



**HAL**  
open science

## Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique

Nicolas Jamond

► **To cite this version:**

Nicolas Jamond. Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066511 . tel-01525850

**HAL Id: tel-01525850**

**<https://theses.hal.science/tel-01525850>**

Submitted on 22 May 2017

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

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

# THESE

Présentée par

**Nicolas JAMOND**

Pour le titre de

**Docteur de l'Université Pierre-et-Marie-Curie  
Sorbonne Universités**

## **Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique**

Soutenue publiquement le 15 novembre 2015

Jury

**Joël EYMERY  
El Hadj DOGHECHE  
Yamin LEPRINCE-WANG  
Fabrice SEMOND  
Mohamed BOUTCHICH  
Frank GLAS  
Noelle GOGNEAU**

Directeurs de thèse

**Frank GLAS  
Noelle GOGNEAU**

Thèse préparée au sein de l'Equipe Élaboration et Physique des Structures épitaxiées  
Département Matériaux  
Centre des Nanosciences et des Nanotechnologies





# Remerciements

Je remercie le C'Nano IdF pour avoir financé ce projet de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Frank GLAS pour son accueil au sein de l'équipe ELPHYSE du LPN, pour son rôle de superviseur et pour sa correction attentive de mon manuscrit de thèse.

Je remercie ensuite chaleureusement Noelle GOGNEAU pour m'avoir conseillé, orienté et soutenu au cours de la thèse. Elle m'a transmis ses connaissances de l'épitaxie par jets moléculaires et des matériaux nitrures et s'est toujours montrée disponible et impliquée dans le projet de thèse. De plus, elle m'a permis de présenter mes travaux dans de nombreuses conférences et de travailler pendant un mois en Corée du Sud. Je remercie également Maria TCHERNYCHEVA pour son aide et sa sympathie ainsi Pascal CHRETIEN, frederic HOUZE et François Julien pour leur disponibilité et leurs conseils.

Je remercie également le reste de l'équipe ELPHYSE pour leur sympathie et leur disponibilité, et en particulier Laurent TRAVERS, pour sa bonne humeur et ses compétences en mécanique qui contribuent grandement au bon fonctionnement des bâtis d'épitaxie du LPN.

Je remercie le personnel de la CTU de l'IEF et celui de la salle blanche du LPN, pour m'avoir permis de travailler avec des équipements de pointe et pour leur assistance.

Je remercie le professeur Yong-hoon Cho pour m'avoir accueilli pendant 3 semaines dans son équipe au sein du laboratoire de KAIST.

Je remercie le groupe des thésards du LPN et de l'IEF pour leur sympathie, leur soutien et les repas et les verres partagés. Je remercie particulièrement Martina MORASSI, Giacomo PRIANTE, Vivek VENKATESAN, Vishnu KUMARESAN, Valerio PIAZZA et encore plus chaleureusement Lu LU.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien indéfectible.



# Résumé

Les nanofils nitrures, de par leurs propriétés mécaniques et piézoélectriques exceptionnelles, sont des nanomatériaux très prometteurs pour la réalisation de dispositifs piézogénérateurs ultra-compacts et de haute efficacité.

Les nanofils de GaN étudiés dans cette thèse sont synthétisés par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma. Grâce à des caractérisations employant un AFM résiscope spécialement adapté, nous démontrons le fort potentiel des nanofils de GaN dopés de type-n et dopés de type-p pour convertir une énergie mécanique en énergie électrique. Nous confirmons la corrélation entre la polarité des nanofils, leurs dopages et l'établissement du potentiel piézoélectrique dans les nanostructures.

Nous étudions également la capacité de récupération de l'énergie générée par les nanofils, qui se fait au travers d'une diode Schottky de dimension nanométrique. De ce nanocontact, résulte une conduction à l'interface métal/semi-conducteur accrue et donc une meilleure collection de l'énergie piézogénérée par les nanofils de GaN.

Enfin, en nous basant sur les mécanismes de piézoconversion mis en évidence, nous fabriquons un piézogénérateur intégrant un réseau de nanofils verticaux de GaN et fonctionnant sous compression. Le prototype délivre une densité de puissance de l'ordre de  $12,7 \text{ mW/cm}^3$ , ce qui le place à l'état de l'art des piézogénérateurs à base de nanofils nitrures.

# Abstract

Nitride nanowires are a promising material for the fabrication of efficient and compact piezogenerators. Their tremendous piezoelectric and mechanical properties give them the ability to convert efficiently mechanical energy into electrical energy.

The piezoelectric material studied in this thesis is GaN, synthesised as nanowires by PA-MBE. Thanks to an adapted AFM *résiscope*, we show the great potential of nitride nanowires for piezogeneration and the correlation between the polarity of the nanostructure, its deformation and the establishment of the piezopotential.

We also study the harvesting efficiency of the nanostructures' polarization, through a nanometric Schottky contact. Due to scale effects, this Schottky nanocontact shows a reduced barrier height and resistance, which lead to an enhanced conduction and thus to a better harvesting of the piezoelectric energy generated by the GaN nanowires.

Based on the understanding of those mechanisms, we have built a piezogenerator integrating a vertical array of p-type GaN nanowires, embedded in HSQ resist and with their top connected by a Pt metallic electrode, leading to a Schottky contact. This prototype delivered a power density of about  $12,7 \text{ mW.cm}^{-3}$ , which is the state of the art for GaN nanowires based piezogenerator.

# Sommaire



Introduction.....	10
Chapitre I Bases théoriques de la piézoélectricité et matériaux piézoélectriques .....	16
I.1 Contexte .....	17
I.1.1 Progrès technologiques et limitation des batteries .....	17
I.1.2 Vers une alternative aux batteries : les transducteurs d'énergies ambiantes en énergie électrique .....	17
I.2 Piézoélectricité .....	20
I.2.1 Découverte et histoire de la piézoélectricité .....	20
I.2.2 Définition de la piézoélectricité.....	21
I.2.3 Equations de la piézoélectricité linéaire .....	22
I.3 Matériaux piézoélectriques.....	28
I.3.1 différentes classes de matériaux piézoélectriques .....	28
I.3.2 Propriétés du GaN .....	30
I.3.3 Nanofils piézoélectriques .....	35
I.3.4 État de l'art des piézo-générateur à base de nanofils piézoélectriques .....	38
Chapitre II Croissance épitaxiale par jets moléculaires de nanofils de GaN et techniques expérimentales.....	48
II.1 Epitaxie par jets moléculaires.....	49
II.1.1. Principe.....	49
II.1.2. Fonctionnement .....	49
II.1.3 Notre bâti d'EJM.....	51
II.2 Phénomènes cinétiques et mécanismes de croissance .....	52
II.2.1 Cinétique de croissance.....	52
II.2.2 Mode de croissance.....	54
II.3 Méthodes de caractérisation .....	55
II.3.1 Diffraction d'électron de haute énergie en incidence rasante ; Une technique de caractérisation in situ .....	55
II.3.2 Microscopie électronique à balayage .....	58
II.3.3 Microscopie par force atomique .....	63
II.4 Croissance de nanofils autoassemblés de GaN sur Si(111) .....	69
II.4.1 Le substrat pour la croissance des nanofils de GaN.....	69
II.4.2 Calibrations pour la croissance des nanofils de GaN .....	71
Chapitre III Caractérisation des propriétés piézo-électriques de nanofils uniques de GaN .....	82
III.1 Principe de la mesure .....	83
III.1.1 Distribution du piézopotential .....	83
III.1.2 Une mesure gouvernée par le contact Schottky pointe/nanofil.....	84
III.2 Caractérisation des propriétés piézoélectriques des nanofils de GaN par AFM équipé d'un module Résiscope modifié .....	88
III.2.1 Préparation des échantillons.....	88
III.2.2 Caractérisation de réseaux de nanofils intrinsèquement dopés de type n .....	89
III.2.3 Caractérisation d'un réseau de nanofils intrinsèquement dopés p.....	96
III.2.4 Conclusion .....	98
III.3 Etude de l'influence de la couche tampon d'AlN sur la croissance des nanofils de GaN et leurs propriétés électriques .....	99

III.3.1 Influence de la température de croissance sur les sites de croissance des nanofils .....	99
III.3.2 Influence de la quantité d'aluminium déposée sur les sites de croissances des nanofils	103
III.3.3 Influence des sites préférentiels de croissance sur les propriétés piézoélectriques des nanofils de GaN synthétisés sur AlN. ....	104
<b>Chapitre IV Influence du nanocontact Schottky sur la récupération de l'énergie piézogénérée par les nanofils de GaN</b> .....	<b>106</b>
IV.1 Caractérisation de la diode Schottky .....	107
IV.1.1 Conditions expérimentales .....	107
IV.1.2 Mesures I-V .....	109
IV.1.3 Interprétation des caractéristiques I-V .....	110
IV.1.4 Conclusion .....	116
IV.2 Influence du nanocontact Schottky sur l'efficacité de récupération des énergies piézogénérées .....	117
IV.2.1 Rappels .....	117
IV.2.2 Mesures de piézoconversion .....	118
IV.3 Conclusion .....	121
<b>Chapitre V Intégration des nanofils dans un piézogénérateur</b> .....	<b>122</b>
V.1 Quel Désign pour un piézogénérateur efficace ?.....	123
V.1.1 Configuration du piézogénérateur .....	123
V.1.2 Sollicitation mécanique des nanofils.....	126
V.2 Fabrication.....	127
V.2.1 Croissance de réseaux de nanofils .....	127
V.2.2 Encapsulation des nanofils.....	129
V.2.3 Dépôt des contacts métalliques.....	133
V.2.4 Design final du piézogénérateur .....	137
V.3 Tests et performances du piézogénérateur.....	138
V.4 Conclusion .....	141
<b>Conclusion</b> .....	<b>142</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>146</b>
<b>Annexe</b> .....	<b>156</b>



# Introduction

La consommation globale annuelle d'énergie ne cesse d'augmenter. Cet accroissement est notamment relié à l'expansion démographique et au partage de l'énergie par de plus en plus de populations. Toutefois, un autre facteur contribue très fortement à l'accroissement des besoins énergétiques : l'omniprésence des objets connectés et des dispositifs nomades qui sont aujourd'hui très énergivores. Cette surconsommation énergétique accélère l'amenuisement des sources d'énergies fossiles, qui ne sont pas éternelles. Dans ce contexte, l'utilisation d'énergies vertes et renouvelables est devenue une priorité.

Bien que les nanotechnologies connaissent depuis de nombreuses années une croissance exponentielle avec le développement de dispositifs performants dans les domaines de l'électronique et de la photonique, les techniques dédiées à la fois à leur alimentation en énergie et à leur autonomie ne sont étudiées que depuis quelques années. Aujourd'hui, les dispositifs nomades sont principalement alimentés par des batteries externes. Malgré les récents progrès apportés au développement de nouvelles batteries, ces sources présentent des limitations dans le développement de nanosystèmes et microsystèmes autonomes, de par leurs tailles volumineuses qui rendent leur intégration complexe, leur capacité limitée influençant leur temps de vie, leur fort risque de contaminations environnementales et leur coût important.

Les sources d'énergie renouvelables apparaissent comme des solutions alternatives. En plus de permettre une réduction de la consommation d'énergie fossile et de notre empreinte écologique, elles offrent la possibilité d'étendre la durée de vie des dispositifs et leur utilisation dans des régions sans infrastructures électriques.

De nouvelles technologies basées sur le photovoltaïque, la thermoélectricité ou la piézoélectricité ont fait leur apparition. Certaines sont déjà employées dans la vie courante, comme les sources photovoltaïques (pour alimenter en énergie les satellites, des dispositifs électroniques ou même des logements individuels), les générateurs piézoélectriques à base de quartz (utilisés dans les montres) ou encore des générateurs piézoélectriques à base de céramique (utilisés pour alimenter des lampadaires sur la voie publique). Pour l'alimentation de dispositifs nomades, le développement de nanosystèmes autoalimentés performants implique de redimensionner et repenser les sources d'énergie. De telles sources doivent fournir durablement de l'énergie directement aux nanodispositifs tout en fonctionnant de manière indépendante, en ne nécessitant aucun entretien et en présentant des temps de vie importants. Mais il faut aussi et surtout qu'elles soient intégrables et que la génération de puissance soit suffisante pour remplacer les batteries existantes.

De nombreuses équipes travaillent aujourd'hui sur la fabrication de nanosources photovoltaïques pour alimenter des nanodispositifs [1]. Ces sources sont destinées à l'alimentation de systèmes fonctionnant dans des environnements ouverts, c'est-à-dire exposés au soleil. En revanche, dans le cas d'applications évoluant dans un environnement sombre et nécessitant une alimentation continue en énergie, la production d'électricité à partir de la conversion de l'énergie solaire ne constitue pas une solution adéquate. De nombreuses études sont également effectuées sur l'utilisation des effets thermoélectriques pour générer localement de l'énergie électrique et ainsi auto-alimenter des microsystèmes. Cependant, ces sources thermoélectriques exigent un environnement spécifique qui limite leur utilisation.

La génération d'électricité à partir de la conversion d'énergies mécaniques et vibrationnelles à l'échelle nanométrique apparaît comme une solution prometteuse et attractive. En effet, ces énergies peuvent provenir de sources renouvelables aussi variées que les mouvements du corps (étirements musculaires, respiration humaine, rythme cardiaque), les vibrations sonores (ondes acoustiques, bruit ambiant), les mouvements hydrauliques (mouvement des vagues, circulation sanguine, pression artérielle), le vent, la friction... La conversion de ces différentes formes de mouvements mécaniques en énergie électrique repose sur les propriétés piézoélectriques de

certains matériaux, c'est-à-dire leur capacité à générer un champ électrique en réponse à une contrainte mécanique appliquée.

La génération d'énergie électrique à partir de la déformation de nanostructures unidimensionnelles (1D) a été démontrée en 2006 par l'équipe du professeur Wang de l'Institut Technologique de Géorgie en utilisant des nanofils de ZnO [2]. Ce nouveau concept de nanogénérateurs, basé sur le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de nanostructures 1D, apparaît comme ayant le potentiel pour améliorer fondamentalement la récupération d'énergie mécanique, et la conversion de cette énergie mécanique en énergie électrique. Tout particulièrement, les nanofils présentent des avantages indéniables pour la réalisation de piézogénérateurs efficaces en raison de leurs propriétés structurales spécifiques (longueur supérieure à 500-1000 nm et diamètre inférieur à 100 nm) :

- 1- Les nanofils présentent des propriétés mécaniques supérieures à celles des couches 2D. En raison de leur très bonne qualité cristalline, résultant de l'absence de défauts (dislocations), ils peuvent être soumis à des déformations élastiques importantes sans conduire à des déformations plastiques ou à une fracture. Ils sont également caractérisés par une plus grande flexibilité, une plus grande robustesse et une plus grande résistance à la fatigue, prolongeant ainsi la durée de vie des nanosystèmes.
- 2- Les nanofils peuvent être fléchis sous l'action d'une force appliquée extrêmement faible, de l'ordre de quelques pico/nanonewtons, en raison de leur grand facteur de forme (hauteur/diamètre). Ainsi, très peu d'énergie mécanique est nécessaire pour faire fonctionner un piézogénérateur intégrant des nanofils.
- 3- Les nanostructures présentent des coefficients piézoélectriques supérieurs à ceux des films 2D et ce en raison de leurs effets de taille spécifiques [3]–[5].

Différents groupes ont fabriqué des piézogénérateurs basés sur des nanofils de ZnO, ayant la capacité de générer de l'électricité à partir de vibrations ambiantes, de mouvements du corps et des muscles, dans une gamme de fréquences s'étendant de 10Hz à 41 kHz [6], [7], [8], [9]. La fabrication de dispositifs piézogénérateurs a été rapportée à partir d'autres matériaux piézoélectriques tels que des nanomatériaux de PVDF [10], ou des nanofibres de PZT[11]. À ce jour, les piézogénérateurs les plus performants à base de nanofils de ZnO, peuvent générer des densités de puissance comprises entre la dizaine et quelques centaines de  $\text{mW}/\text{cm}^3$  [12]. La faisabilité de ces piézogénérateurs comme sources d'alimentation a été démontrée via l'alimentation de capteurs biologiques [13], de diodes électroluminescentes [14] ou encore d'écran LCD [15].

Il existe une autre famille de matériaux semi-conducteurs qui reste encore peu employée pour la réalisation de piézogénérateurs, et ce malgré ses très bonnes propriétés piézoélectriques [16] : Les matériaux nitrures d'élément III. Ces derniers, cristallisant dans la phase wurtzite avec une structure hexagonale, sont caractérisés par une polarisation interne très intense qui résulte de la combinaison d'une polarisation spontanée et d'une polarisation piézoélectrique. La polarisation spontanée existe dans la structure à l'équilibre et se manifeste aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un matériau de nature différente. La polarisation piézoélectrique quant à elle, apparaît lorsque le matériau est soumis à une contrainte.

La première génération d'électricité à partir de NFs III-N a été démontrée en 2007 à partir de la déformation de nanorods de GaN [17]. Parmi les matériaux III-N étudiés, les plus prometteurs sont le GaN et l'InN avec une tension maximale mesurée par nanofil de 440 mV [18] et de 1V [19] respectivement. Ces tensions sont bien plus importantes que celles mesurées pour le ZnO qui n'excèdent pas par nanofil 45 mV pour le ZnO dopé-n [20] et 90 mV pour le ZnO dopé-p [21]. Malgré

la forte potentialité des matériaux nitrures, à l'heure actuelle, seuls trois prototypes de piézo-générateurs à base de nanofils III-N ont été fabriqués [22]–[24].

Les générateurs à base de nanofils piézoélectriques sont un concept très prometteur qui ouvre de nouvelles perspectives pour la réalisation de dispositifs électroniques autoalimentés. Cependant, en dépit des efforts de recherche actuels menés sur les nanomatériaux et les récents développements spectaculaires des prototypes permettant de générer des densités de puissance de l'ordre des  $\mu\text{W-mW}/\text{cm}^3$ , les générateurs ne sont pas optimisés et sont donc encore loin d'être commercialisés. La fabrication de piézo-générateurs offrant des performances optimales et reproductibles passe indéniablement par l'étude approfondie de plusieurs aspects technologiques.

Tout d'abord, la capacité et les mécanismes de piézoconversion des nanofils doivent être étudiés afin de quantifier le rendement de conversion mécanique électrique et la densité de puissance du dispositif. Il est indispensable de prédire le potentiel piézoélectrique des nanofils en fonction de leur structure et de leurs caractéristiques morphologiques et électriques.

Deuxièmement, la capacité de récupération de l'énergie piézo-générée doit être analysée. Cette récupération est assurée, soit par une diode Schottky, soit par un couplage capacitif selon le design du piézo-générateur. C'est une condition *sine qua non* au bon fonctionnement d'un piézo-générateur.

Enfin, la fabrication du microdispositif piézo-générateur doit être optimisée afin de prendre en compte les propriétés piézoélectriques des nanofils et les mécanismes de piézoconversion qui s'établissent dans les nanostructures lorsqu'elles sont déformées. Ainsi, le défi réside principalement dans la conception d'un dispositif permettant d'intégrer les nanofils tout en préservant leur potentiel piézoélectrique et d'utiliser ce dernier de façon efficace pour générer de la puissance électrique.

L'objectif de ce travail est d'étudier ces trois aspects afin de développer des piézo-générateurs à base de nanofils de GaN efficaces. Pour se faire, mes travaux se sont articulés autour des quatre axes, à savoir la synthèse des nanofils de GaN, la quantification de la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique et la compréhension des mécanismes piézoélectriques mis en jeu lors de la conversion, l'étude de la récupération des énergies piézo-générées et enfin la réalisation d'un macrodispositif piézo-générateur de démonstration.

Le premier chapitre de ce manuscrit constitue une revue des bases théoriques de la piézoélectricité, des spécificités physicochimiques des matériaux III-N et tout particulièrement de nanofils de GaN. Enfin, l'état de l'art de la piézoconversion à partir de nanofils uniques (concept de nanogénérateur) et des microdispositifs piézo-générateurs à base de nanofils est présenté.

Le deuxième chapitre présente l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma, technique utilisée pour la synthèse des nanofils de GaN, et les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse. Les mécanismes de croissance des nanofils de GaN épitaxiés sur substrat de Si(111) en utilisant une couche interfaciale d'AlN sont également discutés dans ce chapitre.

Les propriétés piézoélectriques des nanofils intégrés dans un piézo-générateur sont d'une grande importance puisqu'elles vont influencer en tout premier lieu ses performances. Il est donc important de caractériser la capacité de conversion des nanofils de GaN et d'établir les mécanismes de piézoconversion mis en jeu dans ces nanostructures lorsqu'elles sont déformées. Le chapitre III aborde ces propriétés de piézoconversion au travers de l'étude de nanofils de GaN dopés de type-n et dopés de type-p. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur le principe du nanogénérateur, à savoir la capacité que présente un nanofil unique à convertir une déformation mécanique en énergie électrique, caractérisé par un microscope à force atomique (AFM) équipé pour réaliser des mesures électriques. Nous avons pu ainsi démontrer la très forte potentialité des nanofils de GaN dopés de type-n et dopés de type-p pour convertir une énergie mécanique en énergie électrique. Nous avons confirmé qu'il existe une relation très étroite entre la polarité des nanofils (résultante de la non

centrosymétrie des structures wurtzite, phase dans laquelle cristallisent les nanofils de GaN), leurs dopages et l'établissement du potentiel piézoélectrique dans les nanostructures. Enfin, ce chapitre aborde l'impact de la couche interfaciale d'AlN (formée entre les nanofils de GaN et le substrat) sur le site de nucléation des nanofils et laisse présager de son influence sur les propriétés de piézoconversion des nanofils de GaN.

La capacité de piézoconversion des nanofils est un paramètre important pour la réalisation de piézogénérateurs efficaces. Mais la capacité de récupération de l'énergie générée est tout aussi importante. En effet, si l'énergie générée n'est pas efficacement collectée, les performances des piézogénérateurs ne pourront être que faibles. Le chapitre IV est consacré à l'étude de la diode Schottky au travers de laquelle est collectée l'énergie générée par les nanofils de GaN. En nous basant sur des mesures d'AFM équipé d'un module Résiscope et en utilisant différentes pointes conductrices d'AFM, formant différentes diodes Schottky avec le GaN, nous mettons en évidence la grande influence de ces dernières sur l'efficacité de collection du système. Tout particulièrement, nous montrons qu'une diode Schottky formée entre une pointe d'AFM métallique et un nanofil de GaN présente un comportement différent de celui prédit par l'émission thermoionique. Les dimensions nanométriques des interfaces (inférieur à la longueur de Debye du matériau considéré) conduisent notamment à l'abaissement de la hauteur de barrière Schottky effective. Il en résulte une conduction à l'interface *métal/semi-conducteur* accrue en raison de la forte contribution de l'émission tunnel et donc meilleure collection de l'énergie piézogénérée par les nanofils de GaN. La mise en évidence de l'influence d'un nanocontact Schottky sur l'efficacité de collection est d'une importance capitale pour la réalisation de piézogénérateurs de haute efficacité.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à la réalisation d'un prototype piézogénérateur intégrant un réseau de nanofils de GaN verticaux. En nous basant sur les résultats précédemment décrits dans les chapitres III et IV, nous avons conçu un piézogénérateur intégrant des nanofils verticaux de GaN dopés-p et fonctionnant sous compression. Les diverses étapes de fabrication du dispositif et les conditions de sollicitation sont décrites dans ce chapitre. Nous observons que notre prototype piézogénérateur est capable, pour chaque cycle de compression, de générer des tensions de sortie maximale d'environ 200 mV, ce qui correspond à une densité de puissance d'environ 12,7 mW.cm<sup>-3</sup>. Cette valeur établit le nouvel état de l'art pour les piézogénérateurs intégrant des ensembles de nanofils d'éléments III-N, et offre des perspectives prometteuses pour l'utilisation de ces nanostructures de GaN pour la réalisation de dispositifs piézogénérateurs ultracompacts et efficace.





## Chapitre I

# Bases théoriques de la piézoélectricité et matériaux piézoélectriques

## I.1 Contexte

### **I.1.1 Progrès technologiques et limitation des batteries**

Au cours des dernières décennies, les technologies n'ont cessé de se miniaturiser pour intégrer de plus en plus de transistors et composants électroniques dans un volume de plus en plus réduit. La loi de Moore, établie empiriquement par Gordon E. Moore, cofondateur d'Intel, prédit que le nombre de transistors des microprocesseurs sur puce de silicium double tous les deux ans. Ce progrès technique a permis l'émergence de dispositifs électroniques nomades grand public tels que les smartphones, les tablettes ou les ordinateurs portables, mais également de microdispositifs biomédicaux implantés, des capteurs autonomes ou encore des MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) qui couplent des déplacements mécaniques à de l'électronique (injecteur d'encre, accéléromètre...). Parallèlement, le développement des télécommunications a permis le développement de « smart systems ». Ces derniers, intégrant généralement des capteurs et des relais de communication, ont pour fonction de mesurer, contrôler ou d'analyser tout en communiquant avec d'autres dispositifs ou un ordinateur (GPS, système de surveillance...). Cette fonctionnalité leur permet d'être organisés en réseaux « intelligents ».

Même si de nombreux progrès ont été faits pour réduire la consommation des composants électroniques individuels, leur intégration en plus grand nombre s'accompagne d'une augmentation de la consommation électrique globale des dispositifs électroniques. Le point commun de ces technologies est d'être, pour la grande majorité d'entre elles, alimentées par des batteries. Le fonctionnement de ces batteries repose sur des réactions électrochimiques entre deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte ou une membrane d'échange. L'oxydation de l'anode permet la circulation de courant dans le circuit électrique, mais conduit également à sa dissolution dans l'électrolyte, ce qui limite sa durée de vie ou son autonomie. Bien que ces réactions puissent être réversibles (la batterie peut-être rechargée), les cycles de charge/décharge la dégradent. Ainsi, les accumulateurs Li-ion, les batteries les plus courantes de nos jours, ne tolèrent pas plus de 500 à 1000 cycles. De plus le fonctionnement de ces batteries reposant sur la consommation d'un réactif par une réaction chimique, leur autonomie et leur puissance fournie sont fonction de leur volume, ce qui limite leur miniaturisation. Bien que de nombreuses recherches soient conduites sur leurs matériaux constitutifs pour améliorer leurs performances, l'autonomie des batteries est aujourd'hui devenue un critère très limitant pour l'électronique. Par exemple, pour les smartphones, la batterie représente environ un tiers du poids et du volume alors que leur autonomie ne dépasse que rarement la journée. Pour les microdispositifs biomédicaux, tel que les pacemakers, le remplacement de la batterie conduit souvent à une opération chirurgicale et ainsi à une prise de risque pour l'utilisateur. La durée de vie des capteurs autonomes est généralement imposée par celle de leur batterie, car elle ne peut pas être remplacée ou rechargée. Enfin, les batteries sont couteuses, difficiles à intégrer dans les microdispositifs, avec des poids et des volumes importants, et sont parfois dangereuses (risque d'ignition).

