectrique, le dopage à l'Yttrium apparaît clairement avantageux, la couche ZnO:Y exhibant un coefficient $d_{33,eff}$ supérieur de ~47% à celui du ZnO non dopé.

4.2. Les NFs de ZnO :Y

Dans cette section, nous étudions les propriétés des nanofils de ZnO dopés à ~7% at. d'Yttrium (désignés par ZnO :Y) synthétisés pendant 14 h, déposés sur deux types de couches de germination différentes : (1) une couche mince de ZnO pur (~240 nm d'épaisseur) et (2) une couche mince de ZnO dopé à 7% en Yttrium (~235 nm d'épaisseur).

L'objectif est de comparer les résultats de diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), analyse EDS, mesures courant-tension ($I-V$) et coefficient piézoélectrique d_{33} effectif, afin d'en déduire l'influence du dopage à l'Yttrium.

Le diagramme de diffraction de rayons X (Figure 77) des deux échantillons révèle chacun un pic dominant aux alentours de $2\theta \approx 34,4^\circ$ ($c=0,522$ nm), caractéristique de la réflexion (002) du ZnO wurtzite (cette orientation correspond aux nanofils alignés selon l'axe c perpendiculaire au substrat).

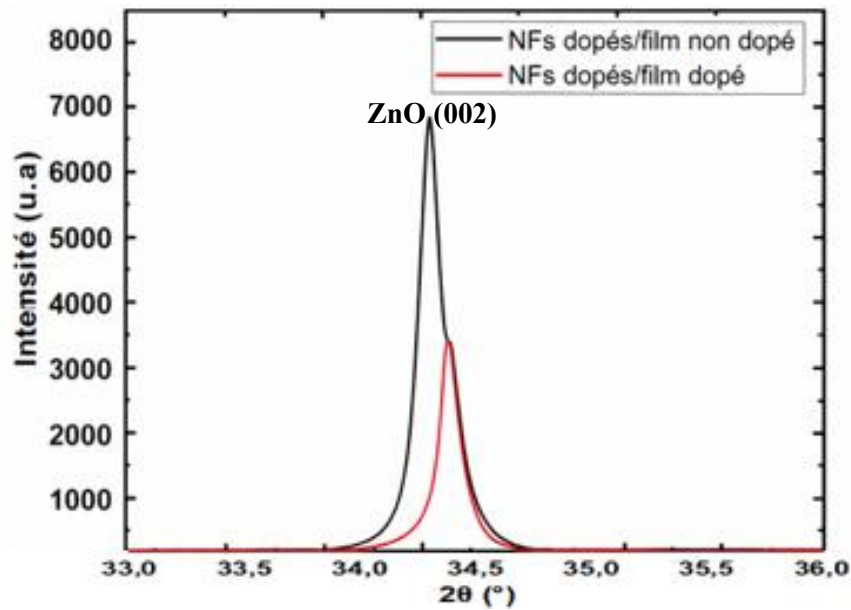


Figure 77 : Diagramme de diffraction de rayons X des NFs ZnO:Y synthétisés pendant 14h sur des couches de germination de ZnO non dopé et ZnO:Y.

Les NFs ZnO:Y synthétisés sur une couche de germination de ZnO non dopé présentent un pic (002) à $34,36^\circ$ ($c=0,521$ nm) avec un FWHM de $0,07^\circ$. Le pic est légèrement déplacé vers un angle plus faibles par rapport au NFs non dopés ($2\theta \approx 34,43^\circ$ ($c=0,520$ nm)) mais nettement affiné (FWHM réduit). Par contre, les NFs ZnO:Y synthétisés sur une couche de germination de ZnO dopé présentent un pic (002) d'angle $2\theta \approx 34,4^\circ$ ($c=0,520$ nm), égale à celui des NFs non dopés avec un FWHM affiné de $0,06^\circ$. On constate que le dopage à l'Yttrium a amélioré la qualité cristalline apparente des nanofils : les FWHM de $0,07-0,06^\circ$ sont plus faibles par rapport à celle du ZnO pur ($0,15^\circ$). L'affinement des pics suggère une amélioration de la cristallinité ou une augmentation de la taille des cristallites dans les nanofils dopés [203].

Pour les intensités, on observe une dégradation d'environ 50% observé pour l'intensité des NFs dopés synthétisés sur la couche de germination dopée par rapport aux NFs dopés synthétisés sur la couche de germination non dopé. L'intensité la plus faible du pic (002) des NFs ZnO:Y synthétisés sur la couche de germination dopée peut être relié à la texturation cristallographique de cette couche de base. Les analyses DRX montrent en effet que cette couche est orientée selon le plan (101) et qu'aucun pic significatif associé au plan (002) n'est observé pour cette même couche. Elle ne présente pas de texturation préférentielle le long de l'axe c, contrairement à la couche de germination non dopé classiquement orientée (002).

Cette dégradation de l'intensité peut également être renforcée par la forte concentration d'Yttrium dans la couche de germination [192]. La substitution de Zn^{2+} par un dopant peut entraîner l'apparition de défauts (dislocations...) et une augmentation de la désordre cristallin [204]. Dans ces conditions, même les NFs qui croissent à partir de cette germination présentent une orientation et une qualité cristalline plus hétérogènes, ce qui réduit encore la cristallinité. Les NFs dopés synthétisés sur la couche de germination dopée ont probablement hérité d'une orientation moins parfaite dès la germination, combinée à une concentration en Yttrium possiblement élevée au démarrage, ce qui a conduit à des nanofils inclinés ou croissance plus désordonnée.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) fournissent des informations essentielles sur l'alignement, la longueur et le diamètre des NFs.

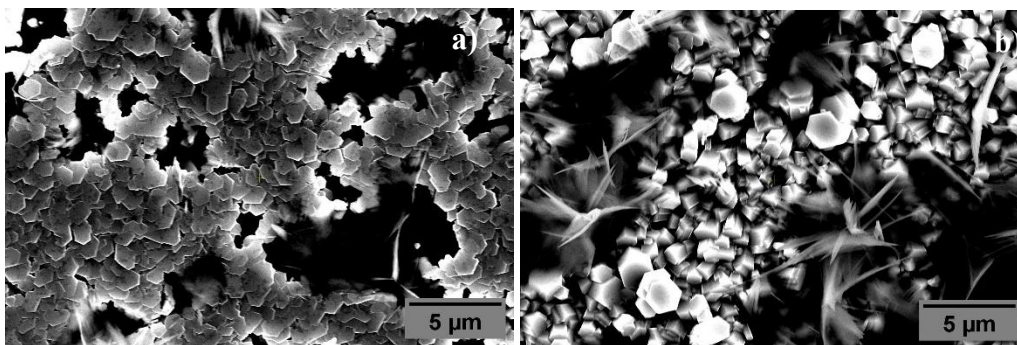


Figure 78 : Images MEB des NFs ZnO:Y synthétisés pendant 14h sur des couches de germination de :
a) ZnO non dopé et b) ZnO:Y.

Les NFs ZnO:Y synthétisés sur une couche de germination de ZnO non dopé (Figure 78a) sont moins beaux, de forme hexagonales mais de diamètre beaucoup plus large (comparé au NFs non dopés), variant de ~ 100 nm jusqu'à $1\text{ }\mu\text{m}$. Leur longueur atteint $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$, soit une croissance axiale supérieure à celle des NFs non dopés. Malgré cette augmentation de la longueur, ils restent globalement bien alignés perpendiculairement au substrat (orientation verticale conservée).

Les NFs ZnO:Y synthétisés sur la couche de germination dopée (Figure 78b) sont aussi hexagonaux mais ils ne sont plus tous verticaux : certaines étant inclinées voire couchées, et d'autres fusionnées entre elles. Le diamètre des entités varie de ~ 100 nm à plus de $2\text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur suggère qu'au lieu de nanofils bien définis, la croissance a produit localement des microcristaux plus massifs (jusqu'à $2\text{ }\mu\text{m}$) possiblement issus de la coalescence de plusieurs nanofils. En somme, la présence d'Yttrium dans la couche de germination a perturbé la croissance unidirectionnelle : on obtient un mélange de micro/nanofils orientés aléatoirement.

Ces observations suggèrent deux effets principaux du dopage à l'Yttrium sur la morphologie : (1) une augmentation du diamètre et de la longueur des nanofils dopés, et (2) une dégradation de l'alignement vertical quand le dopage est trop important ou présent dès la germination. Pour le premier effet, l'addition d'ions Y^{3+} dans le milieu de croissance hydrothermale peut provoquer la variation de diamètre et de la longueur des NFs lors d'une synthèse hydrothermale [205]. Cette variation peut être attribuée à la cinétique de croissance qui est sensible à des paramètres tels que la température, la pression et les concentrations précurseurs ; à la nucléation hétérogène ou aussi à la présence d'impuretés, de défauts ou d'espèces difficilement contrôlables, ce qui engendre des variations morphologiques [205]. Des études ont rapporté que l'augmentation de la concentration de dopants trivalents dans ZnO conduit souvent à une croissance plus rapide en taille latérale. Par exemple, des nanoparticules de ZnO dopées Yttrium (0 à 10% at.) synthétisées par voie hydrothermale ont montré une augmentation de taille de ~ 100 nm à ~ 400 nm lorsque la teneur en Yttrium passe de 0 à 7% [203].

Pour le second effet, la perte d'orientations des NFs dopés peut être attribué à la qualité de la couche de germination comme montrer pour les analyses DRX où cette couche est orientée selon le plan (101) et qu'aucun pic significatif associé au plan (002) n'est observé pour cette même couche. Elle ne présente pas de texturation préférentielle le long de l'axe c, contrairement à la couche de germination non dopé classiquement orientée (002).

Pour déterminer la composition élémentaire des NFs ZnO:Y et pour déterminer la quantité d'Yttrium incorporer, une analyse par spectroscopie EDS a été effectuée (Tableau 13).

Tableau 13 : *Composition élémentaire des NFs ZnO:Y.*

Elément	% Atomique	Erreur % Atomique	% Poids	Erreur % Poids
C	9.6	0.2	3.3	0.1
O	50.2	0.2	22.9	0.1
Cl	2.4	0.0	2.4	0.0
Zn	36.7	0.1	68.3	0.2
Y	1.3	0.0	3.2	0.1

L'EDS a détecté la présence d'Yttrium avec une concentration atomique d'environ 1,3% at. en Yttrium. Ce résultat est inférieur à la concentration visée de 7% at. en Yttrium. Cela signifie que seule une fraction du dopant a effectivement été incorporée dans les nanofils de ZnO. Cet écart peut s'expliquer par une limite de solubilité de l'Yttrium dans le ZnO.