### **I.1.2 Vers une alternative aux batteries : les transducteurs d'énergies ambiantes en énergie électrique**

Les problématiques relatives aux batteries ont conduit à la recherche d'alternatives pour alimenter les dispositifs électroniques. S'il est difficile de stocker l'énergie électrique dans un microdispositif, un autre paradigme serait de générer cette énergie, dans son voisinage immédiat à l'aide d'un convertisseur d'énergie environnementale en électricité. Grâce aux progrès technologiques de cette dernière décennie, la consommation électrique de microdispositifs électroniques tels que des capteurs autonomes ou des émetteurs/récepteurs de télécommunication

a été réduite à l'ordre du mW ou même du  $\mu$ W. Cette consommation est de l'ordre de grandeur de la puissance électrique générée par les microdispositifs de récupération des énergies ambiantes. Un avantage des sources énergétiques environnementales est qu'elles sont renouvelables, à la différence des énergies fossiles. Diverses sources d'énergie sont candidates à la conversion telles que l'énergie électromagnétique, chimique, mécanique ou thermique.

L'énergie électromagnétique est typiquement récupérée par des cellules photovoltaïques dans lesquelles elle provoque la génération de paires électrons-trous qui induisent un courant dans un circuit extérieur. La production de cellules photovoltaïques est maintenant une filière industrielle mure délivrant un produit commercial et d'application courante. Ces cellules, qui permettent la production de larges quantités d'énergie électrique, servent de sources énergétiques d'appoint dans de nombreux pays et sont également intégrées à des dispositifs électroniques pour les alimenter ou en augmenter la durée de vie. Elles sont cependant difficilement miniaturisables, car elles nécessitent une large surface d'échange avec le rayonnement incident et ne sont donc pas adaptées à l'alimentation de microdispositifs électroniques.

Les réactions chimiques d'oxydoréduction induisent des échanges de particules chargées électriquement qui peuvent être utilisées pour alimenter un microdispositif. Les cellules de biocarburant [25] exploitent cette source d'énergie par le biais de réactions enzymatiques et sont particulièrement prometteuses pour alimenter l'électronique implantable. Il est par exemple possible de générer un courant par l'oxydation des sucres contenu dans le sang, ce qui pourrait permettre d'alimenter des capteurs implantés ou pacemakers.

L'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique selon deux phénomènes physiques différents : la thermoélectricité et la pyroélectricité.

Lorsque deux semi-conducteurs différents (dopé-p et dopé-n) sont mis en contact et sont soumis à un gradient de température, une diffusion des porteurs libres est induite, provoquant l'apparition d'une polarisation électrique. C'est la thermoélectricité, découverte par Seebeck en 1821. L'une des applications les plus courantes en est le thermocouple, qui permet la mesure d'une température par la mesure de la polarisation induite.

La pyroélectricité est la capacité des cristaux polaires à générer une polarisation électrique lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis. Le changement de température induit une distorsion de leur maille cristalline et ainsi l'apparition d'une différence de potentiel le long des cristaux. À cause des courants de fuite, cette polarisation disparaît peu à peu lorsque la température se stabilise. Les transducteurs pyroélectriques nécessitent une énergie thermique qui varie au cours du temps et souffrent de faibles puissances de sortie, dues à leur faible fréquence de fonctionnement. Un de leurs avantages par rapport aux transducteurs thermoélectriques réside dans le fait que certains matériaux pyroélectriques sont stables jusqu'à 1200°C, ce qui leur permet d'être connectés à des sources à très haute température.

Les transducteurs d'énergie thermique en énergie électrique ont l'avantage d'être statiques, sans partie mobile, ce qui leur confère une durée de vie élevée (jusqu'à 100 000 heures d'après Tellurex Corporation, une entreprise de production de matériau thermoélectrique).

L'énergie mécanique se traduit par des vibrations, des ondes acoustiques, des flux de fluide ou de la friction. Elle peut être transformée par des transducteurs basés sur différents principes physiques : électrostatique, induction magnétique ou piézoélectrique.

Les transducteurs électrostatiques reposent sur le changement de capacité de condensateurs dont les électrodes en regard sont mises en vibration. Ils nécessitent néanmoins une source de

tension pour générer du courant, ce qui complexifie leurs circuits électriques et leur intégration et limite donc leur applications en tant que sources autonomes.

Dans les transducteurs à induction magnétique, un aimant est mis en mouvement relativement à un matériau conducteur, ce qui génère un courant dans ce dernier par effet Faraday. Ils sont aujourd'hui la principale source d'énergie électrique, sous forme d'alternateurs qui transforment la rotation d'un axe de turbine en électricité, dans les centrales électriques, éoliennes ou marines. Ces dispositifs ont l'inconvénient de nécessiter des parties mobiles et relativement volumineuses. Leur taille varie grandement selon l'application. Ainsi, un alternateur de centrale hydroélectrique peut mesurer plusieurs mètres de largeur. Ce type de transducteur est difficilement miniaturisable en dessous de quelques  $\text{cm}^3$ , ce qui le rend peu adapté à l'alimentation de microdispositifs.

L'effet piézoélectrique (décrit plus en détail en partie I.2) convertit une déformation mécanique en polarisation électrique. La variation de la déformation d'un cristal piézoélectrique au cours du temps permet de faire apparaître une tension variable à ses bornes et donc un courant dans un circuit extérieur. Bien que l'effet piézoélectrique soit principalement utilisé pour le fonctionnement de capteurs ou d'actionneurs, l'exploitation de ce phénomène pour la génération d'énergie électrique par les industriels et l'armée a connu un relatif engouement ces deux dernières décennies. Le développement de dispositifs piézogénérateurs macroscopiques a permis l'émergence d'applications variées dont certaines se retrouvent dans la vie courante : igniteur piézoélectrique de briquet, mécanisme d'alimentation de montre, interrupteur et sonnette sans fil et sans batterie, dispositifs de récupérations de l'énergie mécanique générée par la marche...les transducteurs piézoélectriques ont l'avantage d'être robustes et insensibles aux rayonnements électromagnétiques. Ils ont une bonne linéarité et une fréquence propre élevée. Leur taille peut être réduite jusqu'à des dimensions nanométriques, pour la récupération de l'énergie mécanique générée par le froissement d'un tissu par exemple, ou au contraire étendu à des surfaces de plusieurs  $\text{m}^2$ , notamment dans des planchers de discothèques ou de lieux publics. Leur principal atout réside dans l'omniprésence de l'énergie mécanique, que nous retrouvons dans pratiquement tous les environnements.

Dans le cas des céramiques piézoélectriques conventionnelles, la puissance électrique générée reste relativement faible du fait de leur module de Young élevé, qui les rend difficiles à déformer et donc peu sensibles à l'énergie mécanique environnementale. De plus, elles sont généralement fragiles, massives, et difficilement intégrables. Afin d'accroître leur sensibilité aux forces environnementales appliquées, des matériaux composites microstructurés ont été développés, tels que des fibres de céramique d'un diamètre de l'ordre de la centaine de microns, enveloppées dans une matrice de polymère [26].

Avec le développement des nanotechnologies et en particulier des techniques de croissance, il a été démontré que la réduction du diamètre de ces fibres piézoélectriques à l'ordre de la dizaine de nanomètres, c'est-à-dire leur remplacement par des nanofils, peut augmenter leur efficacité de piézoconversion de façon significative. Les nanofils semi-conducteurs piézoélectriques sont ainsi récemment apparus comme d'excellents candidats pour la fabrication de dispositifs piézogénérateurs ultracompacts et efficaces. Nous décrivons plus en détail les spécificités de ces nanostructures en partie I.3.

## I.2 Piézoélectricité

Dans cette partie, nous présentons succinctement la piézoélectricité, son histoire, son principe et ses équations constitutives, ainsi que les coefficients et grandeurs associés.

### I.2.1 Découverte et histoire de la piézoélectricité

La première démonstration expérimentale de la piézoélectricité directe a été faite en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie. Ces derniers ont mis expérimentalement en évidence ce phénomène en soumettant différents cristaux de structures cristallines particulières (tourmaline, quartz, topaze, sucre de canne, sel de Rochelle...) à une sollicitation mécanique. Ils avaient alors observé l'apparition de charges positives et négatives sur certaines faces des cristaux. Ce comportement avait été entrevu par Haüy au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle.

Dans les cercles scientifiques de l'époque, cette découverte n'est pas passée inaperçue et en 1881, Hankel propose de nommer le phénomène : « piézoélectricité », du grec « Piézein » (appuyer), permettant ainsi de le distinguer d'autres effets tels que la pyroélectricité ou la triboélectricité.

En 1881, Lippman commence à élaborer la théorie de la piézoélectricité à l'aide des principes thermodynamiques fondamentaux. Il prédit la piézoélectricité inverse, c'est-à-dire la déformation de certains cristaux sous l'action d'un champ électrique. Les frères Curie s'empresent de démontrer expérimentalement le phénomène et donnent quantité de preuves de la complète réversibilité du couplage electro-mécanique de la déformation des cristaux piézoélectriques.

Entre 1882 et 1917, la piézoélectricité est un domaine de recherche dynamique. Dès 1884, les bases du domaine sont établies par l'identification des cristaux piézoélectriques, par leur structure cristalline asymétrique et par l'établissement du cadre thermodynamique permettant de quantifier les relations complexes entre les variables mécaniques, thermiques et électriques.

De 1884 à 1910, de nombreuses études ont été menées pour définir complètement les 20 classes cristallines dans lesquelles l'effet piézoélectrique apparait, ainsi que leurs coefficients piézoélectriques macroscopiques, déterminés grâce au progrès de la physique du solide et au développement du calcul tensoriel. En 1910, Voigt publie « *Lerbuch der Kristallphysik* », qui devient vite la référence sur la piézoélectricité. C'est alors encore une science de laboratoire.

Les premières applications ont été développées pendant la Première Guerre mondiale. En 1917, Pierre Langevin met au point le sonar, en utilisant un transducteur constitué par une mosaïque de cristaux de quartz, collés entre deux plaques d'acier. Dans les années 1940, la découverte de cristaux ferroélectriques tels que le BaTiO<sub>3</sub>, permet un accroissement du couplage électromécanique et le développement de diverses applications, en particulier dans les domaines militaire (sonar puissant) et de l'acoustique (microphone, hautparleurs...).

Entre 1950 et 1960, l'émergence de nouvelles céramiques à base d'oxyde de plomb (PZT) génère un renouveau d'intérêt pour la piézoélectricité. L'avantage de ces matériaux réside dans leurs excellentes propriétés piézoélectriques qui leur permettent d'être efficaces et linéaires dans leur gamme de fonctionnement. Ces céramiques sont alors utilisées pour effectuer des microdéplacements et commencent à être intégrées sous forme de films minces.

Entre 1965 et 1980, la majeure partie de la recherche et de l'ingénierie sur la piézoélectricité a été conduite au Japon. On y développe de nouveaux matériaux et de nombreuses applications (télécommande à ultrasons, dispositif de filtrage de signal...).

De 1980 à nos jours, le succès commercial du Japon a poussé les industries à s'intéresser à la piézoélectricité et à ses applications et le domaine connaît un intérêt croissant. Cet intérêt a été ravivé par le développement des polymères piézoélectriques et des nanostructures piézoélectriques, qui ouvrent la voie à de nombreuses applications en robotique, défense, santé, capteurs...et à l'alimentation énergétique pour l'électronique nomade.

## 1.2.2 Définition de la piézoélectricité

La piézoélectricité définit la capacité de certains matériaux de présenter une polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique (piézoélectricité directe) [Figure 1, b)] et inversement, de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (piézoélectricité inverse) [Figure 1, c)].

Dans la matière cristalline, l'effet piézoélectrique n'est présent que sous certaines conditions : la maille du cristal doit être constituée d'au moins deux éléments liés par des liaisons ioniques, et ne pas présenter de symétrie d'inversion. Parmi les 32 classes cristallines connues, 20 présentent des propriétés piézoélectriques.

La figure 2 est une représentation bidimensionnelle d'un solide piézoélectrique au repos, puis sous contrainte. Ce solide est constitué de mailles formées par un arrangement non centrosymétrique d'anions et de cations.

Dans le cristal au repos (pas de sollicitation mécanique, pas de tension appliquée) [Figure 2,a)], les barycentres des charges positives et négatives sont superposés. Dans ces conditions, la polarisation est nulle et le solide reste neutre (si l'on néglige le phénomène de polarisation spontanée que nous aborderons plus tard dans la description de la structure cristalline wurtzite et des matériaux III-N).

Lorsque le solide piézoélectrique est soumis à une contrainte mécanique [Figure 2, b)], sa maille cristalline est déformée, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus et chaque maille cristalline génère un moment dipolaire. La polarisation piézoélectrique totale du cristal, son piézopotential, est dirigée selon un axe défini du matériau et correspond à la somme de ces microdipôles. Ainsi, certaines faces du cristal présentent des potentiels électriques opposés. Si ces dernières sont connectées à un circuit de mesure de tension par des électrodes, les charges libres (électrons et trous) de ce circuit vont venir compenser le potentiel opposé des faces jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Ceci se traduit par la mesure d'une tension variable par le voltmètre [Figure 2, b)]. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la tension mesurée par le voltmètre est nulle. Lors du relâchement de la contrainte, le piézopotential disparaît et le flux de porteurs libres change de sens ; les charges accumulées aux interfaces retournent dans le circuit extérieur. Le voltmètre mesure une tension de signe opposée à celle mesurée lors de la compression du cristal. Ainsi, au cours d'un cycle de compression-relaxation, le cristal piézoélectrique a converti de l'énergie mécanique (compression du cristal) en énergie électrique (courant alternatif traversant la résistance de charge).

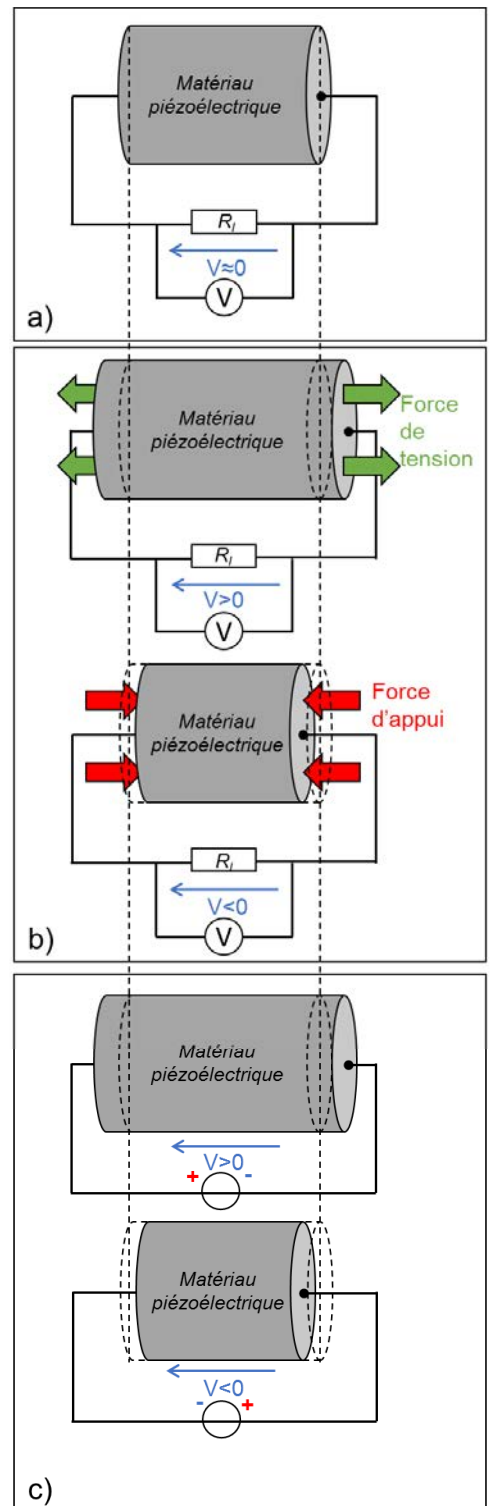


Figure 1 : Cristal piézoélectrique : a) au repos, b) soumis à une contrainte de tension ou de compression, c) sous l'effet d'une polarisation électrique positive ou négative.

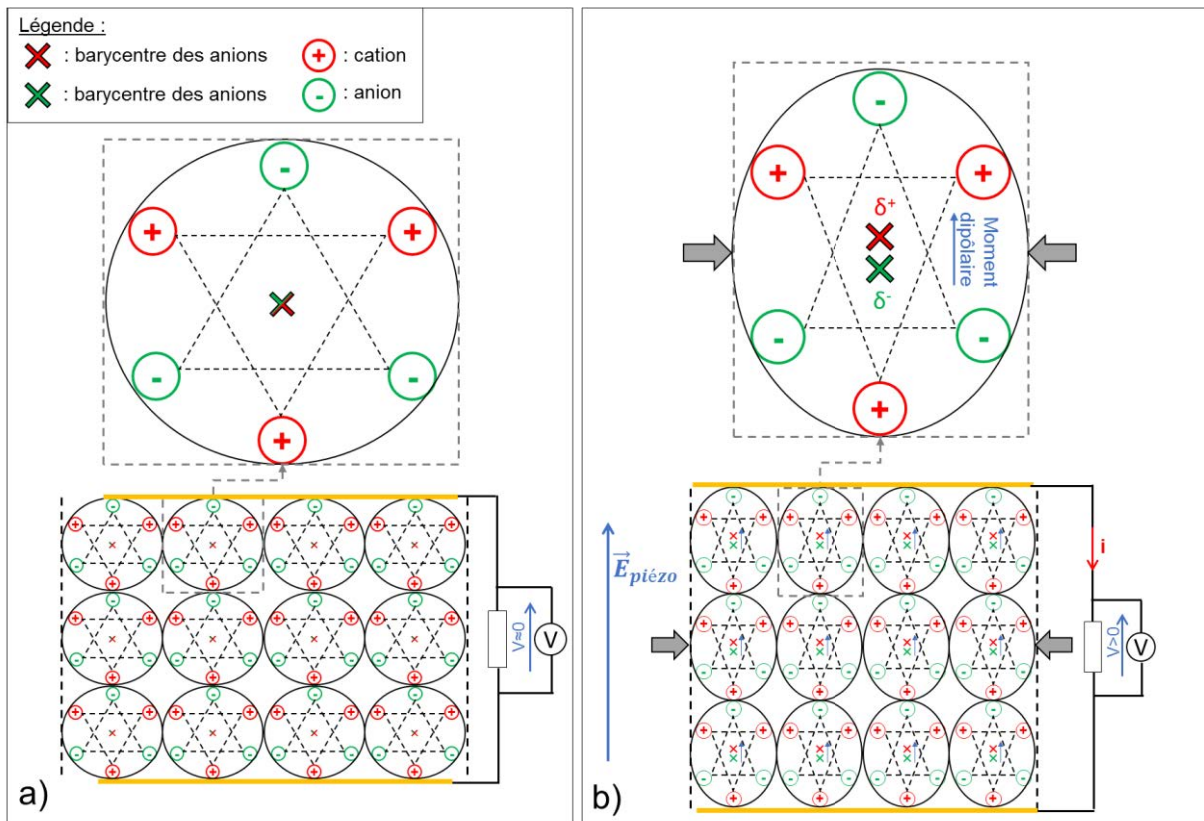


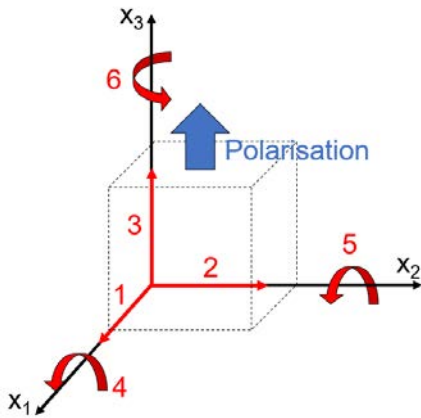
Figure 2 : Représentation bidimensionnelle d'un solide piézoélectrique, a) au repos, b) sous l'effet d'une contrainte de compression.

### 1.2.3 Equations de la piézoélectricité linéaire

La piézoélectricité est le fruit d'un couplage entre les propriétés mécaniques et électriques d'un solide. Pour la piézoélectricité linéaire, les grandeurs de l'élasticité linéaire sont couplées à celles de l'électrostatique par les constantes piézoélectriques. L'outil mathématique utilisé pour exprimer ce couplage est le calcul tensoriel. Nous commencerons par introduire les différents paramètres mécaniques et électriques en jeu, ainsi que leur tenseur de couplage. Ensuite, nous présenterons la physique de la piézoélectricité linéaire et ses équations. Les effets dynamiques et les phénomènes non linéaires ne seront pas abordés ici.

Pour modéliser l'effet piézoélectrique, nous allons considérer un repère cartésien orthonormal à 3 axes ( $x_1 ; x_2 ; x_3$ ) qui forment un trièdre direct. Les cristaux piézoélectriques sont anisotropes et présentent une polarisation spontanée ou rémanente ; l'axe z est placé de façon à être colinéaire avec cette polarisation. Dans ce système, 6 déplacements sont permis ; 3 rotations et 3 translations. Pour décrire dans cet espace cartésien les déplacements mécaniques infinitésimaux  $u$  d'un point du solide, il existe deux notations. D'une part, la notation de Voigt, à indice unique  $u_i$ , où  $i$  est compris entre 1 et 6, et d'autre part la notation tensorielle à double indice  $u_{ij}$ , où  $i$  et  $j$  peuvent prendre des valeurs entre 1 et 3 [Figure 3]. Une virgule suivie par un indice indique une dérivée partielle dans une direction de l'espace.





Opération	Notation à indice unique	Notation à double indice
Translation suivant l'axe $x_1$	1	11
Translation suivant l'axe $x_2$	2	22
Translation suivant l'axe $x_3$	3	33
Rotation autour de l'axe $x_1$	4	23 ou 32
Rotation autour de l'axe $x_2$	5	13 ou 31
Rotation autour de l'axe $x_3$	6	12 ou 21

Figure 3 : Représentation des mouvements possibles dans un solide piézoélectrique et leurs notations de Voigt et tensorielle.

### I.2.3 a) Grandeurs mécaniques

La déformation quantifie la transformation géométrique d'un solide. Elle est décrite par le tenseur  $\varepsilon_{ij}$ , qui correspond à la partie symétrique du gradient spatial du déplacement mécanique. Ce tenseur s'exprime alors par la relation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) \text{ avec } u_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \text{ (sans unité)} \quad (1)$$

Le tenseur  $\varepsilon_{ij}$  d'ordre 2 peut être défini par une matrice 3x3 :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

La vitesse d'un point du solide est :

$$v_i = \dot{u}_i = \frac{\partial u_i}{\partial \tau} \text{ (m.s)}^{-1} \quad (2)$$

avec :  $\tau$  le temps.

La contrainte s'exerçant sur une surface arbitraire d'un solide dans la direction  $j$  est représentée par le vecteur de traction de Cauchy  $T_j$ . Il est défini comme étant la force de traction entre deux parties adjacentes du solide, séparées par une surface imaginaire  $S$  et divisée par l'aire de cette surface  $S$ . La direction et l'intensité de cette force dépend généralement de l'orientation de  $S$ . Ainsi, le vecteur de traction de Cauchy à un point donné du solide, est décrit par un tenseur, nommé le tenseur de contrainte de Cauchy  $\sigma_{ij}$ , et reliée au vecteur unité  $n$ , normal à la surface  $S$ , par la relation suivante :

$$T_j^{(n)} = n_i \sigma_{ij} \text{ avec } \sigma_{ij} = \frac{F_{ij}}{S} \text{ (N.m}^{-2}\text{)} \quad (3)$$

où  $\sigma_{ij}$  est le tenseur de Cauchy et  $F_{ij}$  le tenseur des forces qui s'appliquent sur la surface  $S$ .

Le tenseur de contrainte de Cauchy décrit l'état de contrainte à un point donné du solide soumis à une petite déformation. C'est un tenseur d'ordre 2, représenté par une matrice 3x3 :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Le premier indice  $i$  indique que la contrainte agit sur un plan normal à l'axe  $x_i$  et le second indice  $j$  représente la direction de la contrainte.  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$  correspondent à des contraintes normales et  $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}, \sigma_{21}, \sigma_{31}, \sigma_{32}$  à des contraintes de cisaillement

Le vecteur de traction à un point donné du solide est ainsi décrit par la relation :

$$T_j^{(n)} = [T_1^{(n)} \quad T_2^{(n)} \quad T_3^{(n)}] = [n_1 \quad n_2 \quad n_3] \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{32} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Notons que le principe de conservation du moment angulaire implique que le tenseur de contrainte est symétrique et donc que  $\sigma_{12} = \sigma_{21}, \sigma_{13} = \sigma_{31}, \sigma_{23} = \sigma_{32}$ . Ainsi, en notation de Voigt, le tenseur de stress de Cauchy peut-être simplifié en un vecteur à 6 dimensions de la forme :

$$\sigma = [\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \sigma_5 \quad \sigma_6] \quad (6)$$

La figure 4 représente les composants de la contrainte s'appliquant sur les faces d'un solide cubique. Les faces du cube sont numérotées de -3 à 3, les faces  $i$  sont normales à l'axe  $x_i$ , leur signe étant déterminé par l'orientation des axes. Les vecteurs  $e_1, e_2, e_3$  et  $T^{(e1)}, T^{(e2)}, T^{(e3)}$  correspondent respectivement aux vecteurs unité normaux aux faces du cube de solide et aux vecteurs de traction agissant sur ces faces.

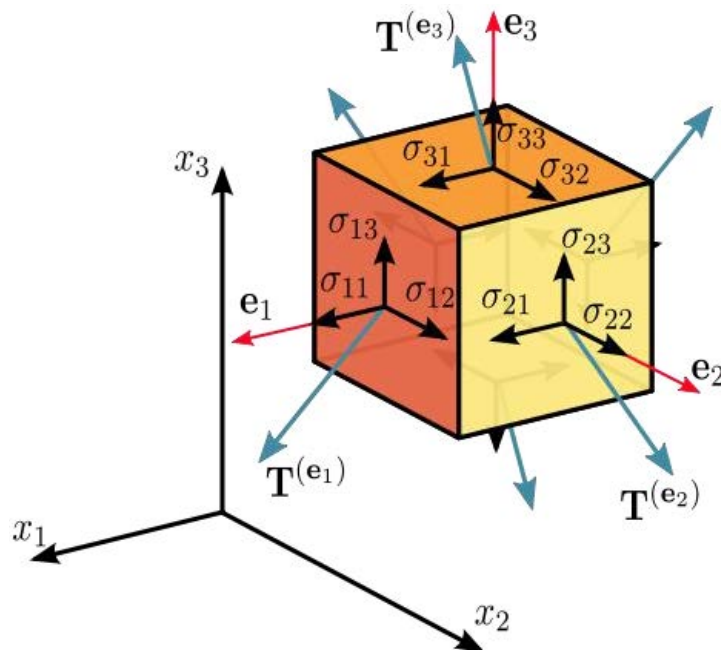


Figure 4 : Vecteur de traction et composant de la contrainte, au niveau du centre des faces d'un solide cubique.

D'après l'équation (3) et les formes intégrales des équations linéaires de l'équilibre de la quantité de mouvement, nous déduisons l'équation de la contrainte de déplacement :

$$T_{ij,i} = \rho \ddot{u}_j \quad (kg.m^{-2}.s^{-2}) \quad (7)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du matériau

Pour des milieux continus, la relation entre la contrainte et la déformation est décrite par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (8)$$

Ces trois tenseurs varient généralement d'un point à l'autre d'un solide anisotrope. Rappelons que le tenseur  $\varepsilon$  définit le déplacement des particules du solide au voisinage du point considéré tandis que le tenseur  $\sigma$  spécifie les forces que ces particules exercent entre elles. Ils sont donc indépendants des propriétés mécaniques du solide, à la différence du tenseur  $C$ , qui est ainsi également fonction de variables physiques telles que la température et la pression.

Le tenseur d'élasticité (ou de rigidité)  $C_{ijkl}$  ( $N.m^{-2}$ ) relie la déformation d'un solide anisotropique à sa contrainte mécanique. Ce tenseur d'ordre 4 comprend 81 coefficients élastiques et peut être représenté par une matrice  $3 \times 3 \times 3 \times 3$ , en notation tensorielle :

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{bmatrix} \quad (9)$$

Du fait des symétries inhérentes à  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  et  $C$ , sur les 81 coefficients de ce dernier, seulement 21 sont indépendants.

### 1.2.3 b) Paramètres électriques

Dans la théorie de la piézoélectricité, les équations complètes de l'électromagnétisme ne sont généralement pas nécessaires. L'approximation quasi électrostatique est adéquate puisque la vitesse de phase des ondes acoustiques est environ cinq ordres de grandeur plus faible que celle des ondes électromagnétiques. Sous ces conditions, les effets magnétiques sont négligeables comparé aux effets électriques.

Le champ électrique  $E$  est un vecteur qui représente la force générée par des charges électriques sur d'autres particules chargées. Son expression est la suivante :

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho_E}{\varepsilon_0} \quad (N.C^{-1}) \quad (10)$$

où  $\rho_E$  est la densité volumique de charge électrostatique ( $C.m^{-3}$ ) et  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ( $8,65.10^{-12} F.m^{-1}$ )

L'induction électrique  $D$  est un champ vectoriel qui représente comment un champ électrique  $E$  influence l'organisation de charges électriques dans un environnement donné. Il est exprimé par :

$$\nabla \cdot D = \rho_l \quad (C.m^{-2}) \quad (11)$$

avec  $\rho_l$  la densité volumique de charge libre ( $C.m^{-3}$ )

Dans un repère cartésien, les composantes du champ électrique et de l'induction électrique sont notées respectivement  $E_i$  et  $D_i$ . Ces vecteurs sont reliés entre eux par la relation :

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i \quad (C.m^{-2}) \quad (12)$$

avec  $P_i$  les composants du vecteur de polarisation

La permittivité  $\epsilon$  ( $F.m^{-1}$ ) est une mesure de la « résistance » rencontrée lors de l'établissement d'un champ électrique dans un matériau. Elle représente comment le champ électrique interagit avec un milieu diélectrique.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi) = \beta^{-1} \quad (F.m^{-1}) \quad (13)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  et  $\chi$  la permittivité relative du matériau et la susceptibilité électrique du matériau

Le champ électrique  $E_i$  est dérivable à partir du potentiel  $V$  (scalaire).

$$E = -\nabla V \quad \text{et} \quad E_i = -V_{,i} \quad (14)$$

Le vecteur de déplacement électrique  $D_i$  satisfait l'équation de l'électrostatique pour un isolant et :

$$D_{i,i} = 0 \quad (15)$$

Notons que, bien que les équations du champ électrique semblent statiques, elles dépendent du temps, car elles sont couplées aux équations dynamiques de mécanique présentées précédemment.

### 1.2.3 c) Équations de la piézoélectricité linéaire

Commençons par récapituler les grandeurs introduites précédemment :

	Nom	Expression	Unité	Dimension de la matrice
Grandeurs mécaniques	Contrainte	$T^{(n)} = n \cdot \sigma$	$N.m^{-2}$	(6,1)
	Déformation	$\epsilon = \frac{1}{2} ((\nabla u)^T + \nabla u)$	Sans unité	(6,1)
	Élasticité	$c = \frac{\partial T}{\partial S}$	$N.m^{-2}$	(6,6)
Grandeurs électriques	Champ de déplacement électrique	$D = \epsilon_0 E + P$	$C.m^{-2}$	(3,1)
	Champ électrique	$E = -\nabla V$	$V.m^{-1}$	(3,1)
	Permittivité	$\epsilon = \frac{\partial D}{\partial E}$	$m.F^{-1}$	(3,3)

Introduisons maintenant les coefficients piézoélectriques :

Notation	Description	Expression	Unité	Dimension de la matrice
<b>d</b>	Relie le déplacement électrique à la contrainte pour un champ électrique constant	$d = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial E}\right)_T$	C.N <sup>-1</sup>	(3,6)
<b>e</b>	Relie le déplacement électrique à la déformation pour un champ électrique donné	$e = \left(-\frac{\partial T}{\partial E}\right)_\epsilon = \left(\frac{\partial D}{\partial \epsilon}\right)_E$	C.m <sup>-2</sup>	(3,6)
<b>g</b>	Relie le champ électrique à la contrainte pour un champ de déplacement électrique constant	$g = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial D}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D$	m <sup>2</sup> .C <sup>-1</sup>	(6,3)
<b>h</b>	Relie le champ électrique à la déformation pour un champ de déplacement électrique constant	$d = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial E}\right)_T$	N.C <sup>-1</sup>	(6,3)

Les relations entre ces coefficients sont les suivantes :

$$d = (\epsilon)_T \cdot g = e \cdot (\epsilon)_E \quad (16)$$

$$e = (\epsilon)_\epsilon \cdot h = d \cdot (c)_E \quad (17)$$

$$g = (\epsilon^{-1})_T \cdot g = h \cdot (\epsilon)_D \quad (18)$$

$$d = (\epsilon^{-1})_\epsilon \cdot g = e \cdot (c)_D \quad (19)$$

Les grandeurs en indice d'une parenthèse sont considérées comme étant constantes.

La conservation de l'énergie pour un solide piézoélectrique linéaire est issue de la première loi de la thermodynamique :

$$\dot{U} = T_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} + E_i \dot{D}_i \quad (J \cdot s^{-1}) \quad (20)$$

avec  $U$ , l'énergie stockée dans le solide piézoélectrique.

La densité d'enthalpie électrique  $H$  est définie par :

$$H = U - E_i D_i \quad (21)$$

D'après les équations (20) et (21) :

$$\dot{H} = T_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} - D_i \dot{E}_i \quad (22)$$

Ce qui implique :

$$H = H(S_{kl}, E_k) \quad (23)$$

D'après les équations (22) et (23) :

$$T_{ij} = \frac{\partial H}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (24) \quad \text{et} \quad D_i = -\frac{\partial H}{\partial E_i} \quad (25)$$

Or :

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \varepsilon_{ji}} = 0, \quad i \neq j \quad (26)$$

Dans la théorie de la piézoélectricité linéaire, H est alors défini par :

$$H = \frac{1}{2} C_{ijkl}^E \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} - e_{kij} E_k \varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} \epsilon_{ij}^S E_i E_j \quad (27)$$

avec  $C_{ijkl}^E$ ,  $e_{kij}$  et  $\epsilon_{ij}^S$  les constantes élastique, piézoélectrique et diélectrique du matériau.

Généralement, il y a 21 constantes élastiques indépendantes, 18 constantes piézoélectriques indépendantes et 6 constantes diélectriques indépendantes.

Des équations (24), (25), (26) et (27) nous déduisons les équations constitutives de la piézoélectricité :

$$T_{ij} = C_{ijkl}^E \varepsilon_{kl} - e_{kij} E_k \quad (28)$$

$$D_i = e_{ikl} \varepsilon_{kl} + \epsilon_{ij}^S E_k \quad (29)$$

## I.3 Matériaux piézoélectriques

### I.3.1 différentes classes de matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques peuvent être de natures différentes : monocristaux semi-conducteurs, céramiques ferroélectriques ou même polymères. Certains d'entre eux peuvent être trouvés dans la nature, tels que le quartz, la topaze, la berlinite ou même le sucre (sucre de table). Les autres ont été développés et synthétisés par l'homme.

Nous présentons ici succinctement ces différentes classes de matériaux et leurs spécificités. Nous introduirons ensuite les propriétés du GaN, matériau employé au cours de cette thèse. Puis nous décrirons les propriétés exceptionnelles des nanofils piézoélectriques, et plus particulièrement des nanofils de GaN, qui apparaît comme un matériau prometteur pour la fabrication de piézo-générateurs.

#### I.3.1 a) Céramiques

Les céramiques sont des matériaux massifs inorganiques et non métalliques. Elles sont constituées d'atomes métalliques ou métalloïdes liés par des liaisons covalentes et ioniques à des atomes d'oxygène, d'azote ou encore de carbone. Elles peuvent être cristallines, semi-cristallines ou même amorphes (verre). Les céramiques polycristallines sont formées par la solidification du matériau à haute température ou par frittage, qui consiste à agglutiner une poudre du matériau à haute pression et haute température sans passer par une phase liquide. Les céramiques amorphes sont quant à elles formées par la trempe (refroidissement rapide) d'un matériau sous forme liquide.

Seules les céramiques cristallines présentent des propriétés piézoélectriques. Elles appartiennent à la famille des matériaux ferroélectriques, et sont généralement des mélanges binaires ou tertiaires polycristallins, de structure cristalline pérovskite déformée. Leurs différents grains possèdent une polarisation propre qu'il est possible d'aligner sur un même axe en soumettant le matériau à un champ électrique, induisant alors une polarisation macroscopique du solide. Les céramiques cristallines sont les matériaux piézoélectriques les plus utilisés dans l'industrie du fait de leurs grands coefficients piézoélectriques et de leur facilité de fabrication. Les céramiques piézoélectriques polycristallines les plus connues sont celles à base de titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) et les céramiques PZT (Titanio-Zirconate de Plomb). Il existe également des céramiques piézoélectriques

monocristallines, telles que le quartz ou les cristaux de niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou de tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$ ).

### 1.3.1 b) Polymères

Les polymères sont des macromolécules formées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition constitués par un ou plusieurs monomères (aussi appelés motifs). Il y a une cinquantaine d'années, il a été découvert que certains de ces polymères peuvent présenter de façon inhérente des propriétés piézoélectriques. Ils sont classés en trois catégories :

- 1- Les polymères piézoélectriques massifs :** Ces polymères peuvent être amorphes ou semi-cristallins. Un polymère semi-cristallin se caractérise par la présence de cristallites (des chaînes organisées dans une structure précise) intégrées dans le réseau amorphe. Ils ne présentent des propriétés piézoélectriques que si ils répondent à deux conditions. D'une part, leur structure doit intégrer des dipôles moléculaires et d'autre part, ces dipôles doivent pouvoir être orientés et conserver cette orientation. Ce processus de réorientation est appelé « poling » ; il consiste à placer le matériau sous un fort champ électrique à relativement haute température. La température permet aux chaînes ou aux cristallites de se réorganiser sous l'influence du champ électrique. Les polymères piézoélectriques massifs les plus connus sont le PVDF, le parylène-C, et les polyamides.
- 2- Les polymères cellulaires :** Ces polymères sont des électrets, c'est-à-dire des matériaux isolants dans lesquels des charges ont été implantées. Ils ne présentent pas de propriétés piézoélectriques inhérentes, mais ont une structure alvéolaire particulière : leur réseau intègre des poches de gaz, typiquement en forme de lentille de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Il est possible de fixer des charges électriques aux interfaces de ces poches de gaz avec le polymère, en soumettant le matériau à un fort champ électrique. L'ionisation du gaz projette des charges de signes opposés sur la surface du polymère. Ces charges résiduelles confèrent un comportement piézoélectrique au matériau. Le polymère cellulaire le plus connu est le polypropylène, soumis à des traitements thermiques particuliers.
- 3- Les polymères composites :** Ces polymères ne présentent pas de propriétés piézoélectriques inhérentes, mais intègrent d'autres matériaux piézoélectriques inorganiques. Ces matériaux composites présentent l'avantage d'avoir des propriétés propres aux différents matériaux qui le constituent. Ils intègrent généralement des microparticules ou nanoparticules piézoélectriques ou encore des fibres de matériaux piézoélectriques latéralement alignés (« (1-3) composite ») dans le réseau polymère souple.

### 1.3.1 c) Monocristaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques d'un isolant, sa bande de conduction étant séparée de sa bande de valence par une bande interdite, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant, bien que faible, est suffisante pour que sa conductivité soit intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Ils peuvent être séparés en deux groupes : les semi-conducteurs à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (appartenant à la colonne IV).

La plupart des semi-conducteurs piézoélectriques appartiennent au groupe II-VI ou au groupe III-V [Figure 5]. Les oxydes d'éléments issus des colonnes II, comme le ZnO, et les nitrures d'éléments issus de la colonne III, tel que le GaN, cristallisent principalement en deux phases différentes : zinc-blende (cubique) et wurtzite (hexagonale). Cette dernière phase se caractérise par l'absence de symétrie d'inversion ce qui lui confère ses propriétés piézoélectriques.

																		hydrogène 1 H 1,00794
																		hélium 2 He 4,002602
				III-V														lithium 3 Li 6,941
																		beryllium 4 Be 9,012182
																		boron 5 B 10,811
																		carbone 6 C 12,0107
																		azote 7 N 14,00644
																		oxygène 8 O 15,9994
																		fluor 9 F 18,9984032
																		néon 10 Ne 20,1797
																		aluminium 13 Al 26,9815386
																		silicium 14 Si 28,0855
																		phosphore 15 P 30,973762
																		soufre 16 S 32,066
																		chlore 17 Cl 35,4527
																		argon 18 Ar 39,948
																		potassium 19 K 39,0983
																		calcium 20 Ca 40,078
																		zinc 30 Zn 65,39
																		gallium 31 Ga 69,723
																		germanium 32 Ge 72,61
																		arsenic 33 As 74,92160
																		sélénium 34 Se 78,96
																		brome 35 Br 79,904
																		krypton 36 Kr 83,80
																		cadmium 48 Cd 112,411
																		étain 50 Sn 118,710
																		antimoine 51 Sb 121,760
																		tellure 52 Te 127,60
																		iode 53 I 126,90447
																		xénon 54 Xe 131,29
																		mercure 80 Hg 200,59
																		thallium 81 Tl 204,3833
																		plomb 82 Pb 207,2
																		bismuth 83 Bi 208,98040
																		polonium 84 Po [209,9824]
																		astate 85 At [209,9871]
																		radon 86 Rn [222,0176]

Figure 5: Éléments II-IV et III-V du tableau périodique

### 1.3.2 Propriétés du GaN

Nous donnons ici les propriétés de base du GaN, matériau central de cette thèse.

#### 1.3.2 a) Propriétés structurales

Le GaN, à l'instar des autres matériaux III-N (InN, AlN et leurs alliages ternaires et quaternaires), peuvent cristalliser en 3 phases cristallines différentes : wurtzite, zinc-blende et sel gemme [Figure 6].

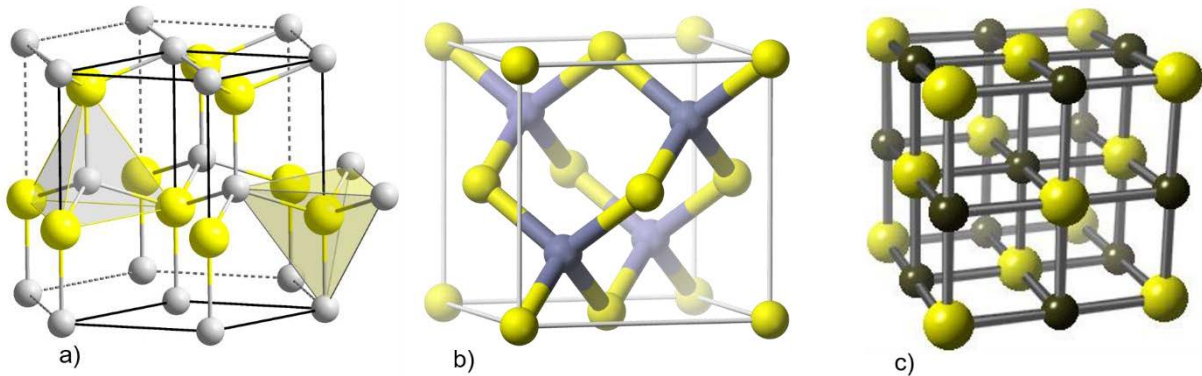


Figure 6 : Phases cristallines des matériaux III-V, a) Wurtzite, b) Zinc-blende et c) sel gemme.

Les phases zinc-blende et sel gemme sont cubiques tandis que la phase wurtzite est hexagonale. La structure sel gemme s'obtient uniquement dans des conditions extrêmes de pression et de température, non compatible avec l'épitaxie [27]. La phase stable thermodynamiquement est la phase wurtzite et c'est également celle qui présente des propriétés piézoélectriques. Nous ne considérerons que le GaN de structure wurtzite dans ce manuscrit.

La cellule unité de cette phase est détaillée dans la figure 7. Elle contient 2 atomes de N et deux atomes de Ga. Ses paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont respectivement 3,189 Å et 5,185 Å. La phase cristalline wurtzite appartient au groupe spatial  $P6_3mc$  ; elle est composée de deux mailles cristallines hexagonales compactes interpénétrées, formées respectivement par des atomes de Ga et des atomes de N. Ces deux sous-mailles sont idéalement espacées de  $u = \frac{3}{8} \times c$  dans la direction [0001]. Chaque atome de N est lié à 4 atomes de Ga et vice-versa, par des liaisons de longueur  $u$ . En pratique, pour les III-V, la maille wurtzite n'est pas idéale et le rapport  $c/a$  diffère de l'idéalité ( $c/a = 1,633$ ). Pour le GaN, Il vaut 1,626 ; il en résulte une distorsion des tétraèdres formés par ses atomes.



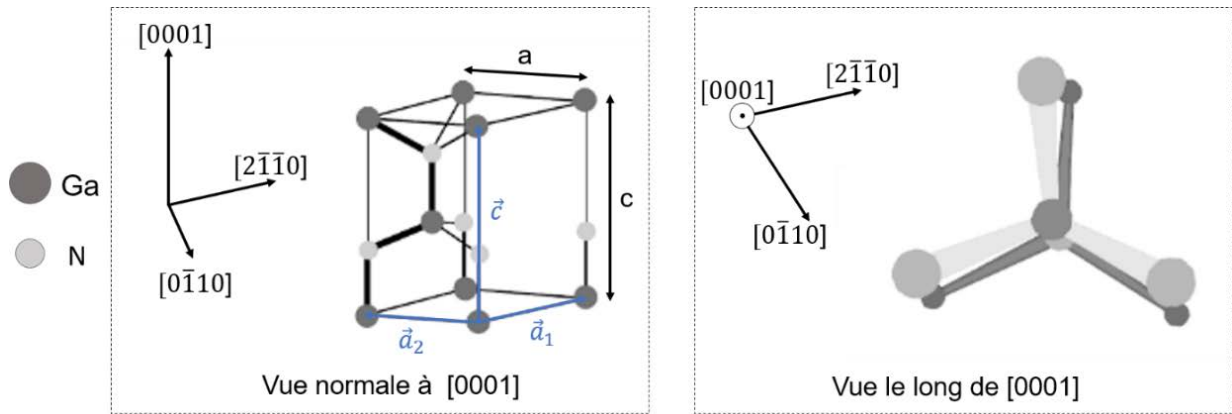


Figure 7 : Figure tirée de [27]. Cellule unité du GaN de phase wurtzite. Les paramètres de maille de la structure wurtzite sont  $a$  et  $c$ .  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  représentent les vecteurs de la base du réseau hexagonal.

La structure wurtzite est ainsi formée d'un empilement de plans dans une séquence ABABA...[Figure 8, a)]. Du fait de l'absence de symétrie d'inversion, ses directions  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes et la phase wurtzite possède donc une polarité [Figure 8, b) et c)]. Pour distinguer ces polarités, nous considérons la direction de la liaison Ga-N colinéaire à l'axe  $c$  de la maille wurtzite. Par convention, le vecteur sortant de l'atome de Ga et pointant vers l'atome de N définit la direction  $[0001]$ , la direction positive de l'axe  $c$ . Le GaN est dit de polarité métal, ou cationique, si sa direction de croissance est  $[0001]$  et de polarité azote, ou anionique, lorsqu'il croît dans la direction  $[000\bar{1}]$ .

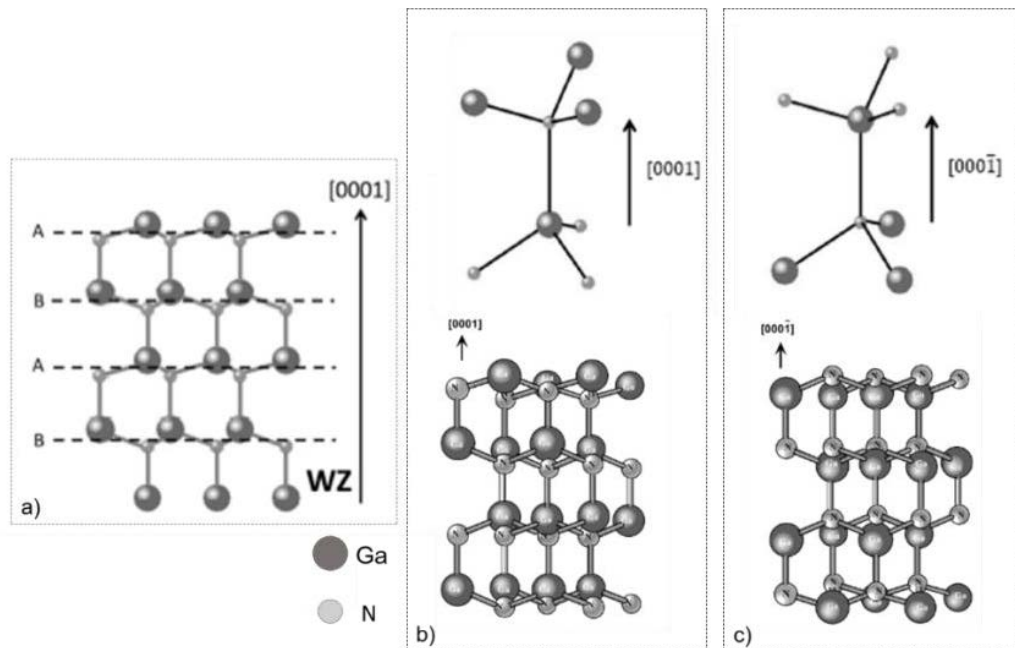


Figure 8 : Figures tirées de [27]. Structure wurtzite du GaN ; a) Représentation bidimensionnelle de la séquence d'empilement, polarité métal, b) Représentation en boules et bâtons de la polarité métal, c) Représentation en boules et bâtons de la polarité azote.

### I.3.2 b) Propriétés mécaniques

Dans le cas d'une structure cristalline wurtzite, la matrice d'élasticité  $C_{ijkl}$  a la forme suivant :

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1122} & C_{1111} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{1133} & C_{3322} & C_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} \end{bmatrix} \quad (29)$$

Parmi ces 6 coefficients élastiques, 5 sont indépendants et  $C_{1212} = \frac{(C_{1111} - C_{1122})}{2}$ .

Les coefficients  $C_{1111}$  et  $C_{3333}$  représentent l'élasticité du solide soumis à une contrainte normale, respectivement dans le plan et dans l'axe du cristal. Les coefficients  $C_{1133}$  et  $C_{1122}$  représentent l'élasticité des faces du cristal soumises à une contrainte de cisaillement. Enfin, les coefficients  $C_{2323}$  et  $C_{1212}$  décrivent le comportement du cristal lorsqu'il subit une contrainte de torsion.

Pour le GaN ces coefficients ont été déterminés théoriquement et expérimentalement. Ils sont regroupés dans le tableau 1 :

Coefficient (notation tensorielle et notation de Voigt)	Valeur théorique (GPa) [28]	Valeur expérimentale (GPa) [29]
$C_{1111}, C_{11}$	396	$390 \pm 15$
$C_{3333}, C_{33}$	476	$398 \pm 20$
$C_{1133}, C_{13}$	64	$106 \pm 20$
$C_{1122}, C_{12}$	144	$145 \pm 20$
$C_{2323}, C_{44}$	91	$105 \pm 20$
$C_{1212}, C_{66}$	126	$123 \pm 10$

Tableau 1 : Coefficients élastiques du GaN calculés et mesurés.