La littérature suggère que le ZnO ne peut incorporer qu'une certaine quantité de dopants étrangers dans son réseau wurtzite sans formation de phases secondaires. Par exemple, Cheng *et al.* [192] ont pu doper des films ZnO jusqu'à ~3,5% at. en Yttrium. Au début, les films conservent une forte orientation selon l'axe *c*, c'est-à-dire sur le plan (002) pour de faibles concentrations en Yttrium ($\approx 1,6$ at%). En revanche, à des teneurs plus élevées en Yttrium ($> 1,6$ at%), ils deviennent plus aléatoirement orientés. Donc il est probable qu'une partie du dopant n'ait simplement pas été utilisée par la croissance des nanofils (d'où la différence entre 7% visé vs 1,3% effectif). Des mesures dans d'autres études confirment ce phénomène : par exemple, Commandeur *et al.* [206] ont rapporté qu'une addition de 1% molaire d'Yttrium lors de la croissance de nanorods ZnO se traduisait par seulement ~0,10% at. en Yttrium effectivement incorporé.

En résumé, l'EDS confirme la présence de l'Yttrium dans les nanofils, mais à un niveau inférieur à l'objectif initial. Ceci est cohérent avec une incorporation partielle limitée par la solubilité de l'Yttrium dans ZnO. Cette incorporation dopante, bien que modeste en pourcentage, est suffisante pour étudier les propriétés électriques et piézoélectriques des nanofils, comme on le voit ci-dessous. L'utilisation de STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et de EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) constitue une approche de pointe pour localiser avec précision les atomes de dopant dans des nanostructures.

Les courbes I-V mesurées sur les NFs ZnO:Y synthétisés sur des couches de germination dopé et non dopé sont investiguées ci-dessous.

Les propriétés électriques et piézoélectriques des NFs ZnO:Y synthétisés pendant 14 h, caractérisées respectivement par CAFM et PFM, ont été étudiées selon la même méthodologie que celles des NFs de ZnO non dopé.

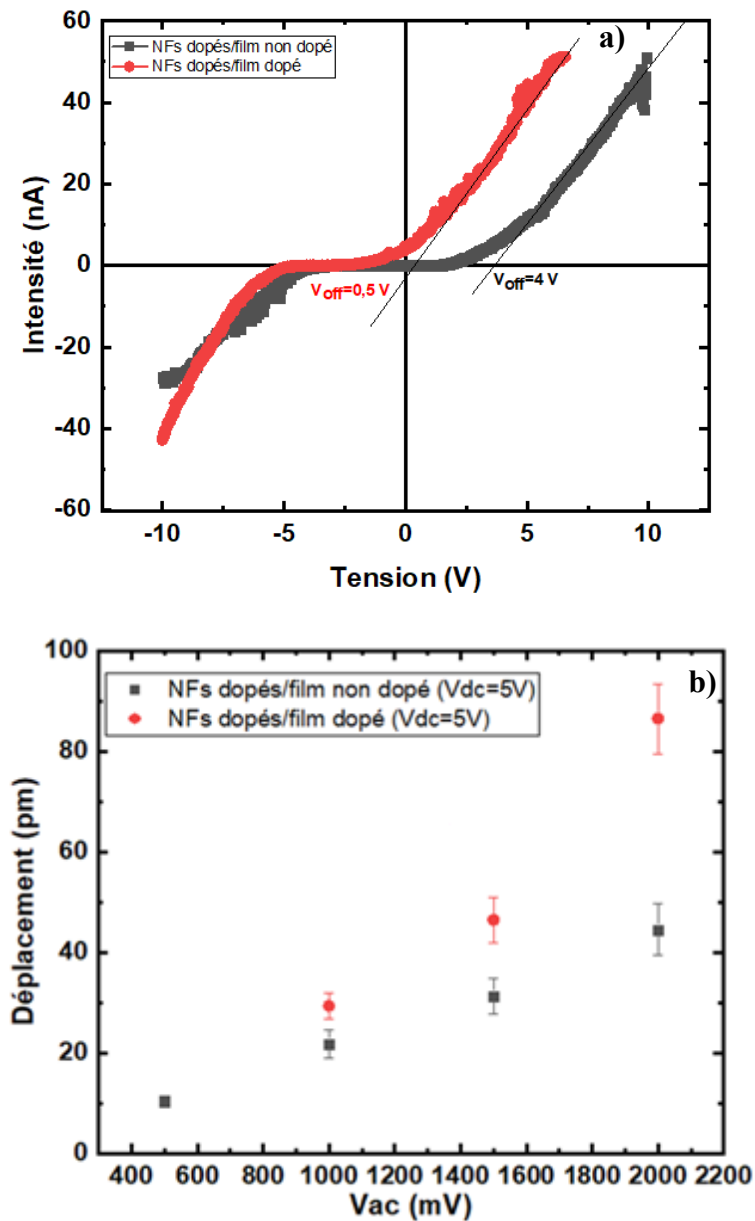


Figure 79 : a) Caractéristiques I-V obtenues par C-AFM, b) Mesure PFM de coefficient piézoélectrique effectif apparent $d_{33,eff}$, des NFs de ZnO:Y synthétisés sur des couches de germination de ZnO non dopé et de ZnO:Y.

Les courbes I-V (Figure 79a) montrent un comportement de diode Schottky, c'est-à-dire courant faible aux basses tensions et augmentation non linéaire au-delà d'un certain seuil, avec une asymétrie entre polarisation directe et inverse. Ce comportement était observé aussi pour les NFs non dopés.

Avec le dopage à l'Yttrium, on observe un changement : le courant de fuite grimpe à $\sim 60 \text{ nA}$ pour une tension appliquée de 10 V (soit le double des NFs non dopés) pour les nanofils dopés, et la tension de seuil diminue. Pour les NFs ZnO:Y sur film ZnO pur, le seuil est d'environ 4 V (soit $\sim 1 \text{ V}$ de moins que le non-dopé). Pour les NFs ZnO:Y sur film dopé, le « seuil » n'est que $\sim 0,5 \text{ V}$, pratiquement, la courbe montre du courant de très basses tensions, signe d'une jonction Schottky très peu bloquante, proche d'un contact ohmique pour la polarisation directe.

Ces résultats s'expliquent principalement par l'augmentation de la densité de porteurs libres (électrons) due au dopage n-type à l'Yttrium. En remplaçant des Zn^{2+} par des Y^{3+} , chaque atome dopant apporte un électron en excès. L'Yttrium agit donc comme un dopant donneur peu dans le ZnO [206]. Commandeur *et al.* [206] ont montré qu'à 0,15% en Yttrium seulement, la densité de porteurs dopants augmentait de 80% et la conductivité électrique ainsi que la mobilité électronique étaient multipliées par $\sim 1000\times$. En conséquence, la résistivité des nanofils diminue et la barrière de Schottky à l'interface métal-semi-conducteur devient plus mince et plus facile à traverser.

Le coefficient $d_{33,\text{eff}}$ mesuré (en pm/V) reflète l'amplitude de la déformation piézoélectrique effective dans la direction de polarisation principale (ici l'axe du nanofil) par volt appliqué.

Pour les NFs dopés synthétisés sur une couche de germination non dopée, le $d_{33,\text{eff}}$ est de l'ordre de 22,39 pm/V (Figure 79b) pour des NFs de longueurs d'environ 2 μm . Ce chiffre se situe légèrement au-dessus de la valeur des NFs non dopés ($\sim 30,8$ pm/V pour 1,4 μm de longueur, mais dans le même ordre de grandeur. Autrement dit, le dopage à l'Yttrium (1,3% at.) n'a pas induit ici d'augmentation spectaculaire de la réponse piézoélectrique par rapport au ZnO pur, elle reste entre 20 et 30 pm/V. On pourrait même dire que l'effet est modeste.

Pour les NFs dopés synthétisés sur la couche de germination dopée, le $d_{33,\text{eff}}$ est d'environ 57,16 pm/V. Ici en revanche, le coefficient piézoélectrique effectif est environ deux fois plus élevé que la valeur maximale des NFs non dopée. C'est un résultat remarquable, suggérant que ces nanofils dopés présentent des propriétés piézoélectriques améliorées grâce à l'Yttrium.

Cette augmentation du coefficient piézoélectrique avec le dopage à l'Yttrium a été observée dans la littérature. Cheng *et al.* [192] ont rapporté qu'un film mince de ZnO dopé à 1,6% at. en Yttrium présentait un $d_{33} \approx 49,6$ pm/V, à comparer à seulement $\sim 12,4$ pm/V pour le film ZnO pur. Cela représente une amélioration par un facteur ~ 4 du coefficient piézoélectrique, grâce au dopage à l'Yttrium.

L'augmentation du d_{33} dans le ZnO dopé à l'Yttrium provient essentiellement de l'occupation de sites désaxés par les dopants, ce qui induit la formation de dipôles électriques permanents et une polarisation spontanée et donc formation d'un comportement ferroélectrique absent dans le ZnO non dopé [192]. L'interprétation donnée par Sinha *et al.* [71] est que l'Yttrium augmente la polarité et la flexibilité des liaisons le long de l'axe c polaire sous champ électrique appliqué. D'autres travaux confirment l'énorme potentiel des dopages trivalents pour booster la piézoélectricité du ZnO. Sinha *et al.* [191] ont synthétisé des nano-feuilles (nanosheets) de ZnO dopé à l'Yttrium qui ont présenté un coefficient $d_{33,\text{eff}}$ géant, de l'ordre de 420 pm/V. Par ailleurs, Batra *et al.* ont démontré sur des nanofils de ZnO dopés Nd un $d_{33} \sim 512$ pm/V, un record, et une augmentation de $15,5\times$ de la tension de sortie d'un nano-générateur par rapport à ZnO pur [71].

En synthèse, le dopage à l'Yttrium peut grandement amplifier la réponse piézoélectrique des NFs ZnO. Ceci est en accord avec les publications qui rapportent des gains de $2\times$ à $10\times$ du coefficient piézoélectrique. De plus, le dopage permet la création d'un comportement ferroélectrique qui améliore la piézoélectricité.

5. Conclusion

Les échantillons étudiés ont été préparés selon deux approches complémentaires : d'une part, des couches de germination ZnO:Y(~ 235 nm) déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron à partir de cibles dopées à 7 at.% en Yttrium, et d'autre part, des nanofils ZnO:Y

synthétisés par voie hydrothermale pendant 14 h à partir d'une solution contenant les précurseurs Zn^{2+} et Y^{3+} , visant également une concentration nominale de 7 at.% en Yttrium.

Les résultats montrent que le dopage à l'Yttrium modifie les propriétés structurales, morphologiques, électriques et piézoélectriques du ZnO. Dans la couche de germination, l'introduction de Y^{3+} induit un changement de texturation cristalline (du plan (002) vers (101)), une augmentation modérée de la taille des grains et une incorporation effective de l'Yttrium limitée à ~5 at.%, reflet des contraintes de solubilité et du rendement de pulvérisation. Cette modification structurale s'accompagne d'un courant de fuite accru et d'une amélioration du coefficient $d_{33,\text{eff}}$, qui passe de 5,8 pm/V pour le ZnO pur à 8,5 pm/V pour la couche dopée.

Pour les nanofils, le dopage conduit à une cristallinité affinée et à des dimensions plus importantes lorsque la couche de germination est non dopée, tandis qu'une germination dopée perturbe l'alignement vertical et favorise la croissance de microstructures désordonnées. L'EDS révèle une incorporation réelle faible (~1,3 at.% Y), mais suffisante pour modifier les propriétés électriques et piézoélectriques. Les mesures I–V indiquent une augmentation notable du courant de fuite et une réduction du seuil de conduction, cohérentes avec le dopage donneur. Sur le plan piézoélectrique, les NFs dopés atteignent une réponse élevée (~57 pm/V), soit un gain significatif par rapport aux nanofils non dopés.

En résumé, l'Yttrium s'avère un dopant efficace pour renforcer la piézoélectricité du ZnO, bien que son incorporation affecte simultanément la conduction électronique et la qualité cristalline. Le contrôle de la germination, du niveau de dopage et des conditions de croissance apparaît ainsi essentiel pour optimiser les performances des structures ZnO:Y destinées aux applications de nano-génération d'énergie et de capteurs piézoélectriques.

Conclusion générale et perspectives

La présente thèse a porté sur l'élaboration, l'optimisation et l'analyse de structures piézoélectriques à base d'oxyde de zinc (ZnO), sous forme de couches minces et de réseaux de nanofils, en vue de leur intégration dans des dispositifs de conversion et de récupération d'énergie mécanique. L'ensemble du travail s'est appuyé sur une chaîne expérimentale complète – pulvérisation cathodique RF magnétron, synthèse hydrothermale à basse température, et un panel de techniques de caractérisation structurales, morphologiques, électriques et piézoélectriques (DRX, MEB/EDS, AFM, C-AFM, PFM) – permettant de relier finement les conditions d'élaboration aux propriétés fonctionnelles finales.

Dans un premier temps, les couches de germination de ZnO obtenues par pulvérisation cathodique RF magnétron ont été systématiquement étudiées afin de dégager un jeu de paramètres procédé-géométrie optimisé. La variation du rapport gazeux Ar/O₂ a mis en évidence une composition atmosphérique optimale autour de 80:20 %, pour laquelle la stoechiométrie est mieux contrôlée, la texturation (002) est renforcée (FWHM minimale) et la distribution des grains est plus homogène. Parallèlement, l'étude de l'épaisseur a montré qu'une valeur critique voisine de 240 nm constitue un compromis optimal : en-deçà (80 nm), la cristallinité et la réponse piézoélectrique restent limitées, tandis qu'au-delà (450 nm), l'augmentation des contraintes et défauts se traduit par un léger rebond de la FWHM et une rugosité accrue, typique d'un régime de croissance de type Zone 1. Sur le plan électrique, ces couches présentent un comportement ohmique en configuration locale pointe/ZnO, mais un comportement Schottky bien marqué en configuration métal/ZnO (Pt/semiconducteur).

Enfin, les mesures PFM ont conduit à un coefficient piézoélectrique effectif $d_{33,\text{eff}}$ de l'ordre de 5,5–5,8 pm/V pour 240 nm, après correction des contributions électrostatiques, en bon accord avec les mesures macroscopiques. Ces résultats établissent que le couple (80:20) % Ar:O₂ – 240 nm d'épaisseur constitue une base robuste pour la croissance contrôlée de nanofils verticalement alignés.

Dans un second temps, l'architecture de réseaux de nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale sur ces couches de germination optimisées a été étudiée en détail. Le croisement des analyses DRX et MEB a permis de montrer l'influence conjointe du temps de synthèse et de l'épaisseur de la couche de germination sur la cristallinité, la texturation (002), l'alignement vertical, la densité et la morphologie (facettes hexagonales, diamètre, longueur) des NFs. Il a été démontré qu'une durée de synthèse de 14 h sur une couche de ZnO de 240 nm conduit à des réseaux de nanofils présentant une texturation (002) marquée, une FWHM minimale, des facettes bien développées et une densité modérée, conditions particulièrement favorables à une réponse piézoélectrique renforcée et à la réduction du clamping mécanique. Les mesures C-AFM ont mis en évidence un comportement Schottky à l'interface pointe/nanofil, assurant une conduction suffisante pour l'accumulation de charges sous contrainte mécanique sans court-circuiter la réponse piézoélectrique. Les mesures PFM ont montré que le coefficient $d_{33,\text{eff}}$ augmente avec la longueur des nanofils pour atteindre des valeurs supérieures à celles du ZnO massif, avant de se stabiliser autour de ~18 pm/V pour des longueurs ≤ 800 nm. Cette évolution résulte de la combinaison d'un rapport d'aspect élevé, d'une amélioration de la qualité cristallographique et de la présence de barrières Schottky limitant l'écrantage électrostatique. Ces réseaux de NFs de grande longueur, bien alignés et cristallisés, se positionnent ainsi comme des plateformes particulièrement intéressantes pour des capteurs et nano-générateurs piézoélectriques.

Enfin, la dernière partie du travail a été consacrée au dopage du ZnO par l'Yttrium, étudié à la fois au niveau des couches de germination et des nanofils. Les couches de germination ZnO:Y (~235 nm) élaborées à partir de cibles dopées à 7 at.% en Yttrium présentent un changement de texturation dominant, passant du plan (002) vers le plan (101), une augmentation modérée de la taille des grains et une incorporation effective en Yttrium limitée à ~5 at.%, reflet des contraintes de solubilité et des rendements de pulvérisation différenciés entre Zn et Yttrium. Sur le plan électrique, ce dopage induit une augmentation du courant de fuite et une modification de la barrière Schottky, tandis que sur le plan piézoélectrique, le $d_{33,eff}$ passe de 5,8 pm/V (ZnO pur) à 8,5 pm/V pour la couche dopée, attestant d'un renforcement de la réponse électromécanique malgré une cristallographie moins favorable. Pour les nanofils, le dopage conduit à une incorporation réelle plus faible (~1,3 at.% Y) mais suffisante pour modifier sensiblement les propriétés électriques et piézoélectriques. Lorsque les NFs sont élaborés sur une couche de germination non dopée à partir d'une solution contenant Zn^{2+} et Y^{3+} , on observe une cristallinité affinée et des dimensions accrues, tandis que l'utilisation d'une couche de germination dopée perturbe l'alignement vertical et favorise la croissance de microstructures désordonnées. Les caractéristiques I–V indiquent une augmentation notable du courant de fuite et une réduction du seuil de conduction, cohérentes avec un dopage donneur. Sur le plan piézoélectrique, les nanofils dopés atteignent une réponse particulièrement élevée (~57 pm/V), soit un gain significatif par rapport aux NFs non dopés.

Le dopage du ZnO constitue une voie particulièrement prometteuse pour améliorer ses propriétés piézoélectriques. L'introduction contrôlée d'un tel dopants peut se traduire par une augmentation du coefficient piézoélectrique d_{33} . Cette approche permet ainsi d'optimiser les performances du ZnO tout en conservant les avantages de ce matériau semi-conducteur (non-toxicité, compatibilité avec les procédés bas coût, intégrabilité sur substrats variés).

Le tableau suivant présente une comparaison des valeurs de d_{33} rapportées dans la littérature pour différents dopants, afin d'illustrer l'impact significatif du dopage sur la réponse piézoélectrique du ZnO.

Tableau 14 : Valeurs de d_{33} pour les NFs de ZnO dopé [71].

ZnO	Dopant	d_{33} (pm/V)
Nanofils	Eu ³⁺	43.38
	Gd ³⁺	45.49
	La ³⁺	100.30
	Ce ³⁺	30
	Nd	512
	Ba ²⁺	41.28

Ainsi, le choix de dopant et la maîtrise des paramètres d'élaboration des couches de germination (atmosphère Ar/O₂, épaisseur, microstructure) constituent un levier central pour contrôler la texturation cristalline, la réponse piézoélectrique locale et, in fine, la croissance hydrothermale des nanofils de ZnO verticalement alignés. Les réseaux de nanofils ainsi optimisés présentent des caractéristiques structurales et fonctionnelles compatibles avec des applications de récupération d'énergie : cristallinité élevée, texturation (002) marquée, barrières Schottky adaptées et coefficients $d_{33,eff}$ supérieurs à ceux du ZnO massif. Enfin, le dopage par l'Yttrium apparaît comme une voie efficace pour renforcer significativement la réponse piézoélectrique, au niveau des films comme des nanofils, à condition de maîtriser l'incorporation réelle et les conditions de croissance.

Ainsi, cette thèse a permis de construire une compréhension de la chaîne complète « procédé – microstructure – propriétés – fonction », depuis la couche de germination jusqu'aux nanofils. Elle fournit un socle expérimental et méthodologique solide pour la conception future de dispositifs de conversion piézoélectrique à base de ZnO, qui assure le respect des contraintes environnementales (matériaux sans plomb).

Perspectives

Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis de développer des nanostructures de ZnO efficaces pour la conversion piézoélectrique, ouvrant la voie à de nombreuses améliorations et études complémentaires. Une première perspective consiste à approfondir le volet du dopage du ZnO, comme un levier prometteur pour amplifier les performances. Il serait judicieux de réaliser une étude systématique de dopage en variant la concentration d'Yttrium (ou d'autres dopants) insérée dans le réseau de ZnO. L'objectif serait d'identifier une teneur optimale en dopant maximisant le coefficient piézoélectrique des films et nanofils. Par exemple, un dopage graduel de 0 à 7 at.% en Yttrium pourrait être exploré, avec une caractérisation de son effet sur la structure cristalline (paramètres de maille, défauts introduits) et sur la polarisation spontanée du ZnO. Ce qui permettrait de vérifier expérimentalement les limites au-delà desquelles le dopage dégrade la qualité cristalline ou introduit des phases secondaires indésirables.

Une autre perspective importante réside dans l'étude du caractère ferroélectrique potentiel des nanostructures de ZnO dopé. Si le ZnO pur n'est pas ferroélectrique, certains dopages pourraient induire une polarisation commutable. Il serait donc intéressant de préparer des films minces et des NFs dopés et de rechercher la présence d'une hystérésis de polarisation. La mise en évidence d'une boucle d'hystérésis (même mince) confirmerait l'apparition d'une ferroélectricité dans ces ZnO dopés.

Par ailleurs, une perspective particulièrement prometteuse consisterait à étendre ces dépôts à des substrats souples. Cette approche permettrait d'évaluer la compatibilité des procédés d'élaboration avec des supports mécaniquement déformables et d'étudier l'influence des contraintes mécaniques (flexion, étirement) sur les propriétés piézoélectriques des films et nanofils de ZnO. Elle ouvrirait ainsi la voie au développement de dispositifs piézoélectriques flexibles.

Enfin, afin de relier les performances à l'échelle nanométrique et l'efficacité à l'échelle du dispositif, il apparaît nécessaire de mener une étude macroscopique complète des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des nanofils, tant purs que dopés. La comparaison de ces mesures macroscopiques avec les analyses locales (PFM, microscopie électronique) réalisées dans ce travail permettrait d'établir une corrélation quantitative entre la nanostructure du ZnO et ses performances à l'échelle du dispositif. Ce passage à l'échelle est essentiel pour valider les concepts étudiés et guider la conception de futurs nano-générateurs piézoélectriques à base de ZnO, plus efficaces et intégrables à des systèmes réels.