Notons que le GaN à une limite de déformation plastique, qui correspond à la contrainte seuil à partir de laquelle la déformation n'est pas complètement réversible, relativement élevé, de l'ordre de 100 MPa. Elle est un ordre de grandeur au-dessus de celle du ZnO par exemple. Ceci implique que lors de l'application d'une déformation au GaN, il est moins sujet que le ZnO à la formation de dislocations, qui peuvent à terme fragiliser le cristal.

### I.3.2 c) Propriétés piézoélectriques

Dans le cas des semi-conducteurs de structure wurtzite, les matrices des coefficients piézoélectriques  $e$  et  $d$  ont la forme suivante, en notation de Voigt :

$$e_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Ces matrices présentent toutes deux 3 éléments non nuls,  $e_{33}$ ,  $e_{31}$ ,  $e_{15}$  et  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{15}$ , qui correspondent aux 3 modes de sollicitation principaux, respectivement, longitudinale, transverse et en cisaillement [Figure 9].

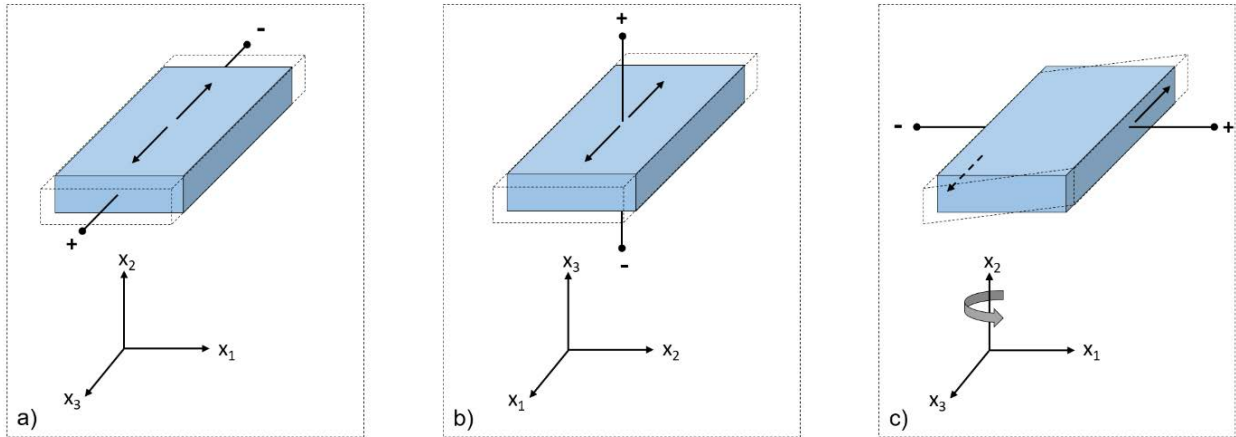


Figure 9 : Représentation des 3 modes de sollicitation principaux : a) longitudinal (33), b) transverse (31) et c) cisaillement (15)

La polarisation dans le cristal peut être calculée en fonction de la contrainte ou de la déformation, en notation de Voigt :

$$P_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{ijk} \sigma_{jk} \quad \text{et} \quad P_i = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{ijk} \varepsilon_{jk}$$

$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Il existe une certaine disparité dans les valeurs données dans la littérature pour les  $e_{ij}$  [16], [30]–[32] [Tableau 2], mais ils sont toujours au moins un ordre de grandeur au-dessus de ceux des autres matériaux III-V ou II-VI, à cause de l'ionicité importante de la liaison III-N.

Coefficient piézoélectrique (C.m <sup>-2</sup> )			Polarisation spontanée (C.m <sup>-2</sup> )
$e_{15}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$P_i$ (C.m <sup>-2</sup> )
-0,30 [16]	-0,33 [33] à -0,49 [16]	0,65 [33] à 0,73 [16]	-0,029 [16]

Tableau 2 : Coefficients piézoélectriques et polarisation spontanée du GaN.

De plus, pour les semi-conducteurs III-N et leurs alliages, la différence d'électronégativité entre les atomes métalliques et les atomes de N induit une polarisation spontanée, un dipôle orienté le long de chaque liaison chimique. Du fait de la non-centrosymétrie de la structure wurtzite, amplifiée par l'écart à l'idéalité du rapport  $c/a$ , ces dipôles ne se compensent pas et il en résulte une polarisation résiduelle le long de l'axe  $c$  de la maille wurtzite. Elle est appelée polarisation spontanée, car elle est présente sans que le solide ne soit déformé, et ce même dans une structure hexagonale idéale [Nye85]. Cette polarisation spontanée, notée  $P_{sp}$ , est parallèle à l'axe  $c$  et orientée des atomes d'azote vers les atomes de gallium. Elle est antiparallèle à la direction de croissance  $[0001]$  pour une structure de polarité métal et parallèle à la direction de croissance  $[000\bar{1}]$  pour une structure de polarité azote [Figure 10 a) et b)]. Son intensité est de -0,029 C.m<sup>-2</sup> dans le GaN.

La polarisation piézoélectrique apparaît lorsque le cristal est soumis à une contrainte suffisante pour induire sa déformation. Si nous appliquons une contrainte selon l'axe polaire  $[0001]$ , les centres de gravité des charges positives et négatives s'éloignent, conduisant alors à la formation

de dipôles élémentaires. Ces derniers sont à l'origine de la polarisation piézoélectrique notée  $P_{Pz}$ . L'orientation de cette polarisation est définie par la structure cristalline du solide et par la contrainte appliquée. Ainsi, lorsqu'un nanofil est soumis à une force de compression, la polarisation piézoélectrique est orientée antiparallèlement à la polarisation spontanée, alors qu'elle est orientée parallèlement à la polarisation spontanée lorsque le système est en tension [Figure 10 c) et d)].

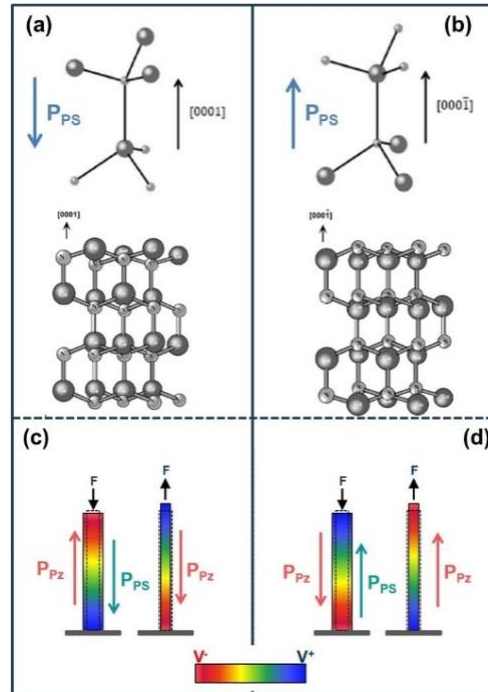


Figure 10 : a) Orientation de la polarisation spontanée dans du GaN de polarité Ga, b) orientation de la polarisation spontanée dans du GaN de polarité N, c) orientation des polarisations spontanées et piézoélectriques dans un nanofil de GaN de polarité Ga, lorsqu'il est soumis à une compression ou à une tension et d) orientation des polarisations spontanées et piézoélectriques dans un nanofil de GaN de polarité N, lorsqu'il est soumis à une compression ou à une tension.

### 1.3.2 d) Propriétés optiques

Comme les autres semi-conducteurs III-N, le GaN est caractérisé par une large bande interdite directe, ce qui signifie que le minimum de sa bande de conduction se trouve juste au-dessus du maximum de sa bande de valence. La structure cristalline wurtzite induit un fort champ cristallin et des interactions spinorbitales qui lèvent la dégénérescence de sa bande de valence en 3 sous bandes : bande de trous lourds, bande de trous légers et bande split-off [Figure 11].

De par leur grand gap direct, (3,39 eV à 300K pour le GaN [27]), les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs qui présentent des propriétés attractives. En effet, ils peuvent couvrir l'ensemble du spectre visible ainsi que le domaine des ultraviolets A (320 nm-400 nm) and B (280 nm-320 nm). De plus, la combinaison des différents composés binaires permet la fabrication d'hétérostructures utilisées pour les applications micro et optoélectroniques.

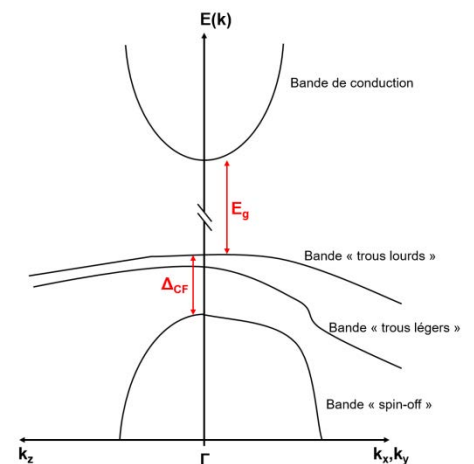


Figure 11 : schéma reproduit de [27] Schéma de la bande de valence et de conduction des cristaux wurtzite autour du point  $\Gamma$ .

Dans les structures à symétrie wurtzite, le champ électrique interne résultant de la combinaison de la polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique gouverne les propriétés optiques des hétérostructures. En effet, dans le cas d'un matériau (dit matériau « puit » ou « disque » pour le cas des nanofils) encapsulé dans un autre dont le gap est plus élevé (dit matériau barrière), le fort champ électrique interne induit une courbure de leurs bandes. Il en résulte un confinement des porteurs, électrons et trous, par un potentiel triangulaire, c'est l'effet Stark quantique confiné. Ce dernier conduit alors à un décalage de l'émission dans le rouge et à une séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous ce qui réduit la force d'oscillateur des recombinaisons radiatives et donc une diminution du coefficient d'amplification optique.

### **1.3.3 Nanofils piézoélectriques**

Depuis la démonstration de génération piézoélectrique par des nanofils de ZnO par Wang et al. en 2006 [2] les nanofils sont apparus comme ayant le potentiel pour fortement améliorer les performances des dispositifs piézogénérateurs en raison de leur propriétés spécifiques :

#### **1.3.3 a) Propriétés mécaniques des nanofils**

Les nanofils piézoélectriques, tels que les nanofils III-Nitrures ou de ZnO, sont caractérisés par une très bonne qualité cristalline, résultant de l'absence de défauts de type dislocations ou insertions cubiques. De ce fait, ils peuvent être soumis à des déformations élastiques importantes sans conduire à des déformations plastiques ou à une fracture [34]. Ils présentent ainsi des propriétés mécaniques supérieures à celles des couches 2D. Du fait de leur grand facteur de forme (hauteur/diamètre), les nanofils sont également caractérisés par une très grande flexibilité. Ils peuvent donc être fléchis sous l'action d'une force appliquée extrêmement faible, de l'ordre de quelques pico/nano-Newtons [35]. Ainsi, très peu d'énergie cinétique est nécessaire pour faire fonctionner un nanogénérateur ou un dispositif piézogénérateur. Enfin, les nanofils sont caractérisés par une plus grande robustesse et une plus grande résistance à la fatigue que les matériaux 2D, prolongeant ainsi la durée de vie des nanosystèmes dans lesquels ils sont intégrés.

Les propriétés mécaniques des nanostructures telles que le module de Young et la limite d'élasticité sont des paramètres importants pour estimer leur capacité de déformation lorsqu'elles sont soumises à une force, et tout particulièrement pour l'étude de leurs propriétés piézoélectriques. Bien que les valeurs du module d'élasticité reportées pour les nanofils de ZnO présentent une certaine dispersion, il existe un consensus sur l'existence d'effets dimensionnels sur sa valeur pour des nanofils de ZnO orientés dans la direction [0001]. Lorsque leur diamètre diminue en dessous de 100 nm, la valeur du module d'élasticité augmente par rapport à la valeur du matériau massif [36]–[38]. Ce phénomène est plus prononcé lorsque les nanostructures sont sollicitées en flexion, qui induit une déformation importante de leur maille cristalline, que lorsqu'elles sont sollicitées axialement [38]. Pour ce qui est des nanofils de GaN, Bernard et al. [39] ont collecté les différentes valeurs de module d'élasticité rapportées dans la littérature pour des nanofils de GaN. De même que pour les nanofils de ZnO, il existe une relative disparité dans ces résultats. Cette étude montre que l'effet dimensionnel sur le module de Young des nanofils de GaN dopé-n n'est observé que pour des nanofils dont le diamètre est inférieur à 20 nm.

La mécanique de rupture des nanofils est également importante à considérer puisqu'elle influe sur la fiabilité et la durée de vie des systèmes dans lesquels ils sont incorporés. De nombreuses études, théoriques et expérimentales, ont été réalisées pour caractériser les propriétés mécaniques des nanofils piézoélectriques. Espinosa et al. [40] ont publié une revue de ces différentes études menées sur différentes nanostructures piézoélectriques, mais principalement sur des nanofils de ZnO. Ainsi il est rapporté que les nanofils de ZnO [41], tout comme ceux de GaN [42] ont une force de fracture nettement supérieure à celle du matériau massif.

Bien que leurs caractéristiques mécaniques n'aient pas été quantifiées, nous avons observé expérimentalement que nos nanofils de GaN présentent une grande résistance à la rupture et à la fatigue, ainsi qu'une grande flexibilité. En effet, il est possible de les déformer jusqu'à les coucher sur la surface du substrat avec une pointe d'AFM, de façon réversible, et avec de faibles forces (de l'ordre de quelques nN).

### 1.3.3.b) Propriétés électriques

La faible section des nanofils leur confère un très grand rapport *surface/volume* et les rend donc très sensibles aux effets de charges de surface, qui influencent grandement leurs propriétés de conduction [43]. Dans les nanofils, ces effets induisent localement aux bords des surfaces un encrage (pinning) du niveau de Fermi. Pour conserver leur neutralité électrique, une couche de déplétion se forme à leurs interfaces avec le milieu extérieur et la conduction est confinée dans le cœur du nanofil, dans sa zone non déplétée. Si le diamètre des nanofils est inférieur à un diamètre critique (deux fois la largeur de déplétion), les nanofils sont complètement déplétés. Ce diamètre critique dépend du dopage de la nanostructure et de ses états de surface (qui peuvent être modifiés par l'environnement [44] ou par des traitements de surface [45]). Ainsi, il a été démontré que la conductivité de nanofils de ZnO peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon l'environnement dans lequel est faite la mesure (air, vide, azote ou oxygène). Ce phénomène est lié à l'absorption de molécules aux interfaces des nanofils avec le milieu extérieur, qui piègent plus ou moins de porteurs.

Lorsque l'encrage du niveau de Fermi couvre toute la surface d'un nanofil, une augmentation de la différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction est induite et donc une diminution de la densité des porteurs libres dans le nanofil est observée [46], [47]. Bien que cet effet peut avoir des conséquences indésirables pour le fonctionnement des nanodispositifs électroniques et optoélectroniques, il peut apparaître comme une opportunité dans piézogénérateurs à base de nanofils. En effet, les porteurs libres sont connus pour détériorer la réponse piézoélectrique du générateur en raison de leur effet d'écrantage des charges piézoélectriques [48]. La réduction de leur densité au bord des nanostructures peut donc conduire à la formation dans les nanofils d'un champ piézoélectrique plus fort.

### 1.3.3.c) Propriétés piézoélectriques

La caractérisation expérimentale des propriétés piézoélectriques des nanofils n'est pas triviale. En effet, à cause du couplage électromécanique, la mesure des coefficients piézoélectriques est plus difficile que celle des coefficients élastiques et très peu d'études ont été réalisées à ce jour. Il reste encore beaucoup à faire pour acquérir une compréhension complète des mécanismes piézoélectriques et du couplage électromécanique de ces nanostructures. Les principales techniques de mesure de ces propriétés sont la microscopie à force piézoélectrique qui est un mode spécifique de la microscopie par force atomique [40], et les mesures vibrationnelles [49].

Les nanostructures unidimensionnelles présentent des propriétés piézoélectriques exaltées comparées à leur équivalent massif [Tableau 2]. Leur rapport d'aspect important leur confère une grande flexibilité, qui permet de leur imprimer des déformations importantes avec de faibles forces (de l'ordre du piconewton ou nanonewton) [50]. L'exaltation des propriétés piézoélectriques des nanostructures 1D est expliquée par leurs propriétés mécaniques, par des effets de surface [3,4 et 40], et, lorsqu'ils sont déformés latéralement, par le phénomène de la flexoélectricité [51]. La flexoélectricité résulte du grand gradient de contrainte au sein des nanostructures en flexion et de leur basse dimensionnalité. Les mailles cristallines sont déformées de façon non uniforme, ce qui accroît les coefficients piézoélectriques des nanostructures et peut même faire naître l'effet piézoélectrique dans des structures centrosymétriques. Ainsi, Zhao et al. [3] et Minary et al. [40] ont démontré expérimentalement l'accroissement du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , respectivement pour des nanostructures de ZnO et de GaN dont le diamètre est inférieur à 100 nm, comparé à leur

équivalent massif [surlignage orange dans le Tableau 3]. Les valeurs de ces coefficients peuvent dépasser jusqu'à 6 fois celles du matériau massif.

Matériaux	nanostructures	Coefficients mesurés (pm/V)	Coefficients du matériau massif (pm/V) [27]
ZnO	Nanoruban ( $\varnothing = 65\text{nm}$ ) [3]	$d_{33} = 14,3 \text{ à } 26,7$	$d_{33} = 3,62$
	Nanopilier ( $\varnothing = 300 \text{ nm}$ ) [52]	$d_{33} = 7,5$	
	Nanopilier ( $150 < \varnothing < 500 \text{ nm}$ ) [53]	$d_{33} = 0,4 \text{ à } 9,5$	
GaN	Nanofil ( $64 \text{ nm} < \varnothing < 191 \text{ nm}$ ) [40]	$d_{33} = 12,4 \text{ à } 13,2$ $d_{13} = -9,4 \text{ à } -10,1$ $d_{15} = -9,9 \text{ à } -10,5$	$d_{33} = 2,8 - 3,7$ $d_{13} = -1,9 - -1,4$ $d_{15} = -3,2$
	Nanofil ( $\varnothing = 64 \text{ nm}$ ) [54]	$d_{15} = -10$	

Tableau 3 : Coefficients piézoélectriques de nanostructures de GaN et de ZnO, mesurés expérimentalement.

Notons que certaines mesures présentent des coefficients inférieurs à ceux du matériau massif, en particulier ceux reportés par Scrymgeour et al. sur des nanopiliers de ZnO de diamètre compris entre 150 et 500 nm et de longueur de 400 à 600 nm. Cette étude a démontré la corrélation directe entre les propriétés électriques et les propriétés piézoélectriques des nanostructures. En effet, les nanopiliers avec les coefficients piézoélectriques les plus faibles présentaient également les résistivités les plus faibles (de 0,1 à 155  $\Omega\cdot\text{m}$ ). Nous avons vu plus haut que la conductivité des nanostructures était grandement influencée par les effets de surface et ainsi notamment par l'environnement. Nous pouvons ainsi entrevoir l'intrication complexe entre les valeurs des coefficients mesurés, l'environnement dans lequel est faite la mesure et les différents traitements chimiques subis par l'échantillon.

La détermination de ces propriétés piézoélectriques par la simulation avec des méthodes ab initio est limitée par le coût des simulations impliquant des nanofils de diamètre supérieur à quelques dizaines de nm. En conséquence, ces études sont relativement peu nombreuses et la plupart considèrent des nanostructures de moins de 5 nm de diamètre [4], qui sont en pratique difficiles, voire impossibles à synthétiser. Ces simulations montrent néanmoins l'accroissement des coefficients piézoélectriques des nanostructures lorsque leur section diminue, jusqu'à deux ordres de grandeur pour un nanofil de moins d'un nanomètre de diamètre. Dai et al. [55] ont également étudié les effets de surface à l'aide de ces simulations et ont ainsi pu extraire les constantes piézoélectriques de surface.

Ainsi, les nanofils piézoélectriques de par leur grand rapport d'aspect présentent des propriétés mécaniques et piézoélectriques supérieures à celles de leurs équivalents massifs, ce qui a été démontré aussi bien expérimentalement que théoriquement. Ces caractéristiques leur donnent un fort potentiel pour la fabrication de piézogénérateurs ultracompacts et efficaces.

### **I.3.4 État de l'art des piézo-générateur à base de nanofils piézoélectriques**

#### **I.3.4 a) Généralités**

Avant de commencer cette partie, il est important de définir les concepts de nanogénérateur et piézo-générateur afin d'éviter toute confusion. Le concept de « Nanogénérateur » définit la capacité d'un seul nanofil à convertir une déformation mécanique en énergie électrique. Le concept de « Piézo-générateur » définit quant à lui un dispositif macroscopique intégrant un réseau de nanostructures 1D (à savoir un réseau de nanogénérateurs) et générant une énergie piézoélectrique en réponse à sa déformation.

#### **1- Piézoconversion à partir de nanostructures unidimensionnelles uniques :**

La génération d'énergie électrique à partir de la déformation de nanostructures unidimensionnelles (1D) a été démontrée en 2006 par l'équipe du professeur Wang de l'Institut Technologique de Géorgie en utilisant des nanofils (NFs) de ZnO [2]. Aujourd'hui les tensions maximales piézo-générées par les nanofils de ZnO peuvent atteindre 45 mV pour les nanofils dopés-n [20] et 80 mV pour les nanofils dopés-p [21].

La capacité de piézoconversion a également été démontrée à partir d'autres nanostructures piézoélectriques telles que CdS [56], CdSe [50], PZT [57], BaTiO<sub>3</sub> [58].

Les matériaux Nitrures, malgré leurs très bonnes propriétés piézoélectriques [16], sont beaucoup moins étudiés pour la réalisation de piézo-générateurs. La première génération électrique résultante de la déformation de nanopiliers de GaN a été mise en évidence en 2007 par Su et al. [17]. Mais c'est seulement à partir de 2010 que les nanofils Nitrures ont été étudiés pour la réalisation de piézo-générateurs. Le groupe du Pr Z.L. Wang, qui a introduit le concept de nanogénérateur à base de nanofils de ZnO, a mesuré la réponse piézoélectrique des nanostructures binaires de nitrure, GaN, AlN et InN et de l'alliage ternaire AlGaIn [59]. Ainsi il a été démontré une réponse électrique pour toutes les nanostructures excepté pour les nanocônes d'AlN. Les dispersions de piézo-génération entre les différents matériaux ont été attribuées à leur différence de dopage. Le fort potentiel des nanostructures Nitrures a été confirmée par la mesure de tensions de sorties pouvant atteindre, par nanofil, 440 mV [18] pour le GaN (Résultat obtenu au LPN) et 1V [19] pour l'InN. Cette dernière tension de sortie obtenue pour l'InN reste jusqu'à présent la valeur mesurée la plus élevée tous nanofils semi-conducteur piézoélectriques confondus.

#### **2- Piézoconversion à partir de piézo-générateurs intégrant des nanostructures :**

Parallèlement aux caractérisations et aux études fondamentales réalisées par la communauté scientifique sur les nanofils piézoélectriques, des équipes de chercheurs ont évalué expérimentalement l'efficacité de l'intégration de ces derniers au sein de dispositifs générateurs macroscopiques. Les nanofils de ZnO sont les nanostructures les plus utilisées dans ces recherches et de nombreux piézo-générateurs ont été fabriqués. En ce qui concerne les piézo-générateurs à base de nanofils d'éléments III-N, malgré les fortes réponses piézoélectriques démontrées sur nanofils uniques, seulement trois piézo-générateurs sont rapportés dans la littérature (dont un développé au cours de cette thèse). Quelques autres piézo-générateurs à base de nanofils de céramiques de niobate [60], [61] ou de titanozirconate de plomb [62] ont également été fabriqués.

Notons que cet état de l'art n'a pas pour but d'être exhaustif, mais de présenter les différentes configurations possibles et les puissances typiques générées par ces dispositifs. Les tensions et courant générées par les piézo-générateur mentionnés dans cet état de l'art correspondent respectivement aux tensions de circuit ouvert et aux courants de court-circuit des dispositifs. Les piézo-générateurs qui ont été développés ces dernières années ont fait appel à :

- Différents modes de collection des énergies produites : Un contact Schottky en contact direct avec les nanostructures ou une couche capacitive;



- Différents modes de sollicitation des nanofils : sollicitation des nanofils du réseau en flexion ou en compression axiale, les nanostructures étant alignés horizontalement ou verticalement dans le piézogénérateur.

Je donne ici quelques exemples de réalisation de piézogénérateurs intégrant des nanostructures unidimensionnelles. Il faut noter qu'il n'existe pas aujourd'hui dans la littérature de consensus sur l'évaluation des performances des piézogénérateurs fabriqués. La performance électrique est soit donnée en valeur absolue soit normalisée par rapport au volume du générateur ou de sa surface. Certains auteurs ne donnent que les valeurs de tensions et courant, tandis que d'autres donnent des valeurs de densité de puissance. De plus, les efforts mécaniques appliqués aux dispositifs sont difficiles à comparer. Ces raisons font qu'il est difficile de confronter les performances de ces dispositifs. Lorsque la puissance générée n'est pas donnée, nous avons essayé de l'estimer à partir des paramètres fournis dans les publications quand cela était possible.

### 1.3.4 b) Piézogénérateurs à base de nanofils de ZnO

Les nanofils de ZnO, grâce leur facilité de synthèse et leurs propriétés piézoélectriques, ont été le matériau le plus utilisé pour la fabrication de piézogénérateurs intégrant des nanostructures 1D piézoélectriques. Ils présentent des designs variés que nous allons classer selon le mode de sollicitation des nanofils et du microdispositif.

#### 1- Sollicitation des nanofils en flexion

Dans ce mode de sollicitation en flexion des nanostructures, les auteurs considèrent très généralement des réseaux de nanofils alignés verticalement. Avec ce mode de sollicitation, le piézopotential est antisymétrique par rapport à l'âme du nanofil. Il est donc en pratique très difficile de solliciter collectivement un ensemble de nanofils en flexion tout en évitant de contacter électriquement la totalité de leurs sommets, ce qui conduirait à une neutralisation de leur piézopotential [2]. Le premier piézogénérateur intégrant des nanofils a été fabriqué par Wang et al. en 2007 [6]. Ce dispositif émule le fonctionnement d'un nanogénérateur en remplaçant la pointe d'AFM par une électrode "zig-zag" de platine [Figure 12, C]. Cette dernière est formée de rainures de sections triangulaires qui permettent la déformation latérale des nanofils de ZnO tout en ne contactant qu'un seul de leur bord [Figure 12, D]. Ce premier piézogénérateur délivre un courant continu maximal de l'ordre du nA et une tension d'environ 0,5 mV. Bien que ce désign ait eu le mérite de démontrer la faisabilité des piézogénérateurs à base de nanofils, il souffre néanmoins d'une faible efficacité de transduction, car seuls les nanofils ayant la dimension et l'orientation adéquate pour contacter l'électrode "zig-zag" participent à la piézoconversion.