En synthèse, les perspectives évoquées : dopage optimisé, exploration de la ferroélectricité, intégration sur substrats flexibles et évaluation multi-échelles constituent autant d'axes de recherche pour prolonger ce travail et accélérer le développement de dispositifs innovants et performants dédiés à la récupération d'énergie.

Annexe

vibromètre laser

Mesure du d_{33}

Le coefficient d_{33} est un coefficient piézoélectrique qui caractérise la capacité d'un matériau à se déformer selon l'axe z sous l'effet d'une polarisation induite, ou à générer une polarisation lorsqu'une contrainte appliquée le long de cet axe z est exercée.

Ainsi, l'objectif est d'appliquer une tension continue (DC) à l'échantillon entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure. Cette tension provoque une flexion locale de l'échantillon au niveau de l'électrode supérieure, et l'on cherche à mesurer le déplacement résultant de cette déformation.

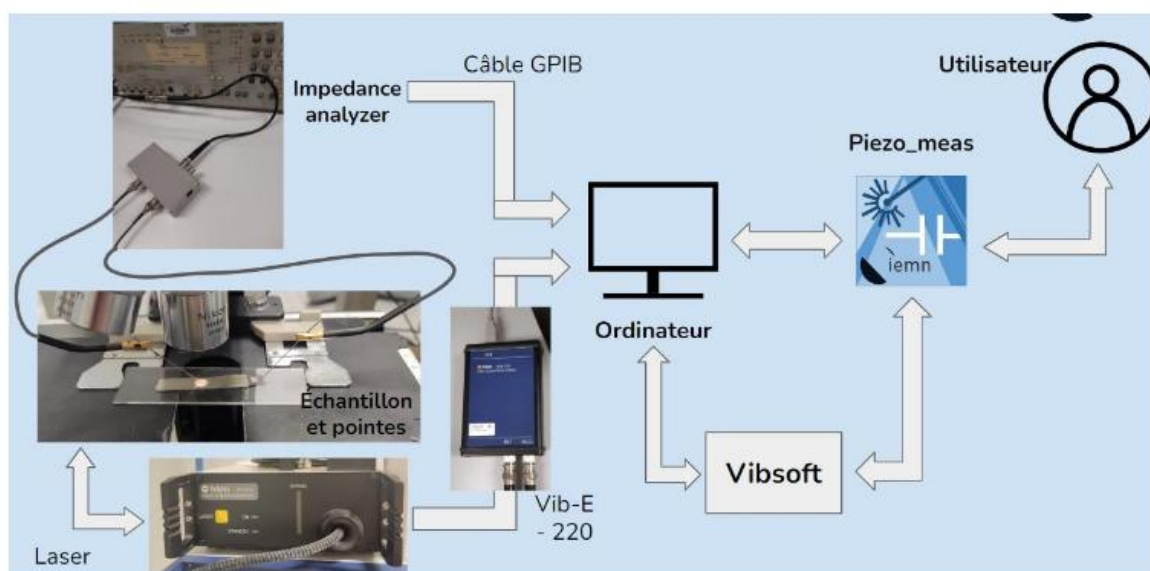


Figure A.1 : *Vibromètre laser.*

Dans ce dispositif (Figure A.1), l'analyseur d'impédance est utilisé pour appliquer une tension alternative à l'échantillon, tandis que l'interféromètre Polytec OFV512 envoie un faisceau laser sur la surface et détecte la différence entre le signal réfléchi par le matériau et le signal de référence. Le contrôleur du vibromètre OFV-5000 mesure ensuite la vitesse de la vibration de l'échantillon en comparant ces deux signaux ; la vitesse est exprimée en mm/s/V. La tension AC fait osciller l'échantillon autour du déplacement induit par la tension DC, et selon l'amplitude de ce déplacement, la vitesse mesurée varie. Finalement, un module d'acquisition de données associé au logiciel VibSoft 20 permet d'intégrer le signal de vitesse et d'en déduire le déplacement.

Enfin, après une mesure réalisée sur un tel échantillon, ce protocole permet d'obtenir les courbes de déplacement.

Références bibliographiques

- [1] Service des données et études statistiques, «Chiffres clés de l'énergie édition 2025,» 2025. [En ligne]. Available: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie/fr/11-international>.
- [2] Climat.be, «Changements climatiques- Causes,» 2019- 2025. [En ligne]. Available: <https://climat.be/changements-climatiques/causes/gaz-a-effet-de-serre>.
- [3] F. renouvelables, «Comment les énergies renouvelables contribuent-elles à la réduction de la dépendance aux combustibles fossiles ?,» 2025. [En ligne]. Available: <https://www.france-renouvelables.fr/guide-energies-renouvelables/energies-renouvelables-comment-reduisent-dependance-fossile/>.
- [4] é. e. Opale, «Énergies renouvelables : quels impacts positifs sur l'environnement ?,» [En ligne]. Available: <https://www.opale-energies.fr/actualites/energies-renouvelables-quels-impacts-positifs-sur-lenvironnement/>.
- [5] S. Wang, L. Wen, X. Gong, J. Liang, X. Hou et F. Hou, «Piezoelectric-Based Energy Conversion and Storage Materials,» *Batteries*, vol. 9, n° %17, p. 17, 10 July 2023.
- [6] X. Wang, «Piezoelectric nanogenerators—Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale,» *Nano Energy*, vol. 1, n° %11, p. 12, January 2012.
- [7] J. Golabek et M. Strankowski, «A Review of Recent Advances in Human-Motion Energy Harvesting Nanogenerators, Self-Powering Smart Sensors and Self-Charging Electronics,» *Sensors*, vol. 24, n° %14, p. 47, 6 February 2024.
- [8] W. Liu et X. Ren, «Large Piezoelectric effect in Pb-Free Ceramics,» vol. 103, p. 4, 18 December 2009.
- [9] C. Jin, J. Zhou, Z. Wu et J. X. J. Zhang, «Doped Zinc Oxide-Based Piezoelectric Devices for Energy Harvesting and Sensing,» vol. 6, n° %19, p. 32, 12 March 2025.
- [10] R. F. Mould, «Pierre Curie, 1859–1906,» *Current Oncology*, vol. 14, n° %12, p. 9, 2007.
- [11] G. LIPPMANN, «Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques,» *EDP Sciences*, p. 14, 1881.
- [12] F. Giraud, Modélisation Causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive, Lille: Université des sciences et technologies de Lille, 2002.
- [13] M. BULLO, Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive, Lausanne: Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2005.
- [14] M. A. Ainslie, Principles of Sonar Performance Modelling, UK: Springer, 2010.
- [15] Wikipedia, «Piézoélectricité,» 03 11 2005. [En ligne]. Available: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Pi%C3%A9zo%C3%A9lectricit%C3%A9>.

- [16] A. Hamieh, Synthèse et micro-structuration des films piézoélectriques sans plomb pour la réalisation de composites céramique/polymère., Valenciennes: Université Polytechnique Haut de France, 2021.
- [17] X. ZHANG, Characterization and structuration of piezoelectric ZnO-based composites: Toward medical applications, Lyon: Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2022.
- [18] A. Dolay, «Développement et caractérisations de fibres piézoélectriques à ame métallique pour applications aéronautiques,» Valenciennes, 2013.
- [19] K. Lefki et G. J. M. Dormans, «Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films,» vol. 76, p. 5, 1994.
- [20] C. Justeau, Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques, Tours: Université de Tours, 2020.
- [21] G. Sebald, Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique : croissance, modélisation et caractérisation, Lyon: INSA Lyon, 2004.
- [22] M. Wang, B. Wang, F. Huang et Z. Lin, «Enabling PIEZOpotential in PIEZOelectric Semiconductors for Enhanced Catalytic Activities,» vol. 58, n° 123, p. 11, March 2019.
- [23] Z. Angelika, G. Arkadiusz et S. Paweł, «Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices,» *Polymers*, vol. 12, n° 12754, p. 19, 2020.
- [24] N. Suzuki, M. Osada, M. Billah, Y. Bando, Y. Yamauchi et S. A. Hossain, «Chemical Synthesis of Porous Barium Titanate Thin Film and Thermal Stabilization of Ferroelectric Phase by Porosity-Induced Strain,» *PubMed*, vol. 133, n° 157441, p. 7, 2018.
- [25] S. Gao, «Functional-Material-Based Touch Interfaces for Multidimensional Sensing for Interactive Displays: A Review,» *Semiconductor science and information Devices*, vol. 01, p. 14, 2019.
- [26] D. PAN, «Lead Zirconate Titanate (PZT) piezoelectric ceramics: applications and prospects in human motion monitoring,» *Ceramics Silikaty*, vol. 68, n° 1444, p. 15, 2024.
- [27] P. K. Panda, B. Sahoo et T. S. Thejas, «High strain lead-free piezo ceramics for sensor and actuator applications: A review,» *Sensors International*, vol. 4, n° 11000226, p. 11, 2023.
- [28] S. Jiansirisomboon, K. Songsir, A. Watcharapasorn et T. Tunkasiri, «Mechanical properties and crack growth behavior in poled ferroelectric PMN–PZT ceramics,» *Current Applied Physics*, vol. 6, p. 4, 2006.
- [29] P. K. Panda, «Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials,» *Journal of materials science*, vol. 44, n° 15049, p. 14, 2009.
- [30] A. Matic, Résonateurs à domaines ferroélectriques périodiques sur coupes obliques de niobate de lithium pour les applications de filtrage radiofréquences, Bourgogne: Université de Franche-Comté, 2021.
- [31] Britannica, Editors of encyclopaedia, «Polymer,» Britannica, 01 12 2025. [En ligne]. Available: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>.

- [32] H. Kawai, «The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride),» *Journal of applied physics*, vol. 8, n° %1975, p. 3, 1969.
- [33] H. Lee, R. Cooper, K. Wang et H. Liang, «Nano-Scale Characterization of a Piezoelectric Polymer (Polyvinylidene Difluoride, PVDF),» *Sensors*, vol. 8, n° %111, p. 10, 2008.
- [34] Z. Wang, X. Pan, Y. He, Y. Hu, H. Gu et Y. Wang, «Piezoelectric Nanowires in Energy Harvesting Applications,» *Advances in materials science and engineering*, vol. 2015, n° %1165631, p. 22, 2015.
- [35] K. O. Iwuozor, T. A. Jimoh, H. T. Ojo, E. C. Emenike, J. Emeghai et A. G. Adeniyi, «Polymer-based piezoelectric materials: Structure, mechanism, applications, and future trends,» *Surfaces and interfaces*, vol. 70, n° %1106855, p. 20, 2025.
- [36] T. D. Usher, K. R. Cousins, R. Zhang et S. Ducharme, «The promise of piezoelectric polymers,» *Polymer International*, vol. 67, n° %15584, p. 9, 2018.
- [37] N. Papez, T. Pisarenko, E. Scasnovic, D. Sobola, S. Talu, R. Dallaev, K. Castkova et P. Sedlak, «A Brief Introduction and Current State of Polyvinylidene Fluoride as an Energy Harvester,» *Coatings*, vol. 12, n° %11429, p. 24, 2022.
- [38] L. M. Verma, A. Kumur, A. U. Bashir, U. Gangwar, P. P. Ingole et S. Sharma, «Phase controlled green synthesis of wurtzite (P63mc) ZnO nanoparticles: Interplay of green ligands with precursor anions, anisotropy and Photocatalysis,» *Nanoscale advances*, vol. 6, n° %1155, p. 15, 2023.
- [39] Z. L. Wang, «Progress in Piezotronics and Piezo-Phototronics,» *Advanced materials*, vol. 24, p. 15, 2012.
- [40] M. Liao, «Progress in semiconductor diamond photodetectors and MEMS sensors,» *Functional Diamond*, vol. 1, n° %11, p. 19, 2021.
- [41] C. Howells, «Piezoelectric energy harvesting,» *Energy conversion and management*, vol. 50, n° %17, p. 4, 2009.
- [42] E. Brusa, A. Carrera et C. Delprete, «A Review of Piezoelectric Energy Harvesting: Materials, Design, and Readout Circuits,» *Actuators*, vol. 12, n° %1457, p. 29, 2023.
- [43] G. Lee, D. Lee, J. Park, Y. Jang, M. Kim et J. Rho, «Piezoelectric energy harvesting using mechanical metamaterials and phononic crystals,» *Communications physics*, vol. 5, n° %194, p. 16, 2022.
- [44] Q. He et J. Briscoe, «Piezoelectric Energy Harvester Technologies: Synthesis, Mechanisms, and Multifunctional Applications,» *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 16, n° %123, p. 30, 2024.
- [45] N. Sezer et M. Koç, «A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting,» *Nano energy*, vol. 80, n° %1105567, p. 25, 2021.
- [46] H. Liu, R. Hua, Y. Lu, Y. Wang, E. Salman et J. Liang, «Boosting the efficiency of a footstep piezoelectric-stack energy harvester using the synchronized switch technology,» *Intelligent material systems and structures*, vol. 30, n° %16, p. 10, 2019.
- [47] M. He, S. Wang, X. Zhong et M. Guan, «Study of a Piezoelectric Energy Harvesting Floor Structure with Force Amplification Mechanism,» vol. 12, n° %118, p. 10, 10 September 2019.

- [48] Y.-H. Zhang, C.-H. Lee et X.-R. Zhang, «A novel piezoelectric power generator integrated with a compliant energy storage mechanism,» vol. 52, n° %145, p. 15, August 2019.
- [49] J. Y. Choa, K.-B. Kim, W. S. Hwang, C. H. Yang, J. H. Ahn, S. D. Hong, D. H. Jeon, G. J. Song, C. H. Ryu, S. B. Woo, J. Kim, T. H. Lee, J. Y. Choi, H. Cheong et T. H. Sung, «A multifunctional road-compatible piezoelectric energy harvester for autonomous driver-assist LED indicators with a self-monitoring system,» vol. 242, p. 8, 2019.
- [50] L. C. EUROPÉENNE, «Directive déléguée (UE) 2015/863 de la Commission du 31 mars 2015 modifiant l'annexe II de la directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne la liste des substances soumises à limitations,» Journal officiel de l'Union européenne, 31 03 2015. [En ligne]. Available: <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000030668263>.
- [51] W. L. Hughes et Z. L. Wang, «Controlled synthesis and manipulation of ZnO nanorings and nanobows,» *Applied physics letters*, vol. 86, n° %1043106, p. 4, 2005.
- [52] S.-L. Zhang, B.-H. Cho, D.-S. Lee, J.-O. Lim et J.-S. Huh, «ZnO Nanorods, Nanotubes and Nanorings: Controlled Synthesis and Structural Properties,» *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 12, n° %11521, p. 5, 2012.
- [53] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho et H. Morkoç, «A comprehensive review of ZnO materials and devices,» *Applied Physics Reviews*, vol. 98, n° %1041301, p. 104, 2005.
- [54] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Angers: Université d'Angers, 2007.
- [55] M. A. Borysiewicz, «ZnO as a Functional Material, a Review,» *Crystals*, vol. 9, n° %1505, p. 29, 2019.
- [56] P. Gaffuri, Nouveaux matériaux pour des LEDs blanches éco-efficaces: hétérostructures à base de nanofils de ZnO et luminophores d'aluminoborates sans terres rares, Grenoble: Université de Grenoble, 2021.
- [57] S.-Y. Chu, W. Water et J.-T. Liaw, «Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering,» *Journal of the European ceramic society*, vol. 23, p. 6, 2003.
- [58] X. Xu, J. C. S.P. Lau a, Z. Sun, B. Tay et J. Chai, «Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature,» *Materials science in semiconductor processing*, vol. 4, p. 4, 2001.
- [59] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu et S. Uthanna, «Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films,» *Optical material*, vol. 13, p. 9, 1999.
- [60] R. A. Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut et A. Foucaran, «Effect of the annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films,» *Thin solid films*, vol. 473, p. 5, 2005.

- [61] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White et H. Rathnayake, «Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth,» *Royal society of chemistry*, vol. 26, p. 11, 2019.
- [62] M. G. Volkova, V. Y. Storozhenko, V. V. Petrov et E. M. Bayan, «Characterization of nanocrystalline ZnO thin films prepared by new pyrolysis method,» *Journal of physics*, vol. 1, n° %11695, p. 6, 2020.
- [63] V. Srikant et D. R. Clarke, «On the Optical Band Gap of Zinc Oxide,» *Journal of applied physics*, vol. 83, p. 5, 1998.
- [64] Z. L. Wang, «Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,» *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 16, p. 31, 2004.
- [65] S. Pearton et F. Ren, «Advances in ZnO-based materials for light emitting diodes,» *Current Opinion in chemical engineering*, vol. 3, p. 4, 2014.
- [66] K. Bando, T. Sawabe, K. Asaka et Y. Masumoto, «Room-temperature excitonic lasing from ZnO single nanobelts,» *Journal of luminescence*, vol. 108, p. 4, 2004.
- [67] S. Fiedler, L. O. L. C. Lem, C. Ton-That, M. Schleuning, A. Hoffmann et M. R. Phillips, «Correlative Study of Enhanced Excitonic Emission in ZnO Coated with Al Nanoparticles using Electron and Laser Excitation,» *Scientific reports*, vol. 10, n° %12553, p. 9, 2020.
- [68] L. Serairi, Elaboration et conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO et de microfibres de PVDF-TrFE, Paris: Université Paris Est, 2017.
- [69] j. Chabane, L. Serairi, M. Iqbal, A. Djerdir, N. Fenineched et O. Elkedim, «Innovative method to estimate state of charge of the hydride hydrogen tank: application of fuel cell electric vehicles,» *International journal of modelling and simulation*, vol. 42, p. 14, 2021.
- [70] E. zehani, Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc, Versailles: Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2015.
- [71] N. Bhadwal, R. b. mrad et K. behdinan, «Review of Zinc Oxide Piezoelectric Nanogenerators: Piezoelectric Properties, Composite Structures and Power Output,» *Sensors*, vol. 23, p. 23, 2023.
- [72] V. Consonni et A. M. Lord, «Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices,» *Nano Energy*, vol. 83, p. 33, 2021.
- [73] Z. L. Wang, «Nanostructures of zinc oxide,» *Materials today*, vol. 7, p. 8, 2004.
- [74] A. Urade, «Major Synthesis Techniques of Nanowires,» 15 04 2022. [En ligne]. Available: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=6087>.
- [75] Q.X.Zhao, P. Klason et M. Willander, «Growth of ZnO nanostructures by vapor–liquid–solid method,» *Applied Physics A*, vol. 88, p. 4, 2007.
- [76] P. C. Georgiou, K. Kolokotronis et J. Simitzis, «Synthesis of ZnO Nanostructures by Hydrothermal Method,» *Journal of nano Research*, vol. 6, p. 12, 2009.

- [77] J. Belhadi, Contraintes, ferroélectricité et transitions de phases dans les films minces et superréseaux à base du ferroélectrique BaTiO₃ et du paraélectrique BaZrO₃, Amiens: Université Picardie Jules Verne, 2012.
- [78] R. W. J. A. H. S. F. Bent, «A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications,» *Materials today*, vol. 17, p. 11, 2014.
- [79] A. M. Morales et C. M. Lieber, «A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor Nanowires,» *PubMed*, vol. 279, n° 15348, p. 4, 1998.
- [80] B. Durand, Conception et réalisation d'une nouvelle génération de nano-capteurs de gaz à base de nanofils semi-conducteurs, Toulouse: Université de Toulouse, 2016.
- [81] B. Kiliç, L. Wang, O. Ozdemir, M. Lu et a. S. Tüzemen, «One-Dimensional (1D) ZnO Nanowires Dye Sensitized Solar Cell,» *PubMed*, vol. 13, n° 1333, p. 6, 2013.
- [82] D. Barpuzary, A. S. Patra, J. V. Vaghasiya, B. G. Solanki, S. S. Soni et M. Qureshi, «Highly Efficient One-Dimensional ZnO Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cell Using a Metal-Free, D- π -A-Type, Carbazole Derivative with More than 5% Power Conversion,» *ACS Publications*, vol. 15, p. 11, 2014.
- [83] T. Bai, Y. Xie, J. Hu, C. Zhang et J. Wang, «Novel one-dimensional ZnO nanorods synthesized through a two-step post-treatment for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, p. 4, 2015.
- [84] A. Kerasidou, A. Bardakas, M. Botzakaki, S. Georga, C. Krontiras, K. Mergia, V. Psycharis et C. Tsamis, «Growth of ZnO nanowires on seeding layers deposited by ALD: The influence of process parameters,» *Microelectronic engineering*, vol. 217, p. 7, 2019.
- [85] Q. Liang, F. Qiao, X. Cui et X. Hou, «Controlling the morphology of ZnO structures via low temperature hydrothermal method and their optoelectronic application,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 89, p. 7, 2019.
- [86] H. Ghayour, H. Rezaie, S. Mirdamadi et A. A. Nourbakhsh, «The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods,» *Vacuum*, vol. 86, p. 5, 2011.
- [87] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas et N. Katsakaris, «Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: the decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter,» *Journal of crystal growth*, vol. 311, p. 6, 2009.
- [88] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos et D. Y. Goswami, «Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires,» *Journal of nanomaterials*, vol. 2012, p. 13, 2012.
- [89] A. Hamdi, A. Hamieh, M. Alamri, K. Dogheche, M. S. Mohan, R. Desfeux, D. Remiens et E. Dogheche, «Morphological, structural, electrical and piezoelectric analysis of hydrothermally grown ZnO nanowires on various substrates,» *Surfaces and interfaces*, vol. 31, p. 12, 2022.
- [90] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO, Paris: Université Paris-Est, 2011.
- [91] T. S. Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, D. Alquier et G. Poulin-Vittrant, «Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures,» *Nanomaterials*, vol. 11, p. 10, 2021.