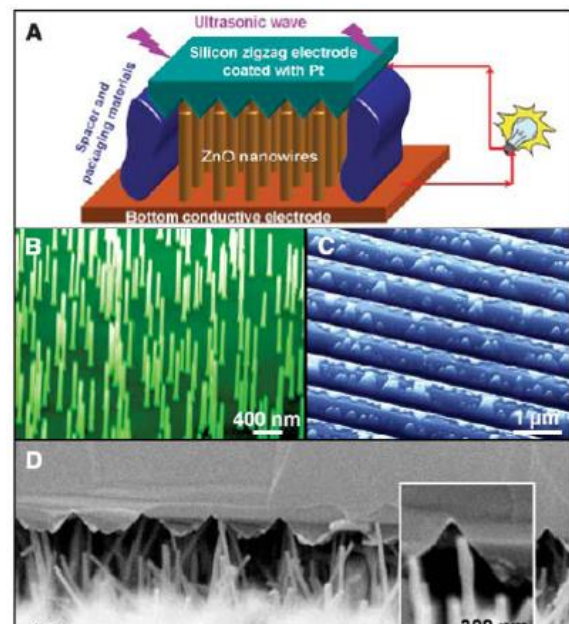


Figure 12 : Image tirée de [Wang2007], A) Schéma du piézogénérateur, B) Image MEB du réseau de nanofils, C) Image MEB de l'électrode « zig-zag », D) Image de MEB de l'électrode « zig-zag » en contact avec le réseau de nanofils.

Un autre design développé par Quin et al. en 2008 [63] consiste à induire une friction entre deux fibres recouvertes de nanofils de ZnO [Figure 13]. Dans ce design, l'une des deux fibres sert d'électrode, ses nanofils étant recouverts d'or, et applique la déformation sur des nanofils de ZnO recouvrant la seconde fibre. Le piézopotential des nanofils ainsi déformés induit le passage d'un courant dans le circuit. Ce piézogénérateur délivre un courant continu maximal d'environ 4 nA et une tension d'environ 1 mV. Ce type de design a été développé dans l'optique d'être intégré dans des fibres textiles.

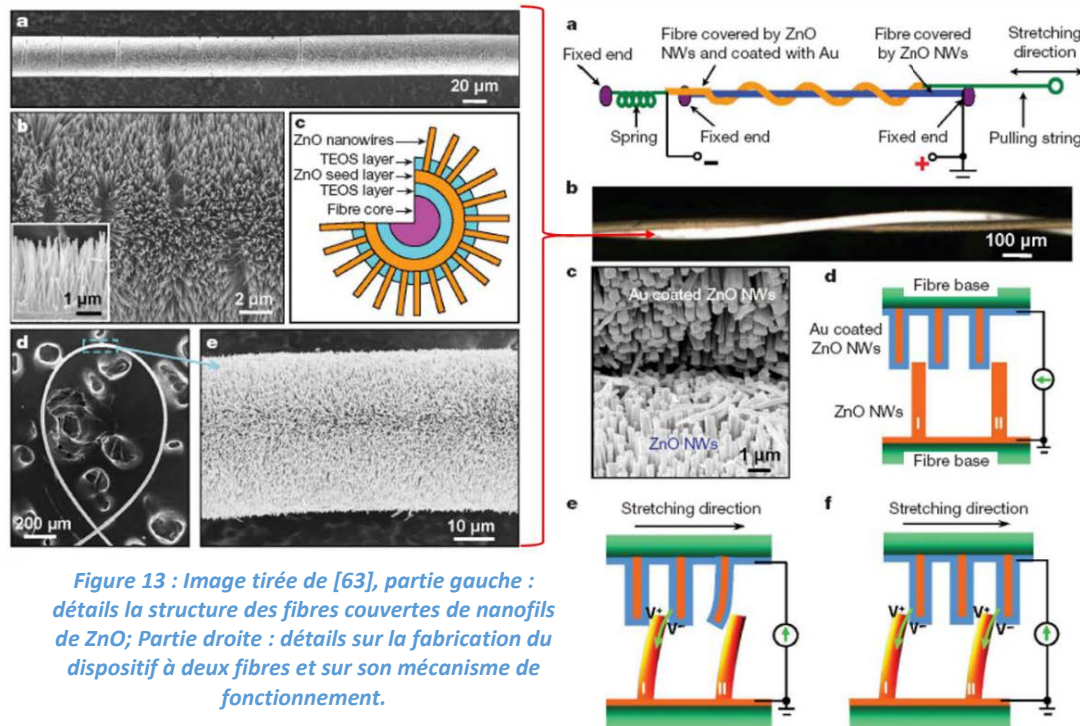


Figure 13 : Image tirée de [63], partie gauche : détails la structure des fibres couvertes de nanofils de ZnO; Partie droite : détails sur la fabrication du dispositif à deux fibres et sur son mécanisme de fonctionnement.

## 2- Sollicitation des nanofils en compression/extension

La plupart des piézogénérateurs à base de nanofils piézoélectriques utilisent un réseau de nanofils alignés verticalement et sollicités en compression. Cette configuration à l'avantage d'être généralement la plus facile à réaliser technologiquement, puisque les nanostructures croissent d'ordinaire perpendiculairement à leur substrat, qui sert alors d'électrode. Typiquement, les nanofils sont encapsulés dans une matrice de polymère qui empêche leur flambage ou leur mise en contact (induisant alors une neutralisation du piézopotential) et qui facilite le transfert de la déformation appliquée aux nanostructures.

Nous pouvons distinguer alors deux modes de sollicitation du piézogénérateur qui induisent une compression des nanofils :

- Compression du piézogénérateur par un actionneur ou des ondes ultrasonores [Figure 14].

Le piézogénérateur est déformé par une contrainte de compression, généralement appliquée sur son électrode supérieure et transmise aux nanofils. Cette contrainte peut être directement assurée par un actionneur ou par le biais d'ondes ultrasonores, qui peuvent être modélisées comme des cycles de compression/dilatation de couches d'air.

Xu et al. [64] ont rapporté la fabrication d'un piézogénérateur à base de nanopiliers de ZnO de 4 μm de long et de 300 nm de diamètre à leur sommet [Figure 14, I)]. Les nanofils, synthétisés par voie chimique sur un substrat de silicium recouvert d'or servant d'électrode inférieure, sont encapsulés dans une matrice de PMMA contacté par une électrode de platine au travers de laquelle

est transmise la contrainte de compression aux nanofils. Ce piézogénérateur délivre une densité de puissance d'environ  $2,7 \text{ mW.cm}^{-3}$ .

Cha et al. [9] ont développé un piézogénérateur à base de nanofils synthétisés par CVD sur un substrat de GaN dopé-n, servant d'électrode inférieure [Figure 14, II)]. Les nanofils ont une hauteur d'environ  $10 \mu\text{m}$  et un diamètre d'environ  $150 \text{ nm}$ . L'électrode supérieure est constituée d'une membrane de polymère (polyethersulfone) couverte par un film d'or-palladium, formant un contact Schottky avec les sommets des nanofils. La particularité de ce prototype réside dans le fait que les nanofils ne sont pas encapsulés dans un polymère, mais que les bords du dispositif sont scellés pour éviter l'endommagement ou la contamination des nanostructures. Deux de ces piézogénérateurs mis en série délivrent une tension alternative d'environ  $52 \text{ mV}$  lorsqu'ils sont soumis à des ondes ultrasonores.

Zhu et al. [65] ont fabriqué un piézogénérateur utilisant des réseaux denses de nanofils verticaux d'environ  $10 \mu\text{m}$  de hauteur, sélectivement synthétisés sur un film d'ITO, servant d'électrode inférieure [Figure 14, III)]. Il est intéressant de noter que dans leur design, le contact Schottky usuel est remplacé par une fine couche d'isolant (PMMA) sur laquelle est déposée l'électrode métallique supérieure (Aluminium). La tension alternative générée par ce piézogénérateur a été transformée en tension continue par un pont rectifieur commercial. Un dispositif de  $1 \text{ cm}^2$  de surface et doté de  $10 \mu\text{m}$  de couche active délivre une tension maximale de  $37 \text{ V}$  et un courant maximum de  $12 \mu\text{A}$  lorsqu'il est soumis à une compression de  $1 \text{ MPa}$ .

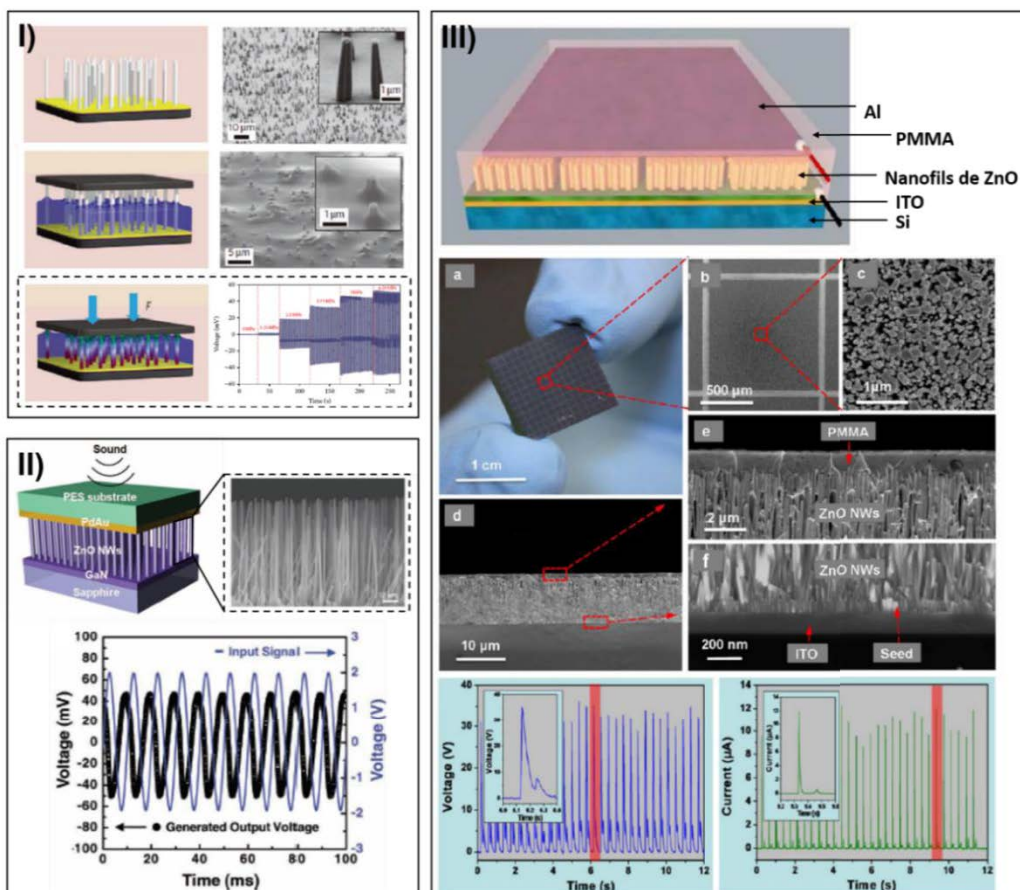


Figure 14 : Piézogénérateurs à base de nanofils de ZnO verticaux. Les nanostructures sont comprimées par une force verticale appliquée sur les dispositifs. I) Images tirées de [64] : schémas du processus de fabrication du piézogénérateur et de son mode d'actionnement, images MEB des nanopiliers de ZnO après synthèse et encapsulation dans du PMMA et tension et courant générés par le générateur soumis à différents cycles de compression. II) Images tirées de [9] : schémas du piézogénérateur, image MEB des nanofils et tensions générées par deux piézogénérateurs en série soumis à des ondes ultrasonores. III) Images tirées de [65]: schéma, photographie et images MEB du piézogénérateur, tension et courant délivrés par le piézogénérateur soumis à une contrainte cyclique de compression de  $1 \text{ MPa}$ .

- Flexion du dispositif piézo-générateur par un actionneur [Figure 15]

Dans ce mode d'actionnement, la sollicitation axiale des nanofils est indirecte [Figure 15, I]. La flexion du piézo-générateur engendre une contrainte de tension ou de compression dans la couche de polymère qui encapsule les nanofils. Ces contraintes induisent une réduction ou une augmentation de l'épaisseur de cette couche (par conservation du volume) et donc respectivement, une contrainte axiale de compression ou de tension dans les nanostructures de ZnO.

Opoku et al. [66] présentent un piézo-générateur basé sur un réseau vertical de nanofils d'environ 1  $\mu\text{m}$  de long pour environ 115 nm de diamètre, synthétisés sur une membrane de polymère recouverte par un film de Ti/Au, qui sert d'électrode inférieure. Les nanostructures sont encapsulées dans une couche de PDMS d'environ 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Lorsque le piézo-générateur est soumis à une contrainte de flexion cyclique, le dispositif d'une surface active de 4  $\text{cm}^2$  délivre une densité de puissance d'environ 280  $\text{nW}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Lee et al. [67] ont de leur côté développé un dispositif ultraflexible, formé par une couche de nanofils de ZnO encapsulés dans une matrice de PMMA d'environ 2,5  $\mu\text{m}$  de hauteur, séparée des électrodes d'Al par deux couches isolantes différentes [Figure 15, II]). Il est intéressant de noter que ce désign n'intègre pas de contact ohmique à l'électrode inférieure, mais une électrode d'Aluminium déposée sur une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dont l'épaisseur et les propriétés électriques influent sur les performances du dispositif. L'électrode supérieure d'Al est déposée sur une couche de PMMA. Lorsqu'il est déformé en flexion, le dispositif génère une tension et une densité de courant alternative dont les maximums atteignent respectivement environ 45 mV et environ 250  $\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

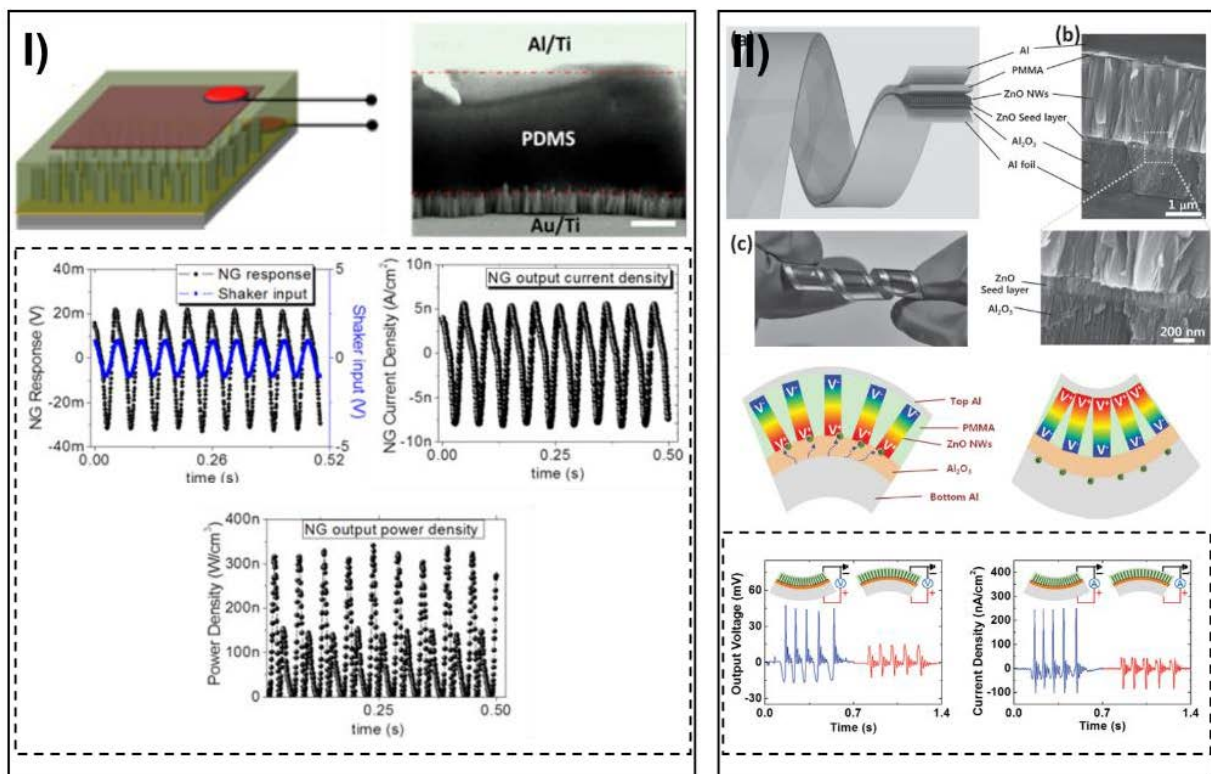


Figure 15 : Piézo-générateurs à base de nanofils de ZnO alignés verticalement et soumis à une compression induite par la flexion du dispositif. I) Images tirées [66]: schéma du dispositif et image de MEB en vue transverse. Dans l'encadré : tension, courant et densité de puissance délivrés par le dispositif. II) Images tirées de [67]: schéma, photographies et images MEB du dispositif et de son principe de fonctionnement. Dans l'encadré : tension et densité de courant générées lors de la flexion du dispositif.

La littérature fait également état de piézo-générateurs basés sur des réseaux de nanofils de ZnO alignés horizontalement. Ces derniers sont sollicités axialement par la mise en flexion du microdispositif [Figure 16].

La distribution du piézopotential au sein des nanofils de ZnO dépend de l'orientation de leur polarité. Ainsi, deux nanofils alignés, mais présentant une orientation de polarité opposée, neutraliseraient leurs piézopotentials s'ils étaient connectés à un même couple d'électrodes. Ainsi, pour réaliser des dispositifs dans cette configuration, il faut être capable d'aligner les nanofils horizontalement tout en préservant leur orientation cristallographique.

Pour satisfaire cette contrainte, Xu et al. [64] ont réalisé la croissance de nanofils de ZnO d'une quinzaine de  $\mu\text{m}$  de longueur sur les parois latérales de micropoutres de ZnO déposées sur un substrat flexible. Ils ont ensuite déposé une électrode d'or sur les sommets des nanofils, formant un contact Schottky, et connecté en série plusieurs de ces structures [Figure 16, I)]. Ce dispositif délivre une tension et un courant alternatif, d'une valeur maximale de 1,2 V et 26 nA respectivement, et une densité de puissance maximale de  $2,7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Pour répondre à la contrainte d'orientation cristallographique des nanofils, Zhu et al. [14] ont développé une méthode originale de transfert de nanofils, initialement alignés verticalement sur un substrat de silicium [Figure 16, II)]. Ces derniers sont maintenus vers le bas, en contact avec le substrat receveur qui se déplace latéralement. La friction arrache les nanofils du substrat de Si d'une façon ordonné et ces derniers sont alignés sur le substrat receveur. Des lignes d'or régulièrement espacées sont ensuite déposées perpendiculairement aux nanofils. Elles forment des contacts Schottky aux deux extrémités des nanostructures et constituent les électrodes du système. Les nanofils synthétisés par PVD (Physical Vapor Deposition) ont une longueur d'environ  $50 \mu\text{m}$  pour un diamètre d'environ  $200\text{nm}$ . Le dispositif génère une tension et un courant alternatif dont les maximums atteignent respectivement  $2,03 \text{ V}$  et  $107 \text{ nA}$ , ce qui correspond à une densité de puissance d'environ  $0,22 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (calculé en considérant un piézogénérateur de  $1 \text{ cm}^2$ ) ou encore d'environ  $11 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-3}$  (calculé en considérant un piézogénérateur de  $1 \text{ cm}^2$  et  $200 \text{ nm}$  d'épaisseur, correspondant au diamètre des nanostructures).

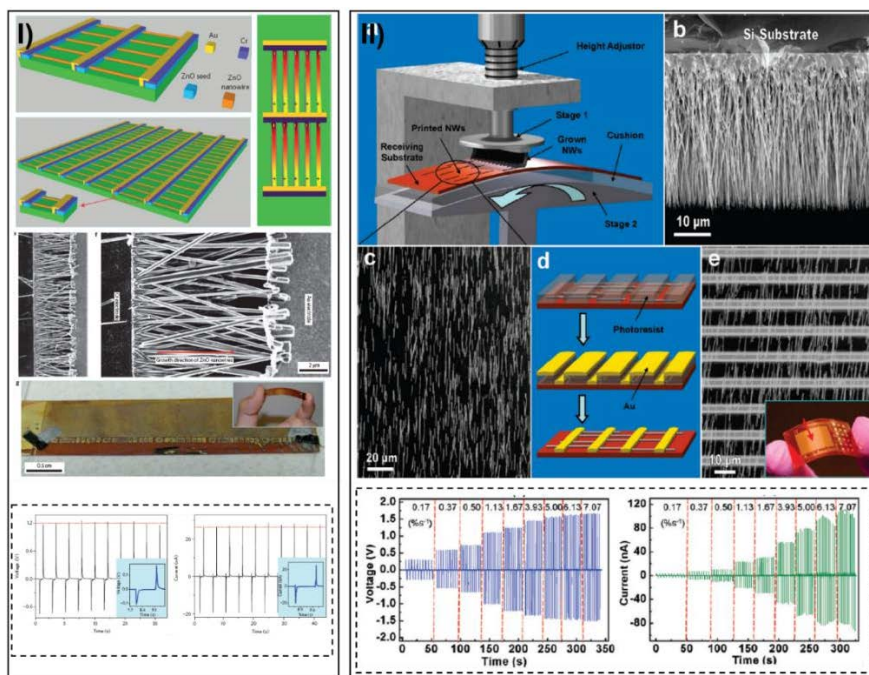


Figure 16 : Piézogénérateurs à base de nanofils de ZnO alignés horizontalement et soumis à une contrainte axiale par la flexion du dispositif. I) Images tirées de [64] : Schémas, images MEB et photographie du dispositif. Dans l'encadré : tension et courant générés par le dispositif. II) Images tirées de [14] : Méthode de transfert des nanofils permettant leur alignement en respectant leur orientation cristallographique, Images MEB des nanofils sur substrat de Si, déposés sur le substrat receveur et contacté par les électrodes. Schéma du processus de dépôt des électrodes. Dans l'encadré : tension et courant générés par le dispositif lorsqu'il est soumis à différents taux de déformation.

### I.3.4 c) Piézogénérateur à base de nanofils ferroélectriques

Les céramiques ferroélectriques telles que le PMN-PT ( $\text{Pb}(\text{Mg}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ), le PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) ou les oxydes peuvent être synthétisées sous forme de nanofils et leur intégration dans des piézogénérateurs à fait l'objet de quelques publications.

La distribution du piézopotential des nanostructures ferroélectriques peut être contrôlée par l'alignement de leurs domaines ferroélectriques dans une direction déterminée par l'application d'un champ électrique d'intensité suffisante et d'orientation définie (processus de "poling") [Figure 17]

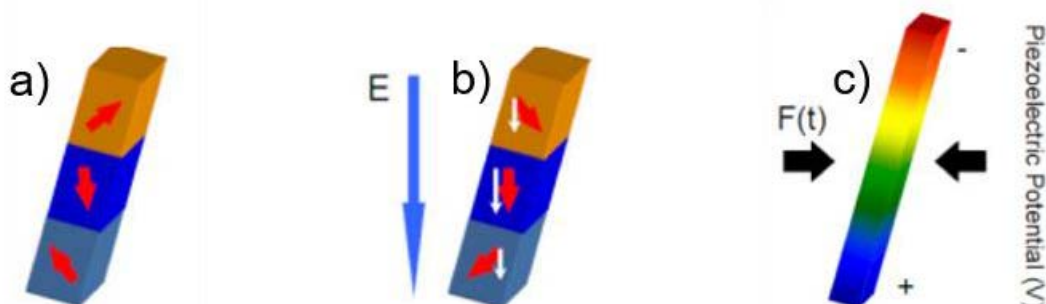


Figure 17 : Image tirée de [Jung2012] : Domains piézoélectriques/ferroélectriques dans une nanostructure: a) avant « poling », b) après « poling ». Les flèches rouges et blanches indiquent respectivement la direction de la polarisation électrique et la composante de cette polarisation le long du champ électrique appliqué (E), c) Piézopotential dans la nanostructure soumise à une contrainte de compression  $F(t)$ .

Ainsi, pour la fabrication de piézogénérateurs, il n'est pas nécessaire d'aligner avec précaution ces nanostructures. Elles sont dispersées dans un polymère, typiquement du PDMS (polydimethylsiloxane), pour former une couche de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Cette couche est ensuite encadrée par deux électrodes métalliques et les domaines ferroélectriques des nanostructures sont alors alignés par l'application d'un champ électrique extérieur.

Les performances des différents dispositifs présentés en figure 18 sont présentées dans le tableau 4 :

Nanofils de :	Tension maximale (V)	Courant maximal (nA)	Figure 17,
NaNbO <sub>3</sub>	3,2	≈ 70	I)
LiNbO <sub>3</sub>	≈ 0,4	≈ 9	II)
KNbO <sub>3</sub>	10,5	≈ 65	III)
PZT	7	≈ 120	IV)
PMN-PT	7,8	≈ 2300	V)

Tableau 4 : Performances des piézogénérateurs présentés en figure 17.

La figure 18 présente quelques réalisations de piézogénérateurs intégrant des nanofils ferroélectriques.