- [92] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo et S. Wu, «ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 139, p. 7, 2009.
- [93] L. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde et V. V. Deo, «Ultrasonically Prepared Nanocrystalline ZnO Thin Films for Highly Sensitive LPG Sensing,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 149, p. 7, 2010.
- [94] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M. Carotta, V. D. Natale et L. Zanotti, «Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 144, p. 7, 2010.
- [95] K. H. Zheng, Y. C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L. F. Sun, Z. X. Zhang, L. Song, H. F. Yang, C. Z. Gu et S. S. Xie, «Effectively enhanced oxygen sensitivity of individual ZnO tetrapod sensor by water preadsorption,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 4, 2008.
- [96] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis et G. Kiriakidis, «Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 96, p. 8, 2003.
- [97] N. Abdellaoui, «Rare earth luminescent thin film coupled with metallic nanostructure synthesized by PLD : study of the growth, the structure and the luminescence properties for down shifting application,» Clermont Ferrand, 2015.
- [98] G. Tang et P. F. Yan, «Recent progress of flexible perovskite solar cells,» *Nano today*, vol. 39, p. 25, 2020.
- [99] J. Abergel, Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème, Grenoble: Université de Grenoble, 2014.
- [100] M. A. Vergés et A. M. a. C. J. Serna, «Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions,» *J. CHEM. SOC*, vol. 86, p. 5, 1990.
- [101] V. Lionel, K. Karin, L. Sten-Eric et H. Anders, «Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO,» *Journal of physical chemistry B*, vol. 105, p. 3, 2001.
- [102] L. Vayssieres, «Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions,» *Advanced Materials*, vol. 15, p. 3, 2003.
- [103] H. J. Tan, Z. Zainal, Z. A. Talib, H. N. Lim, S. Shafie, S. T. Tan, K. B. Tan et N. N. Bahrudin, «Synthesis of high quality hydrothermally grown ZnO nanorods for photoelectrochemical cell electrode,» *Ceramics International*, vol. 47, p. 14, 2021.
- [104] S. Boubenia, Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo-semiconducteurs: modélisation, fabrication et caractérisation, Tours: Université de Tours, 2020.
- [105] J. E. Boercker, J. B. Schmidt et a. E. S. Aydi, «Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires,» *Crystal growth & design*, vol. 9, p. 7, 2009.
- [106] A. Ejsmont et J. Goscianska, «Hydrothermal Synthesis of ZnO Superstructures with Controlled Morphology via Temperature and pH Optimization,» *Materials*, vol. 16, p. 18, 2023.

- [107] L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborés par pulvérisation cathodique continu, Cote d'Opale: Université du Littoral cote d'Opale, 2012.
- [108] E. Dobročka, P. Novák, D. Búc, L. Harmatha et J. M. d, «X-ray diffraction analysis of residual stresses in textured ZnO thin films,» *Applied surface science*, vol. 395, p. 8, 2017.
- [109] B. Ebin, E. Arig, B. Özkal et S. Gürmen, «Production and characterization of ZnO nanoparticles and porous particles by ultrasonic spray pyrolysis using a zinc nitrate precursor,» *International journal of minerals, Metallurgy and materials*, vol. 19, n° %17, p. 6, 2012.
- [110] A. Debelle, Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques, Poitiers: Université de Poitiers, 2005.
- [111] M. Xu, L. Chen, Z. Yao, S. Ren, Y. Zhang, F. Huang, X. Ji, C. He, L. Zhou, J. Hu, S. He, K. Zhao et X. Ouyang, «Transient Radiation Imaging Based on a ZnO:Ga Single-Crystal Image converter,» *Scientific reports*, vol. 8, n° %14178, p. 7, 2018.
- [112] C. W. Na, H.-S. Woo et J.-H. Lee, «Design of highly sensitive volatile organic compound sensors by controlling NiO loading on ZnO nanowire networks,» *RSC Advances*, vol. 2, p. 4, 2011.
- [113] scientific thermofisher, «Quattro ESEM,» 2022. [En ligne]. Available: <http://thermofisher.com/quattro-esem>.
- [114] Digital Surf, «Digital Surf: logiciels d'imagerie et d'analyse des surfaces,» 14 11 1989. [En ligne]. Available: <https://www.digitalsurf.com/fr/>.
- [115] Wikipedia, «Atomic Force Microscopy,» Wikipedia, 28 09 2025. [En ligne]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy.
- [116] G. Binnig, C. F. Quate et C. Gerber, «Atomic Force Microscope,» *Physical Review Letters*, vol. 56, n° %19, p. 4, 1986.
- [117] H. Habibullah, «30 Years of Atomic Force Microscopy: Creep, Hysteresis, Cross-coupling, and Vibration Problems of Piezoelectric Tube Scanners,» *Physics today*, vol. 159, p. 11, 2020.
- [118] N. Zheng, J. He, J. Gao, Y. Huang, F. Besenbacher et M. Dong, «Adhesion force measured by atomic force microscopy for direct carbon fiber-epoxy interfacial characterization,» *Materials and design*, vol. 145, p. 8, 2018.
- [119] M. Radmacher, «Measuring the Elastic Properties of Living Cells by Atomic Force Microscope,» *Methods in Cell Biology*, vol. 68, p. 24, 2002.
- [120] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, Rube, S. Morita et O. Custance, «Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy,» *Letters*, vol. 446, p. 4, 2007.
- [121] J. Iturri et J. L. Toca-Herrera, «Characterization of Cell Scaffolds by Atomic Force Microscopy,» *Polymers*, vol. 9, n° %18, p. 17, 2017.
- [122] l. douillard, «Microscopie à force atomique,» [En ligne]. Available: <https://iramis.cea.fr/wp-content/uploads/2023/09/Microscopie-a-force-atmique.pdf>.

- [123] R. Garcia et A. S. Paulo, «Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy,» *Physical review B*, vol. 78, n° %17, p. 7, 1999.
- [124] Université du Maine, «Atomic Force Microscopy (AFM),» 2010. [En ligne]. Available: <https://perso.univ-lemans.fr/~bardeau/IMMM-PEC/afm/afmintroduction.html>.
- [125] K. Pürckhauer, A. J. Weymouth, K. Pfeffer, L. Kullmann, E. Mulvihill, M. P. Krahm, D. J. Müller et F. J. Giessibl, «Imaging in Biologically-Relevant Environments with AFM Using Stiff qPlus Sensors,» *Scientific reports*, vol. 8, n° %19330, p. 9, 2018.
- [126] Bruker, «Atomic-Force-Microscopy-for-Materials-E-Book-BRUKER.pdf».
- [127] Bruker, «Bruker AFM probes,» Bruker, 2025. [En ligne]. Available: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3950-scm-pit-v2.aspx?srsltid=AfmBOoqEX4zLzs44yH1MeZhStc5aFe6jIX9hAWYcrSL6sTVsIFHDD6Um>.
- [128] A. Sikora, K. Gajewski, D. Badura, B. Pruchnik, T. Piasecki, K. Raczkowski et T. Gotszalk, «Conductive Atomic Force Microscopy—Ultralow-Current Measurement Systems for Nanoscale Imaging of a Surface’s Electrical Properties,» *Sensors*, vol. 24, n° %117, p. 13, 2024.
- [129] M. P. Murrell, M. E. Welland, S. J. O’Shea, T. M. H. Wong et J. R. B. A. McKinnon, «Spatially resolved electrical measurements of SiOp gate oxides using atomic force microscopy,» *Applied Physics Letters*, vol. 62, p. 4, 1993.
- [130] Bruker, «Conductive AFM (C-AFM),» [En ligne]. Available: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/c-afm.html>.
- [131] Z. L. Wang et J. Song, «Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays,» *PubMed*, vol. 312, p. 5, 2006.
- [132] J. I. AG, «Technical note: Piezoresponse Force Microscopy,» [En ligne]. Available: <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/microscopes/bioafm/library-assets/piezoresponse-force-microscopy-pfm.html>.
- [133] S. V. Kalinin et A. Gruverman, *Scanning Probe Microscopy of Functional Materials*, New York: Springer, 2011.
- [134] P. Gerber, C. TERNON, D. Riassetto, V. Stambouli et M. Langlet, «Effects of ferroelectric switching on the piezoelectric small-signal response (d33) and electrostriction (M33) of lead zirconate titanate thin films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° %19, p. 5, 2004.
- [135] Bruker, «Characterizing Ferroelectric Materials with SS-PFM and DCUBE PFM,» [En ligne]. Available: <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/resource-library/an-156-characterizing-ferroelectric-materials-with-sspfm-and-dcube-pfm.html>.
- [136] O. Kwon, D. Seol, H. Qiao et Y. Kim, «Recent Progress in the Nanoscale Evaluation of Piezoelectric and ferroelectric properties via scanning probe microscopy,» *Advanced Science*, vol. 7, p. 15, 2020.
- [137] D. Seol, B. Kim et Y. Kim, «Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy,» *Current Applied Physics*, vol. 17, p. 14, 2017.

- [138] F. Johann, A. Hoffmann et E. Soerge, «Impact of electrostatic forces in contact-mode scanning force microscopy,» *Physical Review B*, vol. 81, p. 8, 2010.
- [139] L. N. Kantorovich, A. I. Livshits et M. Stoneham, «Electrostatic energy calculation for the interpretation of scanning probe microscopy experiments,» *IOP Science*, vol. 12, n° 16, p. 21, 2000.
- [140] S. Jesse, A. Kumar et F. Ciucci, «Electrochemical strain microscopy: Probing ionic and electrochemical phenomena in solids at the nanometer level,» *Spring nature*, vol. 37, n° 17, p. 8, 2012.
- [141] S. Adler, «Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, n° 19, p. 3, 2004.
- [142] R. E. Newnham, V. Sundar, R. Yimnirun, J. Su et Q. M. Zhang, «Electrostriction: Nonlinear Electromechanical Coupling in Solid Dielectrics,» *The Journal of physical chemistry B*, vol. 101, n° 148, p. 10, 1997.
- [143] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, A. V. Ievlev, N. Balke, P. Maksymovych, A. Tselev et S. V. Kalinin, «Electrostrictive and electrostatic responses in contact mode voltage modulated scanning probe microscopies,» *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 6, 2014.
- [144] P. V. Y. A. K. Tagantsev, «Fundamentals of flexoelectricity in solids,» *Nanotechnology*, vol. 24, p. 37, 2013.
- [145] S. V. Kalinin et A. N. Morozovska, «Multiferroics: Focusing light on flexoelectricity,» *Nature nanotechnology*, vol. 10, n° 111, p. 3, 2015.
- [146] N. Balke, S. Jesse, Q. Li, P. Maksymovych, M. B. Okatan, E. Strelcov, A. Tselev et S. V. Kalinin, «Current and surface charge modified hysteresis loops in ferroelectric thin films,» *Journal of applied physics*, vol. 118, p. 9, 2015.
- [147] Y. Kim, A. Kumar, A. Tselev, I. I. Kravchenko, H. Han, I. Vrejoiu, W. Lee, D. Hesse, M. Alexe, S. V. Kalinin et S. Jesse, «Nonlinear phenomena in multiferroic nanocapacitors: joule heating and electromechanical effects,» *ACS nano*, vol. 11, p. 9, 2011.
- [148] J. P. Killgore, L. Robins et L. Collins, «Electrostatically-blind quantitative piezoresponse force microscopy free of distributed-force artifacts,» *Nanoscale Advances*, vol. 4, n° 18, p. 10, 2022.
- [149] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim et K. No, «Principle of Ferroelectric Domain Imaging Using Atomic Force Microscope,» *Journal of Applied Physics*, vol. 89, p. 10, 2001.
- [150] H. Qia, O. Kwon et Y. Kim, «Electrostatic effect on off-field ferroelectric hysteresis loop in piezoresponse force microscopy,» *Applied Physics Letters*, vol. 116, p. 5, 2020.
- [151] J. Yang, J. Lang, C. Li, L. Yang, Q. Han, Y. Zhang, D. Wang, M. Gao et X. Liu, «Effects of substrate on morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanorods,» *Applied surface Science*, vol. 255, n° 15, p. 4, 2008.
- [152] A. J. L. Garcia, G. Sico, M. Montanino, V. Defoor, M. Pusty, X. Mescot, F. Loffredo, F. Villani, G. Nenna et G. Ardila, «Low-Temperature Growth of ZnO Nanowires from Gravure-Printed