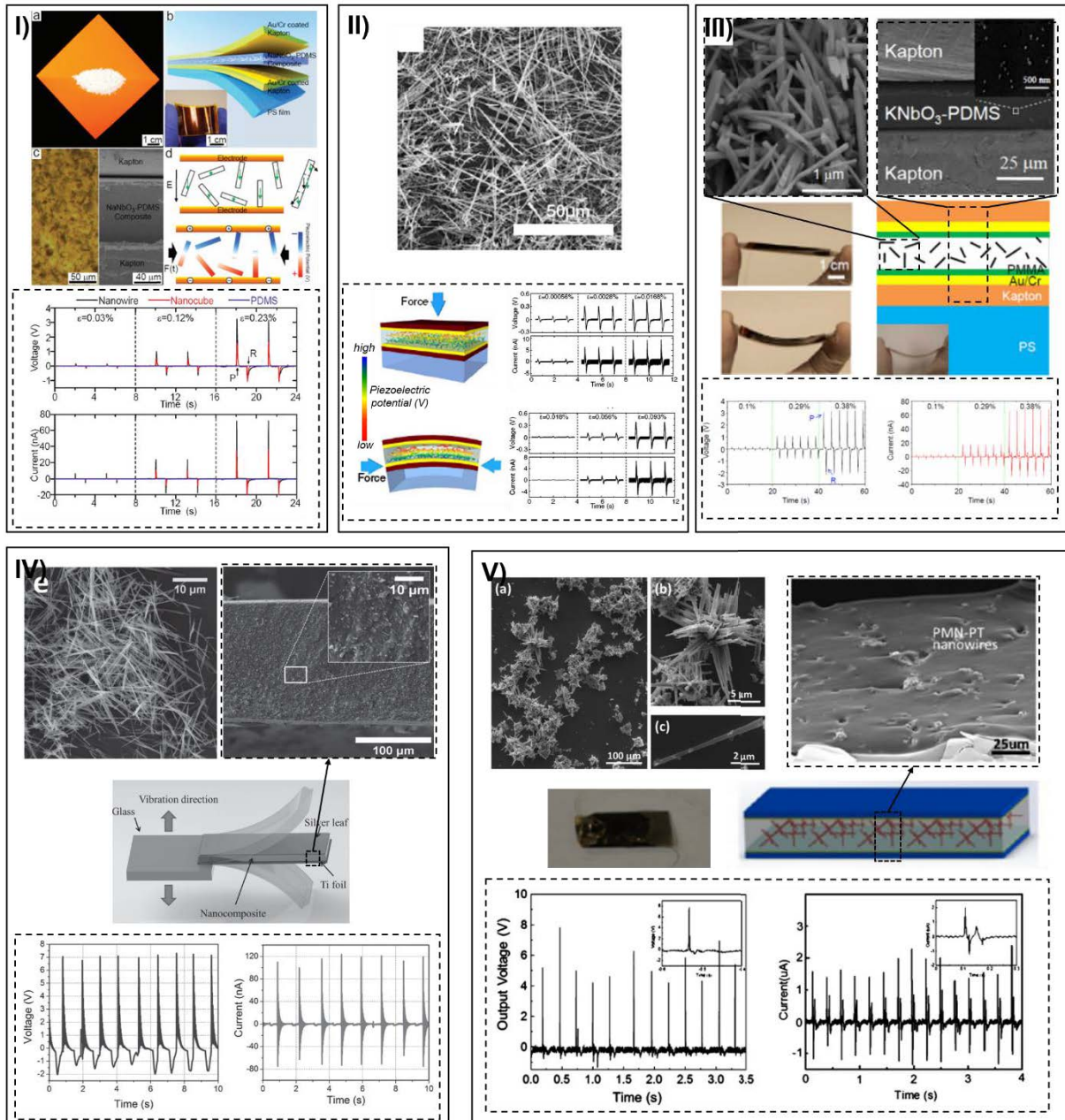


Figure 18 : Piézogénérateurs à base de nanostructures ferroélectriques, I) Images tirées de [61]: photographie de nanofils de  $\text{NaNbO}_3$ , schéma, image MEB et schéma de principe du piézogénérateur intégrant les nanofils de  $\text{NaNbO}_3$ . Dans l'encadré : tension et courant générés par le piézogénérateur soumis à une contrainte de flexion. II) Images tirées de [68] : Image MEB de nanofils de  $\text{LiNbO}_3$ , Schéma du piézogénérateur, avec simulation du piézopotential des nanostructures, lorsqu'il est soumis à deux contraintes de compression d'orientations différentes. Dans l'encadré : tension et courant mesurés. III) Images tirées de [60]: Images MEB de nanofils de  $\text{KNbO}_3$  et d'une coupe du piézogénérateur, photographie et schéma du piézogénérateur. Dans l'encadré : courant et tension délivrés par le dispositif soumis à une flexion cyclique. IV) Images tirées de [62]: Images MEB de nanofils de PZT et d'une coupe de ces nanofils dispersés dans du PDMS, schéma du dispositif. Dans l'encadré : courant et tension délivrés par le dispositif soumis à une flexion cyclique. V) Images tirées de [69]: Images des nanofils de PMN-PT et de ces nanofils encapsulés dans du PDMS, photographie et Schéma du piézogénérateur. Dans l'encadré : Tension et courant générés par le dispositif soumis à une contrainte de compression cyclique.

### I.3.4 d) Piézogénérateur à base de nanofils de III-N

A ce jour, malgré les résultats prometteurs obtenus par les nanogénérateurs à base de nanofils de III-N, seulement trois piézogénérateurs macroscopiques employant ces matériaux ont été développés.

Le premier prototype a été proposé par Lin et al. en 2011 [22] [Figure 19]. Il est formé par plusieurs couches de nanopiliers pyramidaux de GaN de section triangulaire alignés horizontalement dans du PMMA, entre deux électrodes de Cr/Au. L'ensemble est déposé sur un film de Kapton. Les nanofils ont été synthétisés par une méthode VLS (Vapor Liquid Solid). Les nanofils sont déformés par la flexion du dispositif. Ce dernier délivre alors une tension et un courant alternatif dont les maximaux atteignent 1,2 V et 40 nA. En intégrant ces valeurs dans la formule  $P_{max} = I_{max} \times V_{max}$  et en considérant le volume de la couche active (5 mm x 5 mm x 6,4 μm), nous pouvons évaluer la densité de puissance générée par le dispositif à environ 0,3 mW.cm<sup>-3</sup>.

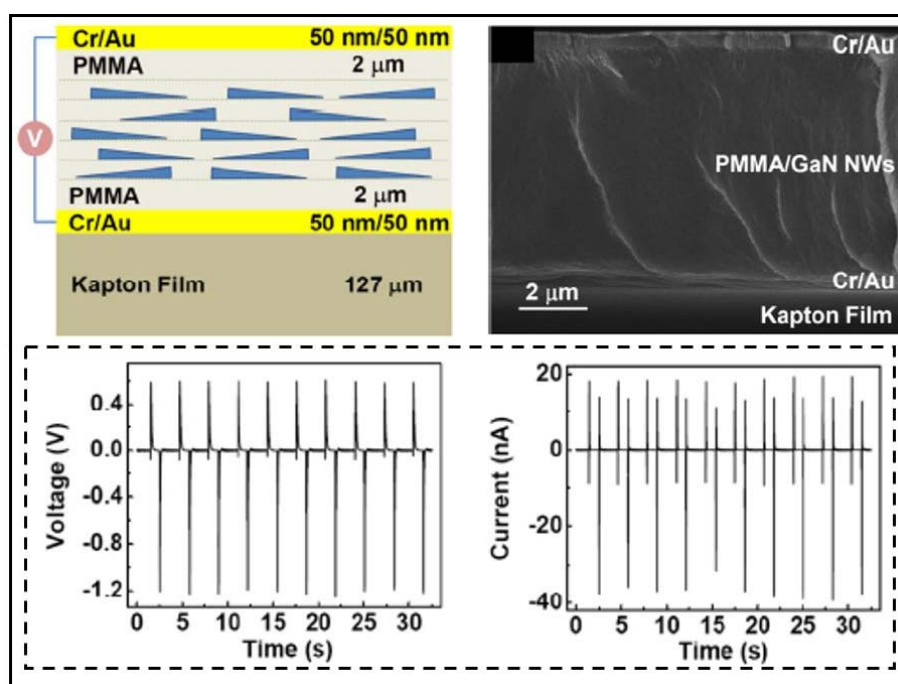


Figure 19 : Images tirées de [22] : schéma et image MEB en vue transverse du dispositif. Dans l'encadré : tension et courant délivrés par le dispositif soumis à des cycles de flexion.

Le second piézogénérateur intégrant des nanofils d'InN alignés verticalement a été publié en 2016 par Liu et al. [23]. Deux dispositifs sont présentés, intégrant des nanofils dopés-p ou des nanofils intrinsèquement dopés-n [Figure 20]. Les nanostructures sont synthétisées sur silicium par épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma. Le substrat de silicium sert d'électrode inférieure. Les nanofils sont encapsulés dans une matrice de PMMA sur laquelle est déposée une bicouche MoO<sub>3</sub>(10 nm)/Au(50 nm) qui va servir d'électrode supérieure. L'ensemble est ensuite recouvert de PDMS pour accroître sa robustesse et le protéger des contaminations. Le dispositif intégrant des nanostructures de type-p délivre une tension et un courant maximal d'environ 55 mV et 211 nA tandis que la tension et le courant maximum générés par le dispositif intégrant des nanofils intrinsèques atteignent environ 85 mV et 80 nA respectivement. En considérant la surface des dispositifs (9 mm x 9 mm), nous avons évalué la densité de puissance du dispositif avec les nanofils dopés-p à environ 0,012 μW.cm<sup>-2</sup> et celle du piézogénérateur avec les nanofils intrinsèques à 0,0068 μW.cm<sup>-2</sup>.



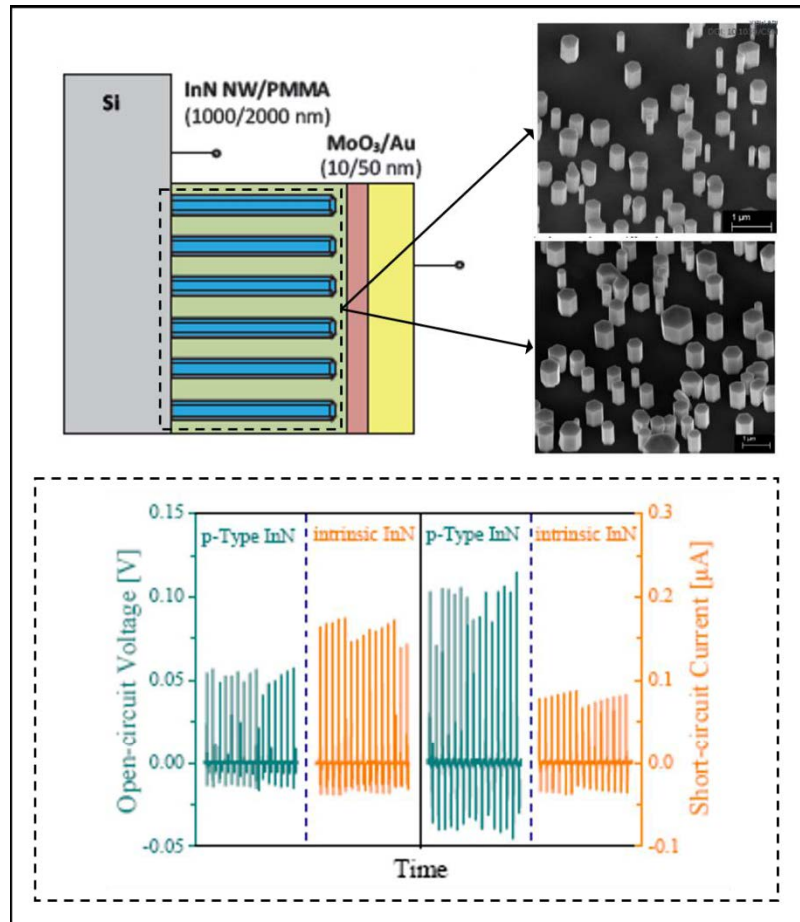


Figure 20 : Images tirées de [23], Schéma du dispositif et images MEB des réseaux de nanofils dopé-p et intrinsèquement dopés n. Dans l'encadré : tensions et courants délivrés par les deux dispositifs lorsqu'ils sont soumis à une compression cyclique.

Enfin, le 3<sup>ème</sup> dispositif piézo-générateur, intégrant un réseau vertical de nanofils de GaN dopé de type-p, a été développé au cours de cette thèse. La caractérisation des propriétés de conversion de ce dispositif est présentée dans le chapitre V.

## Chapitre II

# Croissance épitaxiale par jets moléculaires de nanofils de GaN et techniques expérimentales

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux semi-conducteurs, et plus particulièrement des nanostructures unidimensionnelles, dépendent très fortement de la technique de croissance utilisée, mais également du substrat employé pour les synthétiser.

Dans ce chapitre sont présentées dans un premier temps la méthode de croissance utilisée pour la synthèse de nanofils de GaN sur silicium ; l'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma et les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette thèse. Dans un second temps, nous détaillons la croissance autoassemblée des nanofils de GaN exploités dans cette thèse.

## II.1 Epitaxie par jets moléculaires

### **II.1.1. Principe**

L'épitaxie par jets moléculaires, ou EJM (MBE en anglais, pour Molecular Beam Epitaxy), est une technique de dépôt épitaxial de films minces monocristallins. Elle a été développée dans le milieu des années 1960 par B.A. Joyce et R.R. Bradley [70] pour le dépôt de films de silicium. Néanmoins, elle ne connaîtra son essor que quelques années plus tard avec la croissance de couches de GaAs cristallines par A.Y. Cho et J.R. Arthur au sein des laboratoires Bell [71].

Le terme « épitaxie » vient du Grecques « epi » et « taxis » signifiant respectivement « au-dessus » et « de façon ordonnée ». Le terme « Jets moléculaires » quant à lui fait référence au fait que les espèces évaporées et participant à la croissance sont caractérisées par un libre parcours moyen important et ainsi ne réagissent pas entre elles ou avec le gaz contenu dans la chambre, jusqu'à ce qu'elles atteignent le substrat.

Aujourd'hui, l'EJM est une technique de croissance de référence pour la synthèse suivant l'approche dite « bottom-up » de matériaux et nanomatériaux monocristallins de haute qualité et de dimensions très contrôlées. Cette technique s'opère dans des conditions de vide secondaire ou d'ultravide ( $10^{-6}$  à  $10^{-12}$  Torr). Grâce à l'absence de gaz vecteur et au haut niveau de vide, l'EJM permet d'atteindre un niveau de pureté au sein des matériaux élaborés inatteignables par les autres techniques d'épitaxie. Les températures de croissance relativement faibles permettent de limiter les phénomènes d'interdiffusion aux interfaces et l'activation (ouverture et fermeture) simple et rapide des caches des cellules contenant les espèces permet aisément de changer de matériaux et de composition. Enfin, sa faible vitesse de dépôt, typiquement de plusieurs centaines de nanomètres par heure, permet un très bon contrôle des matériaux déposés, à une échelle inférieure à la monocouche.

### **II.1.2. Fonctionnement**

L'épitaxie par jets moléculaires permet la croissance orientée de dépôts minces sur un substrat monocristallin, le tout dans une enceinte sous ultravide. Les atomes qui arrivent à la surface du substrat sous forme de flux atomiques diffusent et interagissent sur cette surface pour former une couche mince qui prolonge le réseau cristallographique du substrat [Figure 1, a)]. Pour ce faire, des matériaux de haute pureté sont chauffés au sein de cellules de Knudsen [Figure 1, b)] à des températures supérieures à leur point de fusion, ce qui permet leur évaporation sous forme de jets moléculaires. Les espèces ainsi vaporisées sont projetées balistiquement vers le substrat. Le substrat est chauffé pour favoriser l'organisation du cristal.

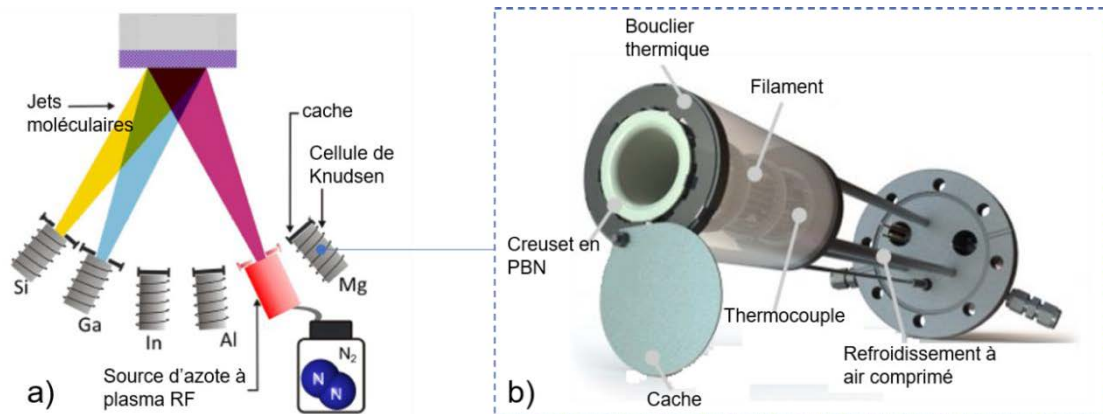


Figure 1 : a) Schéma de principe de l'épétaxie par jets moléculaires, b) Cellule de Knudsen (source : RIBER)

Les éléments III et les dopants sont obtenus à partir de ces sources solides tandis l'azote monoatomique (N) est généré soit au sein d'une cellule plasma à radio fréquence, soit à partir de la dissociation thermique de molécule de NH<sub>3</sub> adsorbées à la surface de l'échantillon [Figure 2].

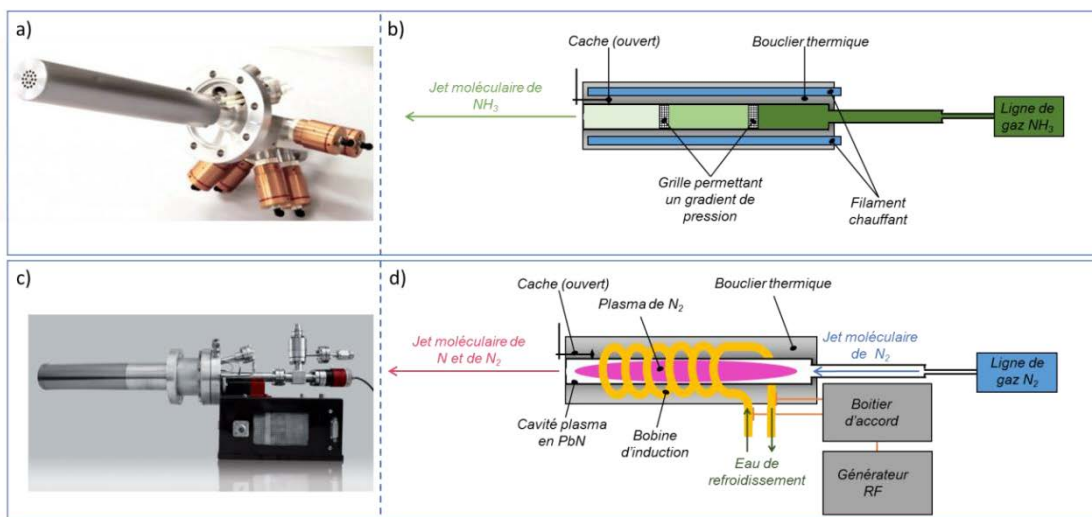
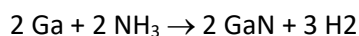


Figure 2 : Sources d'azote ; a) Cellule à craquage d'ammoniac (Source : Riber), b) Schéma de principe d'une cellule à craquage d'ammoniac, c) Photographie d'une cellule d'azote à plasma RF « Unibulb » (source : ADDON), d) Schéma de principe d'une cellule à plasma RF.

Dans une cellule à craquage d'ammoniac [Figure 2, a) et b)], l'azote atomique est obtenu directement par craquage de la molécule d'ammoniac NH<sub>3</sub>, à la surface du substrat. Le GaN est alors synthétisé suivant la réaction chimique ci-dessous.



Il faut cependant assurer aux molécules et atomes un libre parcours moyen supérieur à la distance source-substrat. Pour cela, des limites aux flux de NH<sub>3</sub> sont imposées. Dans le but d'éviter que l'évaporation du GaN ne l'emporte sur la croissance, il convient également de limiter la température de croissance [Gran99]. Cependant, elle ne doit pas être trop faible afin que le craquage de la molécule d'ammoniac à la surface du GaN soit suffisant. Enfin, la qualité cristalline du GaN est d'autant meilleure que la température de croissance est élevée. Il existe donc une gamme de températures optimales située entre 770°C et 830°C pour la croissance de GaN par EJM par craquage d'ammoniac [72], [73]. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1 µm par heure. L'épétaxie par jets moléculaires utilisant le craquage d'ammoniac est largement employée et les résultats de croissance sont comparables à ceux obtenus en croissance par voie chimique (MOCVD) [74].

Dans le cas d'une cellule à plasma [Figure 2, c) et d)], les sources d'azote monoatomique peuvent être de deux types : radiofréquence (RF à 13,56 MHz) ou à résonance cyclotron électronique (ECR à 2,45 GHz). Les sources RF sont plus riches en espèces actives que les sources ECR [75]–[77]. De plus, les couches minces synthétisées avec une source RF présentent de meilleures propriétés [78], [79]. Contrairement à l'EJM par craquage d'ammoniac précédemment décrite, l'incorporation d'azote ne dépend pas de la température de croissance. Les vitesses de croissance peuvent être de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

La source d'azote que nous utilisons est une source radiofréquence commerciale "unibulb" (EPI ou ADDON), schématisée sur la figure 2, c) et d). Les molécules de diazote sont excitées et dissociées par une onde électromagnétique radiofréquence, de fréquence 13,56 MHz. La source fournit une puissance variant entre 0 à 600 W et le débit peut être réglé entre 0,2 et 1 sccm (ce qui correspond à un débit en  $\text{cm}^3/\text{minute}$  dans des conditions de température et de pression standard de  $0^\circ\text{C}$  et 1,01 Bar), ce qui nous permet de moduler la vitesse de croissance. Le boîtier d'accord permet de stabiliser le plasma dans la cavité. La vitesse de croissance que nous utilisons couramment est de l'ordre de 0,7 monocouche par seconde, ce qui correspond à un débit d'azote de 0,6 sccm et une puissance de fonctionnement de 350 W.

### **II.1.3 Notre bâti d'EJM**

Dans cette thèse, j'ai utilisé un bâti d'EJM « Compact12 », construit par Riber, consacré à la croissance de matériaux semi-conducteurs de type nitrures. Ce bâti de croissance est présenté en figure 3.

Les sources qui équipent la machine sont du gallium, de l'aluminium et de l'indium pour les éléments de la colonne III, du silicium et du magnésium pour les éléments dopants et une source d'azote plasma radio fréquence.

Afin d'atteindre les températures de croissance élevées des nanofils de GaN, le bâti est équipé d'un four très haute température. Celui-ci permet de faire croître des échantillons jusqu'à  $800\text{-}820^\circ\text{C}$  pendant de nombreuses heures et aussi de réaliser des flashs de températures pouvant atteindre  $1000^\circ\text{C}$ . La mesure de température est effectuée à la fois par thermocouple et pyromètre. Ce dernier est placé sous la chambre de croissance et est normalement à la surface du substrat.

Le substrat de Silicium est monté sur un « molybloc », qui est un disque de molybdène évidé en son centre pour accueillir le quart de wafer de 2 pouces, face à épitaxier orientée vers les cellules. Une bague métallique est placée au-dessus du substrat pour homogénéiser sa température. La face arrière de l'ensemble est chauffée par les radiations du four. Les cellules sont orientées vers la surface du substrat avec un angle de  $35^\circ$  par rapport à la normale au substrat.

Enfin, pour un bon contrôle de la croissance, la chambre d'épitaxie est équipée d'une jauge de flux rétractable qui vient se positionner juste sous le substrat lors des mesures de flux, d'un canon à électrons et d'un écran fluorescent pour la caractérisation in situ des couches pendant la croissance.

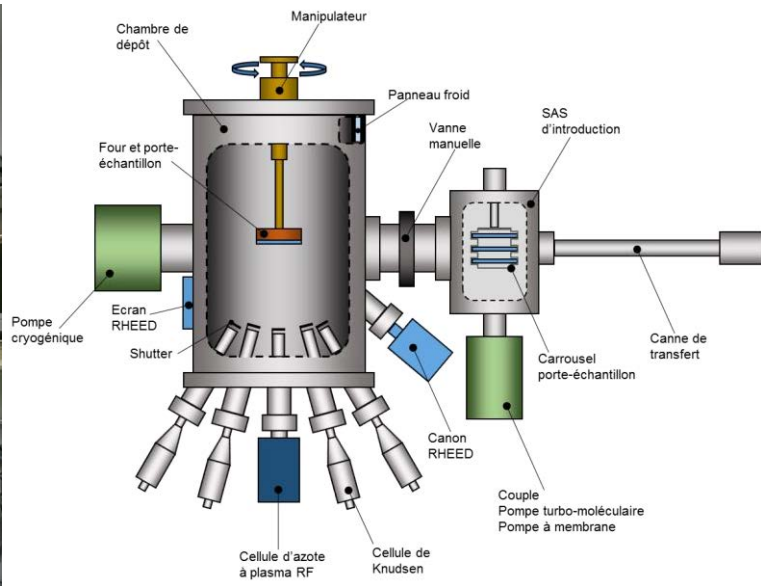


Figure 3 : Photographie et schéma du bâti d'épitaxie par jets moléculaires « Compact12 » utilisé au cours de cette thèse.

## II.2 Phénomènes cinétiques et mécanismes de croissance

### II.2.1 Cinétique de croissance

La croissance cristalline par épitaxie par jets moléculaires implique différents phénomènes cinétiques illustrés par la figure 4. Lorsque les atomes atteignent le substrat, ils sont dans un premier temps physisorbés à sa surface par les forces de Van der Waals. La physisorption n'induit qu'une interaction faible entre le substrat et les atomes (l'énergie de liaison étant typiquement comprise entre 10 et 100 meV). Ces derniers peuvent alors diffuser ou désorber du substrat si la température le permet. Dans un second temps, les atomes se lient chimiquement avec la surface du substrat (chimisorption). Ils diffusent alors jusqu'à trouver un site préférentiel d'incorporation comme un agrégat stable ou une marche atomique.

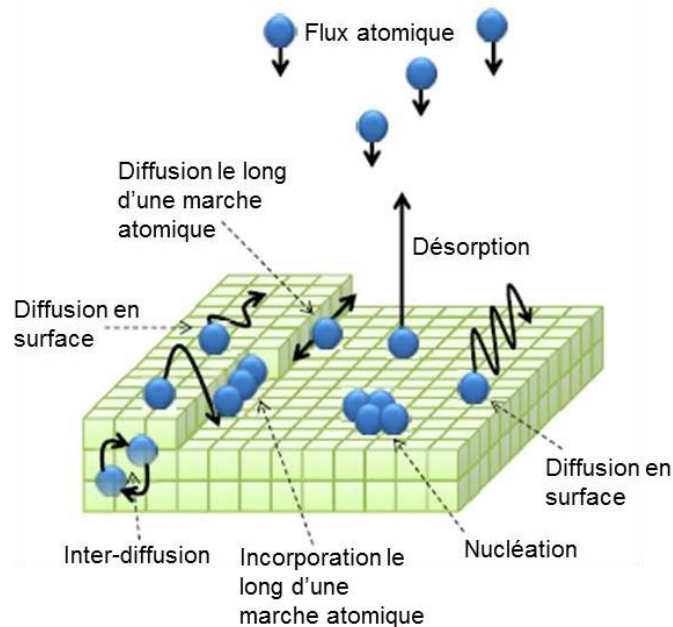


Figure 4 : Schéma des différents phénomènes de surface impliqués dans la croissance par EJM.

Ces processus sont fortement influencés par les conditions environnementales de la croissance telles que :

### **1- Le substrat :**

Les propriétés chimiques et physiques de la surface du substrat ont une grande influence sur les phénomènes subis par les atomes incidents. Selon l'environnement local de ces derniers, la nature chimique des atomes constituant la surface, leur arrangement cristallin et le type de site (liaison pendante, marche atomique, lacune etc.), les atomes réagissent différemment avec la surface et les phénomènes cités plus haut se déroulent avec plus ou moins d'intensité.

### **2- La température du substrat :**

C'est l'un des paramètres qui influence le plus la croissance. En effet, la température active plus ou moins les différents phénomènes physiques décrits par la figure 4 et influence donc fortement la vitesse de croissance. La température de croissance est fixée en fonction du matériau épitaxié et de la morphologie recherchée, du type de substrat utilisé et dans le cas de la croissance par EJM de matériaux nitrures, de la source d'azote employée. Ainsi la croissance d'une couche 2D de GaN sera faite aux alentours de 730°C pour une source d'azote plasma alors qu'elle sera faite entre 860°C et 920°C dans le cas de l'utilisation d'une source ammoniac.

La mesure de la température est très importante, mais reste encore aujourd'hui difficile dans des conditions ultrarapides. Les deux méthodes les plus couramment employées sont la mesure par un thermocouple presque en contact mécanique avec le substrat ou le support de substrat, et la mesure par un pyromètre. C'est cette dernière technique qui a été utilisée au cours de cette thèse. Le pyromètre mesure l'émission optique de l'échantillon à une longueur d'onde précise et en déduit sa température. Toutefois, cette mesure est affectée par l'angle sous lequel est réalisée la mesure, la propreté du hublot à travers lequel se fait la mesure et la calibration du pyromètre qui tient compte de l'émissivité de l'échantillon. Or cette dernière peut évoluer au cours de la croissance. Afin de s'affranchir au maximum de ces effets, nous avons systématiquement calibré notre pyromètre en utilisant les reconstructions de surface du Silicium (111), substrat utilisé pour la croissance des nanofils de GaN. Cette calibration est détaillée dans la partie 4 de ce chapitre.

### **3- Les flux des éléments III et V :**

Le flux d'atomes métalliques (III) est fonction de la distance source-substrat et de la température de la cellule Knudsen. Le calibrage du flux des éléments III est fait via une jauge de flux placée en lieu et place du substrat et en fonction de la température de la cellule.

En ce qui concerne le flux d'éléments V, dans notre cas le flux d'azote monoatomique, la calibration est tout à fait différente. Le flux est fonction du débit de diazote (exprimé en sccm) injecté dans la cellule et de la puissance du plasma radiofréquence utilisé pour dissocier le diazote. Toutefois, il n'est pas possible d'utiliser la jauge de flux comme pour les éléments III. En effet, lorsque la cellule d'azote est en fonctionnement, la pression dans la chambre est dans une gamme de pression de  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  Torr, ce qui est très élevé. De plus la proportion de diazote dissocié est très faible, de l'ordre de 1%. La combinaison de ces deux éléments rend impossible la mesure du flux d'azote monoatomique. Néanmoins, il est possible de déterminer ce flux en le déduisant de la vitesse de croissance du GaN (par exemple) mesurée à l'aide des oscillations de RHEED. Cette calibration est abordée plus en détail dans la partie 3 de ce chapitre.

### **4- L'angle d'incidence des jets atomiques :**

En condition de croissance de matériaux nitrures, la pression de la chambre de croissance peut atteindre le haut des  $10^{-6}$  Torr (dans notre cas). Malgré cette pression « élevée » pour la croissance par EJM, le libre parcours moyen des espèces reste largement supérieur aux dimensions de la chambre et donc les flux d'atomes incidents peuvent être considérés comme balistiques. D'autre part, l'angle d'incidence de ces flux atomiques sur le substrat, fixé par la géométrie de la chambre, peut jouer un rôle important dans la morphologie du matériau synthétisé. Afin de minimiser cet effet, l'échantillon est maintenu en rotation pendant la croissance.

### II.2.2 Mode de croissance

Il existe trois modes de croissance pour une couche hétéroépitaxiée, comme schématisé sur la figure 5. Ils sont principalement déterminés par le désaccord paramétrique et la différence d'énergie de surface existant entre les deux matériaux. Mais ils dépendent également des conditions d'épitaxie.

#### **1- La croissance couche par couche, appelée Frank Van der Merwe [80] :**

Il s'agit d'une croissance couche par couche, par avancée de marches atomiques, soit fournies par une surface vicinale soit par la formation de germes 2D. Dans ce mode croissance, les atomes peuvent diffuser suffisamment pour atteindre leurs sites préférentiels d'adsorption, ce qui conduit à la formation de couches atomiquement lisses. C'est d'ailleurs le mode de croissance qui conduit généralement à la meilleure qualité cristalline.

#### **2- La croissance "intermédiaire", appelée Stranski-Krastanow [81]:**

Il s'agit d'un mode de croissance dit « intermédiaire » car il débute comme le mode de Frank Van der Merwe, avec une croissance couche par couche conduisant alors à la formation d'une couche mince. Lorsque le matériau déposé a un paramètre de maille différent du substrat, le film déposé accumule de la contrainte au fur et à mesure que son épaisseur augmente. À partir d'une certaine épaisseur dite épaisseur critique,  $\theta_{\text{critique}}$ , la croissance du film se poursuit sous la forme d'ilots tridimensionnels qui permettent une relaxation de la contrainte de la couche, c'est la transition de Stranski-Krastanow.

#### **3- La croissance en ilots, appelée Volmer-Weber [82] :**

Ce mode de croissance est caractérisé par la nucléation de petits amas dans les trois directions de l'espace directement sur la surface du substrat. Ils se transforment en ilots lorsque la croissance se poursuit. Les forces de liaison entre les atomes du film déposé sont plus fortes que celles entre ces derniers et le substrat. Cette croissance est en particulier rencontrée lorsque l'on dépose des métaux sur des surfaces isolantes.

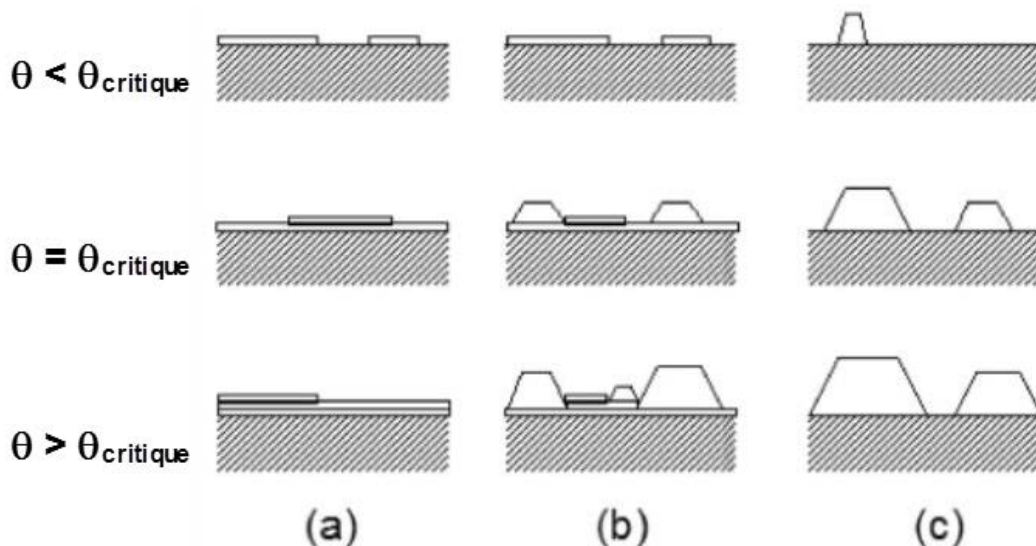


Figure 5 : Représentation schématique des trois modes de croissance possibles d'une couche mince en hétéroépitaxie : (a) Le mode de croissance couche par couche, ou Frank Van der Merwe ; (b) Le mode de croissance couche par couche dans un premier temps puis croissance par ilots, ou Stranski-Krastanow ; (c) Le mode de croissance par ilots, ou Volmer-Weber.



## II.3 Méthodes de caractérisation

Cette partie détaille les différentes techniques de caractérisation que j'ai été amené à utiliser au cours de ma thèse.

### II.3.1 Diffraction d'électron de haute énergie en incidence rasante ; Une technique de caractérisation in situ

#### 1- Principe :

La diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (appelée couramment RHEED pour Reflective High Energy Electron Diffraction) est une technique de caractérisation in situ qui a été développée dans les années 1940 [83]. Toutefois cette technique n'a connu son essor que dans les années 1970 grâce au développement de l'ultravide et à la possibilité de l'utiliser comme technique de contrôle *in situ* de la croissance de films minces épitaxiés [84].

Cette technique utilise la diffraction par les premières couches atomiques de la surface d'un faisceau d'électrons accélérés par une haute tension. Par l'analyse des motifs du diagramme de diffraction recueilli sur un écran fluorescent, cette technique nous permet de faire une caractérisation qualitative et quantitative de la surface en croissance in situ et en temps réel. Ainsi, nous pouvons évaluer la qualité structurale, le paramètre de maille, l'arrangement atomique, le mode de croissance ou encore le mode de relaxation des couches en cours d'élaboration.

Un équipement de RHEED est directement implanté dans la chambre de dépôt de notre bâti d'EJM. Le faisceau d'électrons monocinétique est émis par un canon à électrons, doté d'une tension d'accélération de 12 kV. Les électrons du faisceau ont un libre parcours moyen important. Afin de sonder uniquement la structure atomique des premiers plans du film mince, le faisceau électronique atteint la surface avec une incidence rasante (typiquement avec un angle compris entre 1 et 4°). La profondeur de pénétration des électrons dans la matière est alors de quelques angstroms.

En vertu de la dualité onde-corpuscule, les électrons incidents ont une longueur d'onde associée à leur quantité de mouvement  $p$  par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

avec :  $h$  la constante de Planck,  $P$  la quantité de mouvement et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Lorsque des électrons sont accélérés par une haute tension sous ultravide, ils atteignent une vitesse proche de celle de la lumière. Ainsi, l'expression de leur quantité de mouvement doit prendre en compte les effets relativistes et l'expression de la longueur d'onde des électrons incidents est alors donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV(1+\frac{eV}{2m_0c^2})}} \quad (2)$$

avec :  $m_0$  la masse d'un électron,  $V$  la tension d'accélération,  $e$  la charge électronique et  $c$  la vitesse de la lumière.

Ainsi, avec une tension de 12kV, la longueur d'onde des électrons incidents est de : 0,0113 nm.

De façon analogue à la diffraction des rayons X, le faisceau électronique incident est diffracté par les atomes des premières couches atomiques de la surface du cristal. Leur arrangement périodique donne naissance à un motif spécifique de diffraction, à des angles précis, en première approximation. À la différence des rayons X, les électrons sont des particules massiques et chargées électriquement, ce qui complexifie les processus de diffraction avec des effets dynamiques. Ce motif de diffraction est l'intersection de la transformée de Fourier de la densité électronique de surface du matériau avec la sphère d'Ewald, de rayon  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

## 2- Le diagramme RHEED :

La détection des électrons diffractés se fait par un écran fluorescent, placé perpendiculairement au plan de l'échantillon. Les motifs de diffractions sont visualisés par une caméra CCD. Selon la topographie de la surface et sa phase cristalline, le motif de diffraction présente des aspects différents.

Dans le cas d'une surface plane et monocristalline, la transformée de Fourier de la densité électronique de la surface consiste en des bâtonnets perpendiculaires à sa surface. Compte tenu de l'agitation thermique de la surface, le diagramme de diffraction est constitué d'ellipses allongées verticalement [Figure 6, a)].

Si la surface présente une certaine rugosité ou est caractérisée par des marches atomiques, le faisceau électronique est diffracté par les aspérités de la surface. Le motif de diffraction montre alors des spots allongés verticalement, répartis sur des arcs de cercle [Figure 6, b)].

Si la surface est polycristalline, alors le faisceau électronique est diffracté par les cristaux d'orientation aléatoire. Il en résulte une diffraction orientée dans toutes les directions (interception de la sphère d'Ewald presque en tous points) et donc un motif de diffraction sous forme de cercles concentriques [Figure 6,c)].

Enfin, lorsque la surface est couverte par des îlots monocristallins, la diffraction du faisceau électronique sur ces structures se traduit par l'apparition de lignes additionnelles sur le diagramme RHEED. En particulier les îlots ayant un rapport d'aspect élevé, tels que des nanofils, induisent une périodicité normale à la surface. Cette périodicité en dehors du plan est visible sur le motif de diffraction en raison de la transmission du faisceau électronique au travers de ces nanostructures. Le motif de diffraction consiste en un réseau de points [Figure 6, d)].

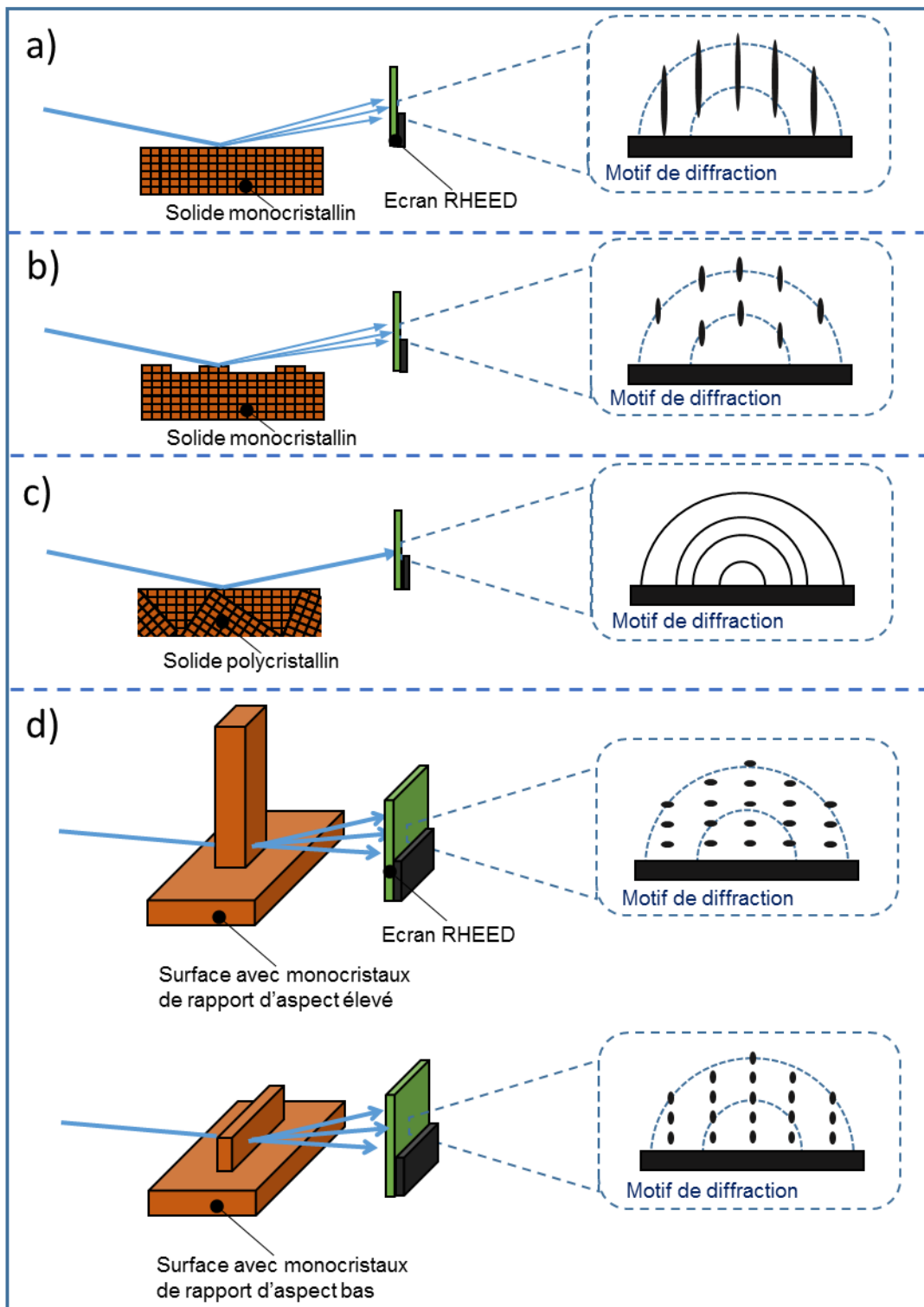


Figure 6 : Schéma du diagramme RHEED, en fonction de la surface sondée : a) Surface idéale, plane et monocristalline, b) Surface présentant des marches atomiques, c) Surface polycristalline et d) Surface présentant des monocristaux tels que des nanofils.

### 3- Les oscillations RHEED :

Le RHEED permet de suivre en temps réel la cinétique de croissance, et notamment d'accéder à la vitesse de croissance en utilisant les oscillations RHEED. Ces dernières, mises en évidence pour la première fois par Neave et al. en 1983 [85], résultent de la variation de l'intensité de la tâche issue de la réflexion spéculaire des électrons sur la surface au cours de la croissance. Cette tâche spéculaire à la plus grande intensité du diagramme. Dans un régime de croissance de Frank Van der Merwe par nucléation d'îlots 2D, la rugosité de la surface varie au cours de la croissance d'une monocouche, ce qui résulte en une variation sinusoïdale de l'intensité de la tâche spéculaire du RHEED [Figure 7]. Ainsi lorsque la couche présente une planéité maximale, l'intensité de la tâche spéculaire est maximale. Par contre, lorsque le taux de couverture est de l'ordre de la demi-monocouche, l'intensité de la tâche spéculaire est minimum. Chaque période d'oscillation RHEED correspond donc à la croissance d'une monocouche. En enregistrant ces oscillations en fonction du temps, il est donc possible de déterminer in situ la vitesse de croissance moyenne :

$$V = \frac{n}{t_n} \text{ monocouches/s}$$

avec :  $n$  le nombre de monocouches (nombre de périodes) épitaxiées et  $t_n$  le temps correspondant à la croissance des  $n$  monocouches.

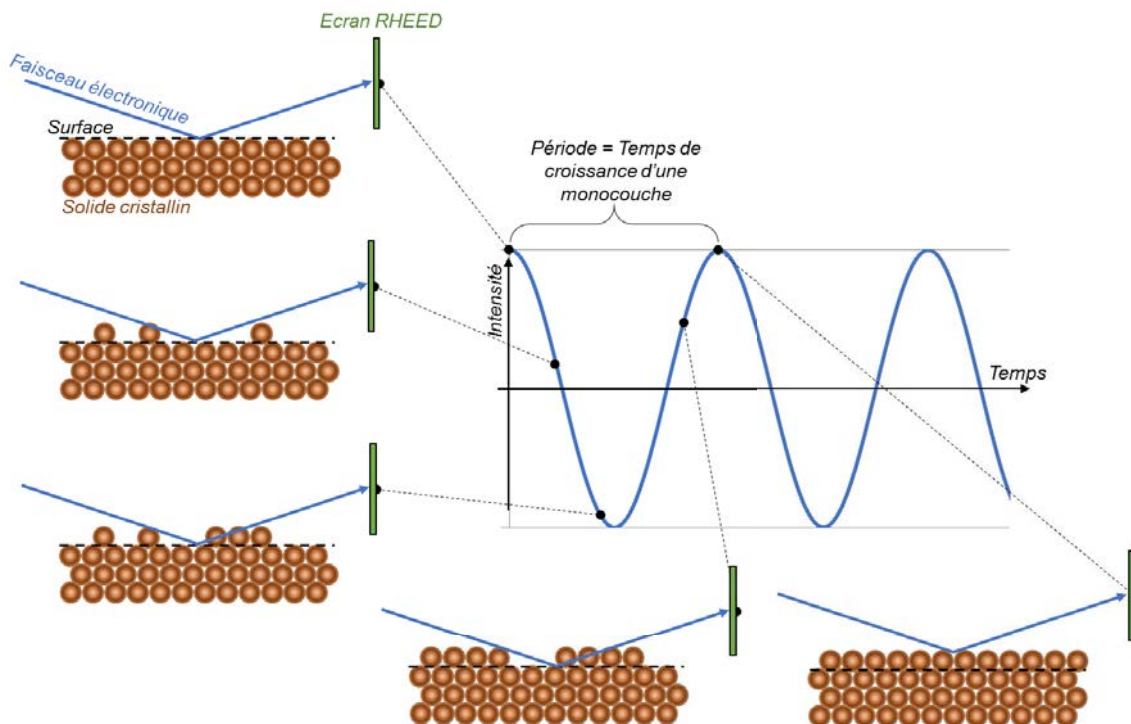


Figure 7 : Variation de l'intensité du RHEED en fonction de la cinétique de croissance d'une monocouche.

### II.3.2 Microscopie électronique à balayage

La caractérisation des matériaux est un besoin permanent tant en recherche que dans l'industrie, et ce dans divers domaines tels que la biologie ou la science des matériaux. Pour pallier les limites de la microscopie optique traditionnelle, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été développée dans les années 1930 en s'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne. Les travaux menés à partir des années 1960 au sein de l'université de Cambridge ont conduit à la commercialisation des premiers MEB en 1965. Le microscope électronique à balayage

est basé sur l'interaction électrons-matière et est aujourd'hui un puissant outil d'analyse. Il permet de réaliser des images de haute résolution de la topographie d'un échantillon. Mais cette technique offre aussi la possibilité de faire de la spectroscopie par l'analyse des photons X, UV et infrarouge; ou encore d'analyser les directions dans lesquelles diffracte les électrons secondaires, permettant ainsi de déterminer la structure cristalline. Le MEB se distingue des autres moyens d'analyse par le grand domaine d'échelle qui lui est accessible [Figure 8], et par une grande profondeur de champ.

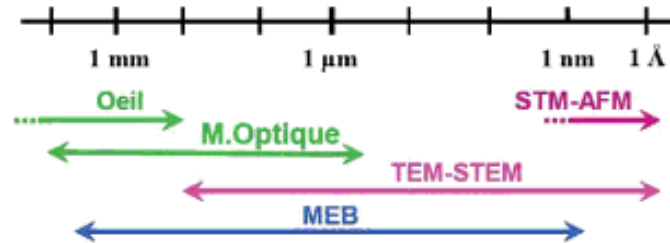


Figure 8 : Échelles accessibles avec différentes méthodes de caractérisation.

### II.3.2.a) Principe de fonctionnement – Dispositif expérimental

Le principe de fonctionnement du MEB consiste à faire correspondre de façon synchrone le déplacement d'un faisceau d'électrons (dit faisceau "primaire") focalisé sur un échantillon avec la détection et la quantification des divers particules ou rayonnements émis par l'interaction électron-matière. En fonction de leur énergie cinétique (fonction de la vitesse ou de la tension d'accélération) et du numéro atomique du matériau sondé, les électrons vont pénétrer plus ou moins profondément dans la matière, comme l'illustre la Figure 9.

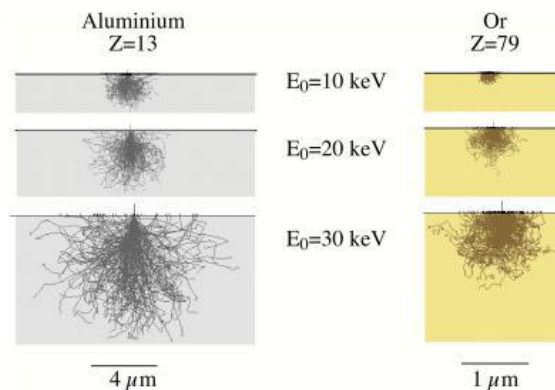


Figure 9 : Simulation des trajectoires des électrons pénétrant dans la matière, en fonction de la tension d'accélération  $E_0$  et du numéro atomique  $Z$  du matériau sondé.

La colonne MEB est constituée de différentes parties qui vont permettre la production et la focalisation du faisceau d'électrons, comme schématisé sur la figure 10. Ainsi, le faisceau d'électrons primaire est émis par un canon à électron. Il est ensuite affiné par un premier diaphragme, le Wehnelt. Les condenseurs permettent de mettre en forme le faisceau, dont la forme idéale possède la géométrie de révolution et une intensité gaussienne, et les bobines permettent le balayage du faisceau sur l'échantillon. Enfin, un diaphragme limite la divergence du faisceau. Dans l'enceinte du MEB, différents capteurs sont disposés afin de détecter les particules et rayonnements émis par l'échantillon analysé.