- ZnO Nanoparticle Seed Layers for Flexible piezoelectric devices,» *nanomaterials*, vol. 11, n° 11430, p. 15, 2021.
- [153] B. Zhou, A. V. Rogachev, Z. Liu, D. G. Piliptsou, H. Ji et X. Jiang, «Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 115, p. 6, 2012.
- [154] E. Alfonso, J. Olaya et G. I. Cubillos, Thin film growth through sputtering technique and its applications, 2012, p. 36.
- [155] S.-W. Chen et J.-M. Wu, «Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method,» *Acta Materialia*, vol. 59, n° 12, p. 7, 2011.
- [156] Z. Ali, N. Afzal et M. Rafique, «Effect of Ar:O₂ ratio on reactively magnetron sputtered ZnO film's properties,» *Materials Research Express*, vol. 6, n° 111, p. 8, 2019.
- [157] N. A. Alshehri, A. R. Lewis, C. Pleydell-Pearce et T. G. Maffei, «Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications,» *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 22, n° 15, p. 8, 2018.
- [158] R. L. Moreiraa, L. P. M. d. Santosa, F. C. C. S. Salomão et I. F. V. Eduardo B. Barrosc, «Ohmic-to-Schottky Modification of Zn-Metal Contact Modulated by Film Thickness,» *Materials Research*, vol. 28, p. 8, 2025.
- [159] G. D. J. Smit, S. Rogge et T. M. Klapwijk, «Scaling of nano-Schottky-diodes,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 3, 2002.
- [160] G. Mo, Y. Cui, J. Yin et P. Gao, «Influence of ZnO Film Deposition Parameters on Piezoelectric Properties and Film-to-Substrate Adhesion on a GH4169 Superalloy Steel Substrate,» *Micromachines*, vol. 13, p. 4, 2022.
- [161] K. Zhang, Y.-P. Zhao, F.-Q. He et D.-Q. Liu, «Piezoelectricity of ZnO Films Prepared by Sol-Gel Method,» *Chinese Journal of chemical physics*, vol. 20, p. 6, 2007.
- [162] T. A. Ali, J. Pilz, P. Schäffner, M. Kratzer, C. Teichert, B. Stadlober et A. M. Coclite, «Piezoelectric Properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition,» *Physica status solidi (a)*, vol. 217, n° 121, p. 6, 2020.
- [163] J. P. d. l. Cruz, E. Joanni, P. M. Vilarinho et A. L. Kholkin, «Thickness effect on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films,» *Journal of applied physics*, vol. 108, p. 9, 2006.
- [164] M. D. Nguyen, E. P. Houwman, M. Dekkers et G. Rijnders, «Strongly Enhanced Piezoelectric Response in Lead Zirconate Titanate Films with Vertically Aligned Columnar Grains,» *Applied materials and interfaces*, vol. 9, n° 111, p. 13, 2017.
- [165] D. M. Kim, C. B. Eom, V. Nagarajan, J. Ouyang, R. Ramesh, V. Vaithyanathan et D. G. Schlom, «Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ films on Si and SrTiO₃ substrates,» *Appl. phys. Lett.*, vol. 88, p. 4, 2006.

- [166] M. a. Fraga, H. Furlan, R. Pessoa et M. Massi, «Wide bandgap semiconductor thin films for piezoelectric and piezoresistive MEMS sensors applied at high temperatures: An overview,» *mICROSYSTEM tECHNOLOGIES*, vol. 20, p. 13, 2013.
- [167] M. Z. Hossain, S. M. A. Nayem, M. S. Alam, M. I. Islam, G. Seong et A.-N. Chowdhury, «Hydrothermal ZnO Nanomaterials: Tailored Properties and Infinite Possibilities,» *nanomaterials*, vol. 15, n° 18, p. 32, 2025.
- [168] E. Broitman, C. Bojorge, V. K. F. Elhordoy, G. Z. Gadioli, R. Marotti, H. Canepa et E. Dalchiele, «Comparative study on the properties of ZnO nanowires and nanocrystalline thin films,» *Surface and coating technology*, vol. 213, p. 6, 2012.
- [169] I. Beinik, M. Kratzer, A. Wachauer, L. Wang, R. T. lechner, C. Teichert, C. Motz, W. Anwand, G. Brauer, X. Chen, X. Y. Hsu et A. B. Djuriv, «Electrical properties of ZnO nanorods studied by conductive atomic force microscopy,» *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 15, 2011.
- [170] M. Maddah, C. P. Unsworth, G. J. Gouws et N. O. Plank, «Synthesis of encapsulated ZnO nanowires provide low impedance alternatives for microelectrodes,» *PLOS One*, vol. 17, n° 16, p. 21, 2022.
- [171] D. F. Crisler, J. J. Cupal et A. R. Moore, «Dielectric, piezoelectric, and electromechanical coupling constants of zinc oxide crystals,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 56, n° 12, p. 2, 1968.
- [172] D. A. Scrymgeour et J. W. P. Hsu, «Correlated Piezoelectric and Electrical Properties in Individual ZnO Nanorods,» *American Chemical Society*, vol. 8, n° 18, p. 6, 2008.
- [173] Q. C. Bui, V. Consonni, C. Jiménez, H. Roussel, X. Mescot, B. Salem et G. Ardila, «Correlation between the Dimensions and Piezoelectric Properties of ZnO Nanowires Grown by PLI-MOCVD with Different Flow Rates,» *Nanoenergy Advances*, vol. 3, n° 13, p. 16, 2023.
- [174] V. Nagarajan, A. L. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao et L. Chen, «Dynamics of ferroelastic domains in ferroelectric thin films,» *Nature materials*, vol. 2, n° 11, p. 5, 2002.
- [175] A. J. L. Garcia, T. Jalabert, M. Pusty, V. Defoor, X. Mescot, M. Montanino, G. Sico, F. Loffredo, F. Villani, G. Nenna et G. Ardila, «Size and Semiconducting Effects on the Piezoelectric Performances of ZnO Nanowires Grown onto Gravure-Printed Seed Layers on Flexible Substrates,» *nanoenergy advances*, vol. 2, n° 12, p. 13, 2022.
- [176] F. Wu, W. Cai, Y.-W. Yeh, S. Xu et N. Yao, «Energy scavenging based on a single-crystal PMN-PT nanobelt,» *Scientific reports*, vol. 6, n° 11, p. 10, 2016.
- [177] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang et S. X. Mao, «Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope,» *Nano Lett.*, vol. 4, n° 14, p. 4, 2004.
- [178] Y. Wang, W. Xie, W. Peng, F. Li et Y. He, «Fundamentals and Applications of ZnO-Nanowire-Based Piezotronics and Piezo-Phototronics,» *Micromachines*, vol. 14, n° 11, p. 33, 2023.
- [179] S. Lu, Q. Liao, J. Qi, S. Liu, Y. Liu, Q. Liang, G. Zhang et Y. Zhang, «The enhanced performance of piezoelectric nanogenerator via suppressing screening effect with Au particles/ZnO nanoarrays Schottky junction,» *Nano research*, vol. 15, p. 8, 2015.

- [180] S. Kim, D. Seol, X. Lu, M. Alexe et Y. Kim, «Electrostatic- free piezoresponse force microscopy,» *Scientific reports*, vol. 7, n° %141657, p. 8, 2017.
- [181] S. K. Sinha, S. K. Ray et I. Manna, «Effect of Al doping on structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films synthesized by pulsed laser deposition,» *Structure and Properties of condensed Matter*, vol. 94, n° %131, p. 17, 2014.
- [182] A. A. A. Abdelazeez, A. B. Gouider, Trabelsi, F. H. Alkallas, S. AlFairy, M. Shkir, T. A. Alrebdi, K. S. Almugren, F. V. Kusmatsev et M. Rabia, «Tuning the Structural, Electronic, and Optical Properties of Monolayer Graphene through Heteroatom Doping: A First-Principles Study with Future Light Sensing Applications,» *Photonics*, vol. 10, n° %17, p. 13, 2023.
- [183] S. T. Khlayboonme et W. Thowladda, «Impact of Al-doping on structural, electrical, and optical properties of sol-gel dip coated ZnO:Al thin films,» *IOP Science*, vol. 8, n° %17, p. 12, 2021.
- [184] M. Laurenti, M. Castellino, D. Perrone, A. Asvarov, G. Canavese et A. Chiolerio, «Lead-free piezoelectrics: V³⁺ to V⁵⁺ ion conversion promoting the performances of V-doped Zinc Oxide,» *Scientific reports*, vol. 7, n° %141957, p. 13, 2017.
- [185] M. D. McCluskey et S. J. Jokela, «Defects in ZnO,» *Journal of applied physics*, vol. 106, p. 14, 2009.
- [186] K. Tang, S.-L. Gu, J.-D. Ye, S.-M. Zhu, R. Zhang et Y.-D. Zheng, «Recent progress of the native defects and p-type doping of zinc oxide,» *IOP publishing*, vol. 26, n° %14, p. 24, 2017.
- [187] A. Mahapatra, R. Ajimsha et P. Misra, «Tuning output of ZnO piezoelectric nanogenerators through V-doping and SiO₂ interlayer,» *Emergent Materials*, vol. 14, p. 10, 2025.
- [188] J. T. Luo, C. Yang, X. Y. Zhu, G. Chen, F. Zeng et F. Pan, «Enhanced electromechanical response of Fe-doped ZnO films by modulating the chemical state and ionic size of the Fe dopant,» *Physical review B*, vol. 82, p. 7, 2010.
- [189] S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, S. Godara, A. Joseph et B. Kumar, «Ferroelectric Gd-doped ZnO nanostructures: Enhanced dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties,» *Materials Chemistry and physics*, vol. 202, p. 9, 2017.
- [190] S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, A. Joseph et B. Kumar, «Experimental investigation on the structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of La doped ZnO nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells,» *Physic E Low-dimensional systems and nanostructures*, vol. 91, p. 9, 2017.
- [191] N. Sinha, S. Goel, A. Joseph, H. Yadav, K. Batra, M. K. Gupta et B. Kumar, «Y-doped ZnO nanosheets: Gigantic piezoelectric response for an ultra-sensitive flexible piezoelectric nanogenerator,» *Ceramics international*, vol. 44, n° %17, p. 9, 2018.
- [192] L.-C. Cheng, S. Brahma, J.-L. Huang et C.-P. Liu, «Enhanced piezoelectric coefficient and the piezoelectric nanogenerator output performance in Y-doped ZnO thin films,» *Materials science in semiconductor processing*, vol. 146, p. 8, 2022.
- [193] H. Kebiroglu, O. Kaygili, N. Bulut, H. E. Okur, I. Ercan, F. Ercan, I. Yahia, T. Ates, S. Koytepe, T. Seckin et T. İnce, «Synthesis and Structural Characterization of Y-doped Pyramidal ZnO Powders,» *Journal of science and technology*, vol. 8, p. 16, 2020.

- [194] P. Yu, J. Wang, H.-y. Du, P.-j. Yao, Y. Hao et X.-g. Li, «Y-Doped ZnO Nanorods by Hydrothermal Method and their Acetone Gas Sensitivity,» *Hindawi*, vol. 2013, n° %11, p. 6, 2013.
- [195] N. Kılınç, S. Öztürk, L. Arda, A. Altındal et Z. Z. Öztürk, «Structural, electrical transport and NO₂ sensing properties of Y-doped ZnO thin films,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 536, p. 7, 2012.
- [196] S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, A. J. Joseph et B. Kumar, «2D porous nanosheets of Y-doped ZnO for dielectric and ferroelectric,» *Materials in electronics*, vol. 29, n° %116, p. 15, 2018.
- [197] M. Y. Ali, M. Khan, A. T. Karim, M. M. Rahman et M. Kamruzzaman, «Effect of Ni doping on structure, morphology and opto-transport properties of spray pyrolysed ZnO nano-fiber,» *Heliyon*, vol. 6, n° %13, p. 8, 2020.
- [198] N. Brahme, A. Gupta, B. D.P. et U. Kurrey, «Thermoluminescence study of Y₂O₃:Tb,» *Recent science*, vol. 4, n° %18, p. 3, 2012.
- [199] R. I. Forman, M. A.-r. Tonmoy, M. Ahmed et S. M. N. Rokon, «Synthesis and characterization of undoped and yttrium-doped zinc oxide thin films by sol–gel spin coating method,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 115, p. 11, 2025.
- [200] S. Sood, P. Kumar, I. Raina, M. Misra, S. Kaushal, J. Gaur, S. Kumar et G. Singh, «Enhancing Optoelectronic Performance Through Rare-Earth-Doped ZnO: Insights and Applications,» *Photonics*, vol. 12, n° %15, p. 36, 2025.
- [201] A. MOUSTAGHFIR, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate., Clermont Ferrand: Université Blaise Pascal, 2004.
- [202] A. Saleem, S. Butt, M. Irfan, M. F. Masoud, Sumayya, M. U. Iqbal, N. Iqbal, A. F. Khan et M. A. Basit, *RSC Advances*, vol. 15, n° %140, p. 9, 2025.
- [203] S. M. u. Hassan, W. Karam, M. Fakhar-e-Alam, M. Atif, W. u. din, A. Noureen, M. Ahmad, N. Irfan, S. Ahmad, A. Islam, H. Ahmad et T. Botmart, «Physical properties of PEG coated Y doped ZnO nanoparticles and their potential as high gamma dose thermoluminescence material,» *Journal of king saud university- science*, vol. 34, n° %14, p. 7, 2022.
- [204] A. Sharma, V. N. Rai, S. Mani et S. Chawade, «A study of structural parameters and photoluminescence of Tb doped ZnO nanoparticles,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 26, p. 6, 2019.
- [205] M. Priyanka, Y. Vidya, H. Manjunatha, G. S. Reddy, T. R. K. Reddy, R. Munirathnam, E. Krishnakanth, M. Shivanna et S. Kumar, «Synthesis of yttrium doped zinc oxide nanorods for display, forensic and supercapacitor applications,» *Inorganic chemistry communications*, vol. 158, p. 10, 2023.
- [206] D. Commandeur, G. Brown, P. McNulty, C. Dadswell, J. Spencer et Q. Chen, «Yttrium-Doped ZnO Nanorod Arrays for Increased Charge Mobility and Carrier Density for Enhanced Solar Water Splitting,» *The journal of physical chemistry*, vol. 123, n° %130, p. 11, 2019.

Résumé

L'oxyde de zinc (ZnO) est depuis plusieurs décennies l'un des matériaux piézoélectriques les plus prometteurs connus pour ses propriétés piézoélectriques en vue de la récupération de l'énergie. Ce matériau vert peut être un substitut aux matériaux comportant des éléments toxiques tels que le plomb.

Dans le cadre de cette activité de recherche, l'objectif ultime est de fabriquer des matériaux dopés à l'Yttrium (Y) et non dopés à plusieurs échelles, notamment des couches minces (élaborés par pulvérisation cathodique RF magnétron) et des nanofils (synthétisés en utilisant une technique hydrothermale, à faible empreinte de carbone et respectueuse de l'environnement), présentant une structure cristalline robuste et une microstructure orientée verticalement. Nous avons étudié l'influence de la couche de germination en ZnO et le temps de synthèse hydrothermale sur la croissance des nanofils, en particulier sur leur densité et leur orientation.

Pour optimiser la couche de germination nécessaire à la croissance verticale des nanofils, deux paramètres ont été analysés : le rapport argon/oxygène et l'épaisseur de la couche.

Les couches de germination et les nanofils obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (eSEM/EDS), par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie à force atomique (AFM). Les analyses eSEM et AFM met en évidence l'organisation granulaire en surface de la couche de germination, ainsi que la morphologie hexagonale caractéristique des nanofils. Tout en présentant une composition élémentaire stœchiométrique.

Les propriétés électriques des structures obtenues ont également été évaluées par microscopie à force atomique conductrice (CAFM) : les courbes I-V présentent des caractéristiques non linéaires, confirmant la formation de contacts Schottky.

Enfin, le comportement piézoélectrique des NFs de ZnO a été étudié à la fois par microscopie à force piézoélectrique (PFM). Un coefficient piézoélectrique d'environ 30 pm/V est obtenue pour les NFs non dopés. Par contre, pour les NFs dopés à l'Yttrium, on observe un coefficient plus fort de l'ordre de 57 pm/V.

Mots clés : ZnO, piézoélectrique, récupération d'énergie, sans plomb, couche mince, pulvérisation cathodique RF magnétron, nanofils, hydrothermal, dopage, Yttrium, CAFM, PFM.

Abstract

Zinc oxide (ZnO) has been, for several decades, one of the most promising piezoelectric materials thanks to its electromechanical properties, making it highly suitable for energy harvesting applications. This environmentally friendly material can serve as an alternative to toxic lead-based compounds.

In this research activity, the ultimate objective is to fabricate both Yttrium-doped (Y-doped) and undoped ZnO materials at multiple scales, namely thin films (grown by RF magnetron sputtering) and nanowires (synthesized using a low-carbon-footprint and environmentally friendly hydrothermal technique), exhibiting a robust crystal structure and a vertically oriented microstructure. We have investigated the influence of the ZnO seed layer and the hydrothermal synthesis time on nanowire growth, particularly their density and orientation.

To optimize the seed layer required for vertical nanowire growth, two parameters were analysed: the argon/oxygen ratio and the seed layer thickness.

The resulting seed layers and nanowires were characterized by environmental scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (eSEM/EDS), X-ray diffraction (XRD), and atomic force microscopy (AFM). eSEM and AFM analyses highlight the granular surface organization of the seed layer as well as the characteristic hexagonal morphology of the nanowires, while confirming their stoichiometric elemental composition.

The electrical properties of the structures were also evaluated using conductive atomic force microscopy (CAFM): the I–V curves exhibit nonlinear characteristics, confirming the formation of Schottky contacts.

Finally, the piezoelectric behavior of the ZnO nanowires was studied using Piezoresponse force microscopy (PFM). A piezoelectric coefficient of approximately 30 pm/V was obtained for the undoped nanowires. In contrast, for Y-doped (5 % at.) nanowires, a significantly higher coefficient of around 57 pm/V was observed.

Keywords: ZnO, piezoelectric, energy harvesting, lead-free, thin film, RF magnetron sputtering, nanowires, hydrothermal, doping, Yttrium, CAFM, PFM.

Activités scientifiques

Publications:

Zinc Oxide Nanowires: Hydrothermal Synthesis, and Structural, Electrical, and Piezoelectric Characterizations. (En cours de révision).

Posters:

1. ZnO Nanowires synthesized by hydrothermal process for piezo-nanogenerators.

Mardi des chercheurs, 01/03/2023, Valenciennes.

2. Hydrothermal synthesis of ZnO Nanowires for piezoelectric applications.

Eunice Workshop, 27-28-29/06/2023, Valenciennes.

3. Synthèse et caractérisation des propriétés microstructurales, électriques d'oxyde de zinc.

Mardi des chercheurs, 26/03/2024, Mons.

4. 1D Piezoelectric Zinc Oxide: Materials Optimization and Multi-scale Characterizations.

Journée scientifique Main, 31 octobre 2024, Belgique.

5. Synthesis and multi-scale characterization of zinc oxide seed layer.

Eunice Workshop, 30/06-06/07/2024, Italie.

6. Effet de l'épaisseur de la couche tampon sur la croissance des nanofils d'oxyde de Zinc.

31/03- 04/04 2025, SPA, Belgique.

Les oraux :

1. Élaboration et caractérisation multi-échelle des propriétés électriques et piézoélectriques de nouveaux matériaux pour la récupération d'énergie.

Demi-journée des doctorants, 23/11/2023, Valenciennes.

2. Synthèse et caractérisations multi-échelles des propriétés électriques et piézoélectriques d'oxyde de zinc sur substrats Silicium.

Forum des microscopies à sonde locale, 22-26 Avril 2024, Lyon.

3. L'oxyde de zinc : optimisation de la couche tampon pour la synthèse hydrothermale des NFs.

Présentation 180 seconde, 13/12/2024, Valenciennes.

4. Propriétés électriques et piézoélectriques de l'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique.

Mardi des chercheurs, 01/04/2025, Valenciennes.