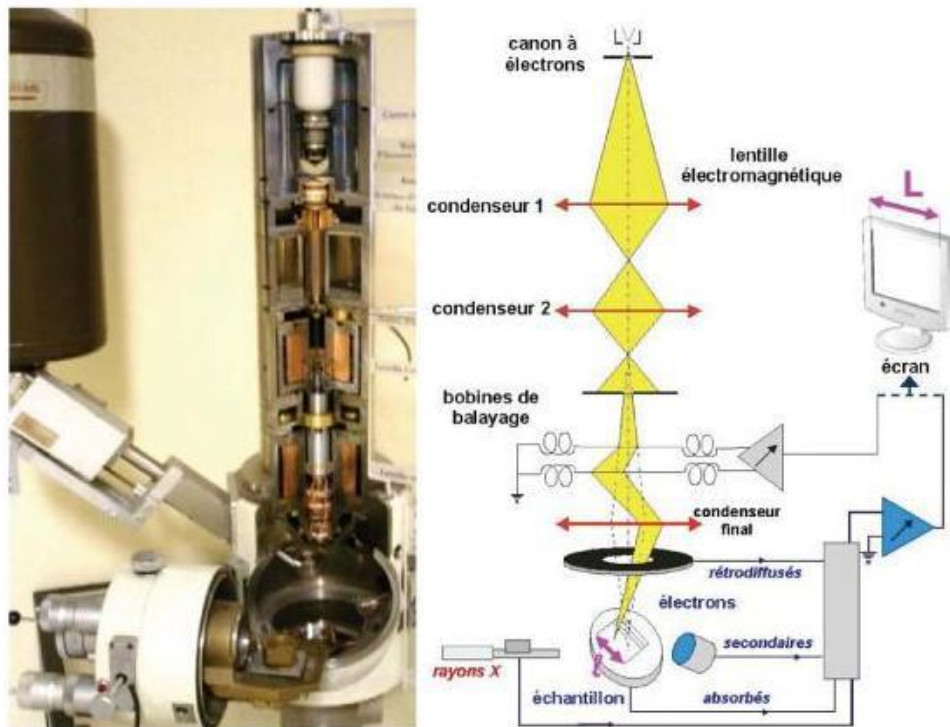


Figure 10 : Coupe d'une colonne Jcol 35CF et schéma de principe du MEB.

Il existe deux mécanismes d'émission électronique: l'émission thermoélectronique et l'émission par effet tunnel. L'émission par effet tunnel, reposant sur une cathode à effet de champ, est plus coûteuse, mais aussi plus performante en termes de qualité de faisceau (courant, forme, répartition de l'énergie...). Le microscope électronique utilisé au cours de cette thèse, un Magellan 400L produit par FEI [Figure 11], est doté d'une telle cathode. Ce MEB est doté d'une très haute résolution, qui nous permet d'imager avec précision nos nanostructures épitaxiées.



Figure 11 : FEI Magellan 400L

La résolution du microscope électronique à balayage est limitée par deux types aberrations. La première est l'aberration chromatique, due à une distribution non uniforme en énergie des électrons du faisceau primaire, et la seconde est l'aberration sphérique, inhérente aux lentilles électromagnétiques [Figure 12].

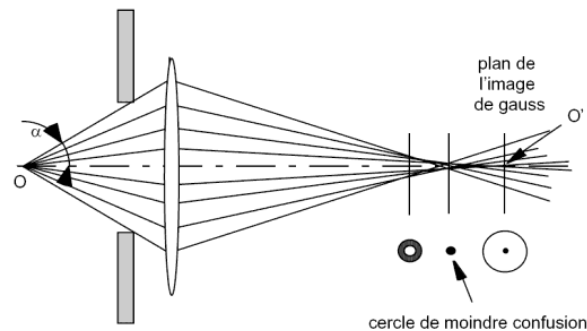


Figure 12 : Aberration sphérique

### II.3.2.b) Interaction électrons-matière :

Les électrons interagissent avec la matière de façon élastique ou inélastique. En fonction des particules et rayonnements réémis par la surface, il est possible d'accéder à diverses informations concernant l'échantillon.

#### 1- Émission d'électrons rétrodiffusés :

Une partie des électrons issus du faisceau primaire pénètre dans l'échantillon, entre en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et interagit de façon quasi élastique avec eux. Ils sont ainsi réémis dans une direction opposée de leur direction d'origine avec une énergie très proche de celle du faisceau primaire. Ils présentent la particularité d'être sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Ces électrons rétrodiffusés pouvant venir d'une profondeur relativement importante de l'échantillon, ils ne donnent pas un bon rendu de la topographie de ce dernier, mais permettent de distinguer les matériaux en présence par leur numéro atomique [Figure 13, a)].

#### 2- Émission d'électrons secondaires :

Les électrons secondaires sont des électrons arrachés à la surface de l'échantillon, via un processus d'ionisation induit par le faisceau primaire d'électrons. Ces électrons de faible énergie, provenant d'une profondeur de seulement quelques nanomètres, permettent de réaliser une image précise de la topographie de l'échantillon [Figure 13, b)].

#### 3- Émission de rayon X :

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et entraîner ainsi une émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau et de la fluorescence secondaire. Il est possible, via l'analyse de ces rayons X, d'accéder à la nature chimique de l'atome sondé [Figure 13, c)].

#### 4- Émission d'électron Auger :

Le processus d'émission d'un électron Auger met en jeu trois couches électroniques [Figure 13, d)]. Un électron incident crée un trou dans une couche électronique profonde par l'émission d'un électron secondaire. Un électron d'une couche supérieure remplit cette lacune et l'énergie de transition est émise à un électron d'une couche encore supérieure, qui est émis : c'est l'électron Auger. L'énergie de cet électron est caractéristique de la structure électronique de l'atome émetteur, ce qui permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'échantillon. En pratique, peu de MEB sont équipés du capteur permettant d'analyser ces électrons.

Nous pouvons récapituler les différentes particules émises et leur foyer d'émission par les schémas présentés en figure 13, e) et f).

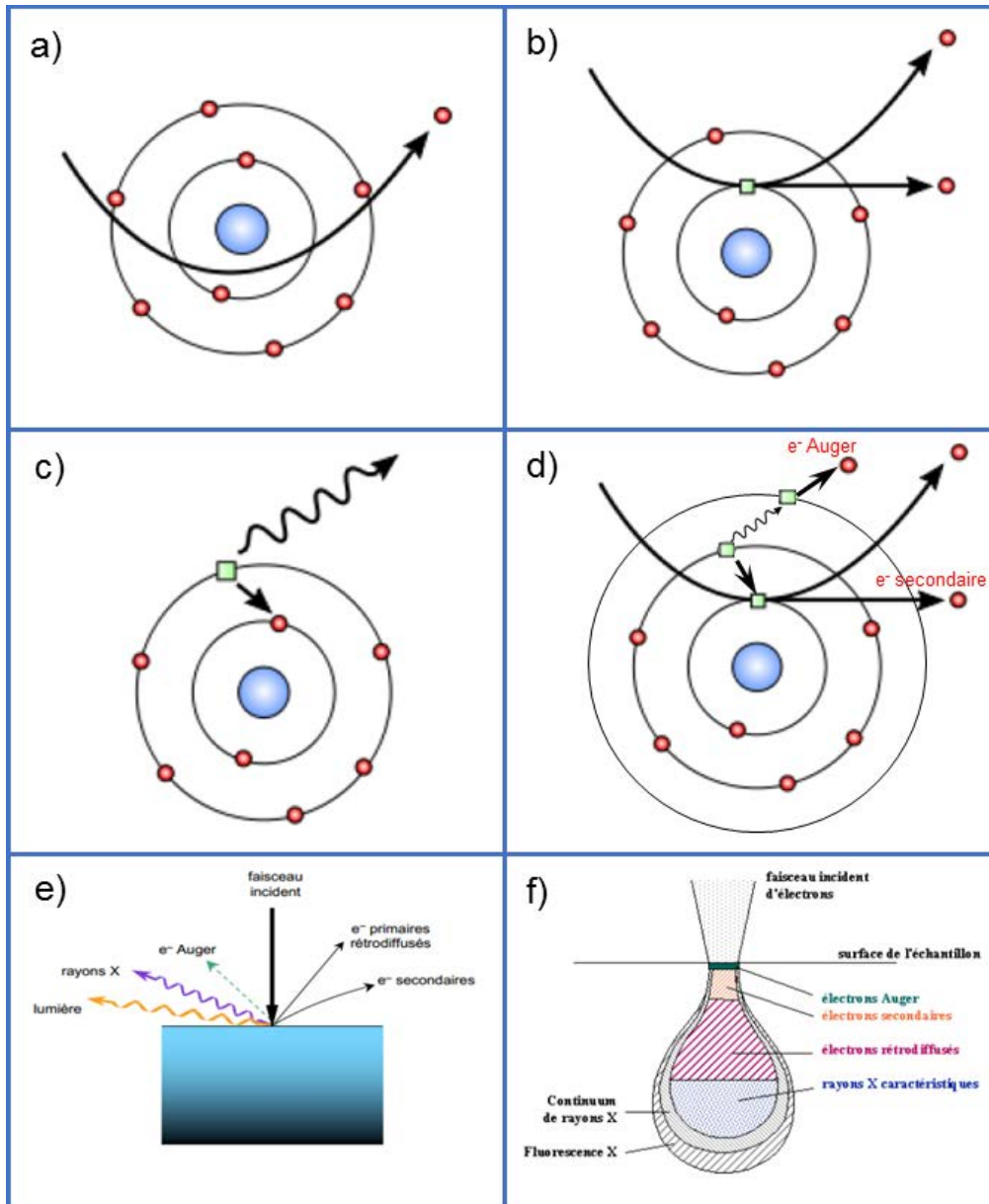


Figure 13 : Interaction électron matière, a) Électron rétrodiffusé, b) Électron secondaire, c) Émission de rayons X, d) Émission d'électron Auger, e) Différentes particules émises d'un échantillon sous l'action d'un faisceau d'électron, f) Poire d'interaction et foyers d'émission des différentes particules



### II.3.3 Microscopie par force atomique

La microscopie à force atomique, ou AFM pour Atomic Force Microscopy, est une technique de microscopie à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon en mesurant les forces d'interaction à très courte portée entre une fine pointe et la surface. L'AFM offre une résolution verticale de l'ordre de la fraction de nanomètre et une résolution latérale de l'ordre de quelques nanomètres. Elle permet de sonder des zones de quelques centaines d'angstroems à quelques dizaines de microns de côté. Équipé de modules spécifiques, l'AFM peut être utilisé pour effectuer des mesures électriques, piézoélectriques ou encore magnétiques.

Le microscope à force atomique a été inventé en 1986 par Gerd Binnig du centre de recherche d'IBM à Zurich. Le premier AFM commercial date de 1989. C'est aujourd'hui l'un des instruments de caractérisation les plus utilisés pour imager, mesurer et manipuler la matière à l'échelle nanométrique. Il trouve des applications dans des domaines aussi variés que la biologie, la physique de l'état solide, les sciences et technologies des semi-conducteurs, la chimie des polymères et la médecine.

#### II.3.3.a) Principe

Le dispositif expérimental d'un microscope électronique à balayage, schématisé sur la figure 14, est constitué d'un système de détection exploitant un dispositif de levier optique, composé d'une diode laser et d'une photodiode à 4 quadrants, et d'un tube piézoélectrique. Ce dernier a pour but de conserver une distance pointe-surface constante. L'asservissement du microscope et l'acquisition des images sont informatisés. Les surfaces sont analysées par le biais d'une pointe qui joue le rôle de sonde mécanique.

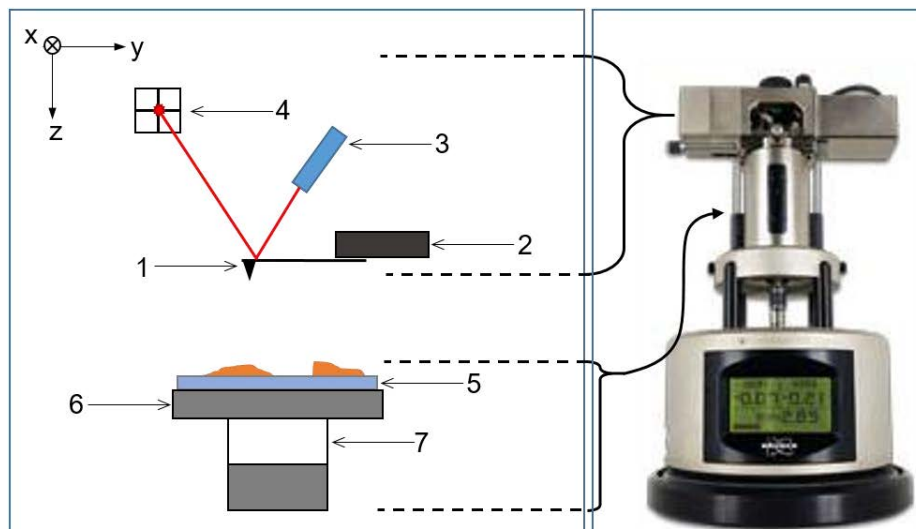


Figure 14 : AFM multimode : photographie et schéma de principe avec les principaux éléments ; (1) Pointe d'AFM, (2) support de pointe, (3) diode laser, (4) photodiode 4 quadrants, (5) échantillon, (6) support d'échantillon, (7) platine piézoélectrique

La pointe présente généralement une forme pyramidale ou conique et est caractérisée par un rayon de courbure dont la taille varie de quelques nanomètres pour les plus fines à quelques centaines de nanomètres pour les plus grosses. Il existe de nombreux modèles de pointes, dotées de géométries et revêtements variés, adaptées aux différents usages faits du microscope (mesures de topographie, mesures électriques ou magnétiques, mesure de force). Les sondes AFM sont composées de trois parties comme schématisées sur la figure 15 : une surface plane qui permet sa fixation dans le support de l'AFM, un microlevier, flexible et réfléchissant la lumière, et enfin la pointe, fixée à l'extrémité du microlevier.

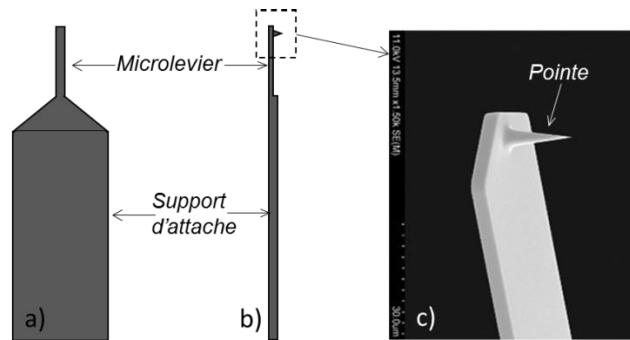


Figure 15 : Schéma d'une pointe d'AFM ; a) Vue de dessus, b) Vue de côté, c) Image d'une pointe par microscopie électronique à balayage.

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé un microscope à force atomique dit « Multimode ». Dans la configuration de cet équipement [Figure 14], la pointe (1) est fixée dans un support pour pointe (2), l'échantillon à caractériser (5) est fixé sur un support (6) dont les déplacements en X, Y et Z sont contrôlés par une platine piézoélectrique (7) qui permet des mouvements très fins. Une diode laser (3) émet un faisceau qui est réfléchi par le microlevier sur une photodiode à 4 cadrans (4). Le levier optique obtenu par cette méthode permet de faire une mesure très précise de la déflexion du microlevier par la mesure de la position du spot laser sur la photodiode. Il existe néanmoins d'autres méthodes de mesure de cette déflexion, telles que des techniques interférométriques ou électromécaniques.

Une image est construite par un déplacement de la pointe selon les directions X et Y en suivant le profil de l'échantillon. La distance pointe-surface est toujours maintenue constante, quel que soit le mode d'imagerie utilisé. Pour ce faire, un asservissement électronique maintient l'interaction pointe/échantillon constante durant le balayage en ajustant la hauteur de la pointe par rapport à l'échantillon. Une image en pseudocouleur est construite où chaque pixel correspond à un couple de coordonnées (X ; Y) et sa couleur à sa coordonnée en Z, qui est fournie par le signal de la boucle d'asservissement.

### II.3.3.b) Les différents modes d'observation

La microscopie par force atomique repose sur des forces d'interactions de proximité, entre la pointe et la surface d'un échantillon. Ces interactions dépendent de la distance séparant la pointe de la surface et peuvent donner lieu à des forces attractives ou répulsives d'origines diverses (forces de van der Waals, électrostatiques, magnétique, capillarité...). Au contact immédiat de la surface, les forces répulsives à courte portée dominent, par la répulsion coulombienne des nuages électroniques des atomes de la pointe et de la surface. À des distances de l'ordre du nanomètre ou plus, ce sont les forces à longue portée qui dominent (forces attractives de van der Waals ou capillaires en présence de vapeur d'eau). Il existe deux plages de distances pointe-surface sur lesquelles la force varie de façon monotone et suffisamment rapidement avec la distance. Chacun de ces domaines correspond à un mode de fonctionnement du microscope [Figure 16]. Selon le mode d'imagerie, des caractéristiques différentes du mouvement du microlevier sont utilisés pour quantifier l'interaction pointe/surface : intensité de la déflexion du microlevier, amplitude d'une oscillation forcée ou variation de sa fréquence de résonance.

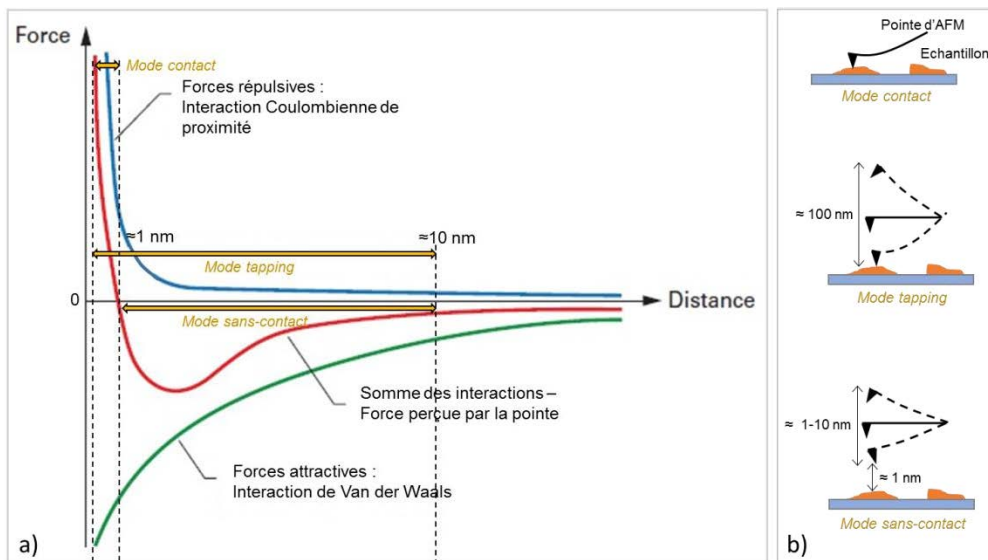


Figure 16 : a) Interactions subies par la pointe en fonction de la distance pointe-surface, b) Schéma de la position et de la dynamique de la pointe en fonction du mode d'imagerie.

En mode « contact » à force constante, l'asservissement maintient constante la déflexion du microlevier en modulant la hauteur de la pointe. À proximité de la surface, les forces d'attraction (forces capillaires et de van der Waals) peuvent être relativement importantes et causer le saut de la pointe à la surface, ainsi, la pointe est généralement placée en contact ferme avec la surface (quelques Angströms), dans un régime de forces répulsives [Figure 16]. La distance pointe-surface est alors de quelques angstroms et l'intensité des forces répulsives coulombiennes est comprise entre  $10^{-6}$  N et  $10^{-8}$  N. L'interaction pointe-surface est donc très importante. Dans ce mode de fonctionnement, le risque d'altération de la pointe et de la surface est important. La surface d'interaction étant proportionnelle au carré du diamètre de la pointe, plus celui-ci sera petit, plus les dommages seront faibles.

En mode « non-contact », la distance pointe surface est comprise entre 10 et 100 Å. La pointe est mise en oscillation verticale à sa fréquence de résonance avec une amplitude de quelques nanomètres à quelques picomètres. Ce sont les forces attractives qui sont mises en jeu dans ce mode ; elles sont de l'ordre de  $10^{-12}$  N, donc beaucoup plus faibles que les forces répulsives qui interviennent dans le mode contact. Ces forces vont modifier la fréquence d'oscillation du microlevier. Les interactions peuvent être perçues par n'importe quel type de pointe et leur intensité est maximale de 1 à 10 nm au-dessus de la surface. En mode « sans contact », la pointe et l'échantillon ne subissent aucun endommagement pendant l'acquisition de l'image puisqu'ils ne rentrent à aucun moment en contact. Ce mode est ainsi privilégié pour des échantillons mous et fragiles (films minces organiques ou échantillons biologiques). De plus, le mode « sans-contact » a été la première technique de microscopie à force atomique à atteindre une vraie résolution atomique dans des conditions d'ultravide.

Il existe un troisième mode de fonctionnement de l'AFM, que nous utilisons pour imager la topographie de nos échantillons : le mode de contact intermittent, dit « mode tapping ». Dans cette configuration le microlevier est mis en oscillation de bas en haut, au voisinage de sa fréquence de résonance (typiquement de l'ordre 300 Hz). La fréquence et l'amplitude d'oscillation (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres) sont constantes tant qu'il n'y a pas d'interaction entre la pointe et la surface. Dans les conditions ambiantes, la plupart des échantillons sont couverts par une fine couche d'eau ; de ce fait, il est difficile de maintenir la pointe suffisamment près de l'échantillon pour détecter les interactions de proximité sans pour autant qu'elle ne se colle à la

surface par capillarité. Le mode « tapping », par la mise en oscillation forcée du microlevier permet à la pointe de séjourner dans cette zone d'interaction et de la détecter, tout en empêchant qu'elle ne colle à la surface de façon prolongée [Figure 16]. L'asservissement maintient constante l'amplitude d'oscillation du microlevier en ajustant la hauteur Z de la pointe pour chaque position de cette dernière. Bien que les forces subies par la pointe lors de contacts intermittents avec la surface soient plus importantes que celles générées en mode « contact », le mode « tapping » préserve mieux la surface de l'échantillon et l'état de la pointe. Cela s'explique par les faibles temps de transit de la pointe sur la surface et par les faibles forces latérales, comparées à celles rencontrées en mode « contact ».

### II.3.3.c) AFM équipé d'un module Résiscope

Les propriétés électriques de nos échantillons ont été mesurées à l'aide d'un AFM équipé d'un module Résiscope. Les propriétés de piézoconversion des nanofils de GaN ont quant à elles été caractérisées à l'aide d'un AFM équipé d'un module Résiscope modifié.

Le module Résiscope a été développé par P. Chrétien et ses collaborateurs du groupe « Contacts électriques » du Laboratoire de Génie Électrique et Électronique de Paris (GeePs : LGEP-UMR 8507) [86]. C'est avec cette équipe que j'ai réalisé les mesures électriques et de conversion d'énergie présentées dans cette thèse.

Le développement de ce système (aujourd'hui commercialisé) trouve son origine dans le besoin d'un outil original de caractérisation des propriétés électriques (mesure de conductivité) des surfaces afin d'étudier finement les dégradations des divers types de revêtements utilisés en connectique.

Le module Résiscope [Figure 17] équipe un AFM standard « Multimode » [Figure 14]. Il permet de réaliser des mesures en mode contact de résistance au niveau de l'échantillon suite à l'application d'une tension soit au niveau même de l'échantillon, soit au niveau de la pointe conductrice. Une cartographie simultanée de la topographie et de la résistance de la surface étudiée sont alors obtenues. Ainsi, dans les conditions dynamiques de l'AFM, le module Résiscope permet de mesurer localement et en temps réel des résistances au niveau de l'interface pointe-échantillon avec une résolution de dix décades ( $10^2 - 10^{12}$  Ohms).

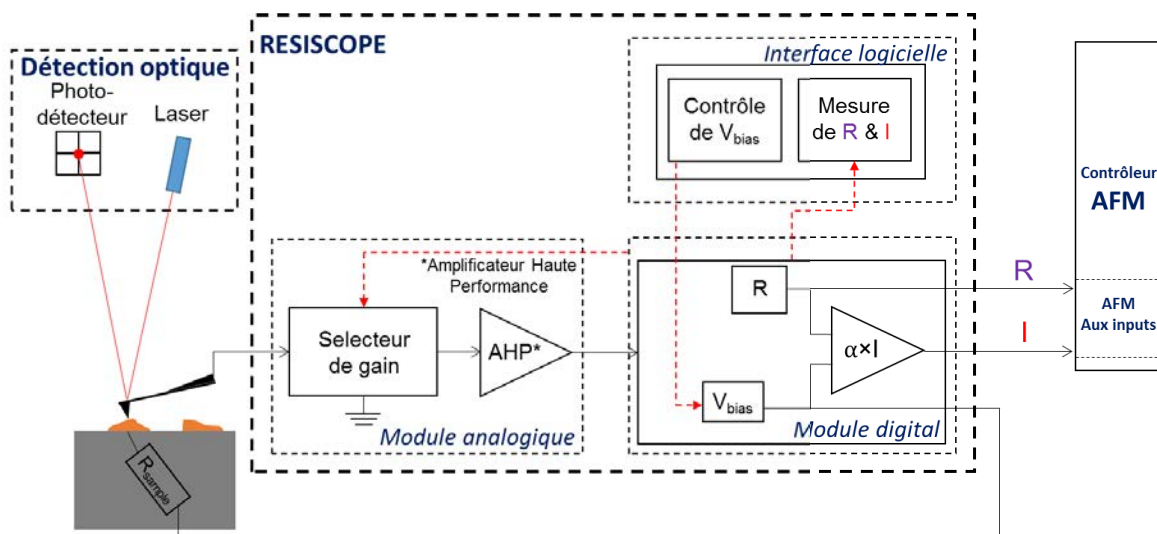


Figure 17 : Schéma électrique d'un AFM Résiscope.

## 1- Mesure I-V

Ce module Résiscope a été utilisé en configuration verticale pour caractériser le contact Schottky établi entre la pointe AFM conductrice et les nanofils au travers de mesures  $I=f(V)$ . Pour caractériser ce contact électrique, la pointe est amenée en contact avec le sommet d'un nanofil et applique une force contrôlée pour assurer un contact électrique stable. Une différence de potentiel est ensuite appliquée entre le substrat et la pointe par un générateur externe du Résiscope et le courant induit est récupéré par la pointe conductrice et mesuré par l'électronique du Résiscope [Figure 18]. Notons que la configuration de notre système nous donne une représentation inversée des caractéristiques I-V par rapport à la représentation classique [Figure 18, b)].

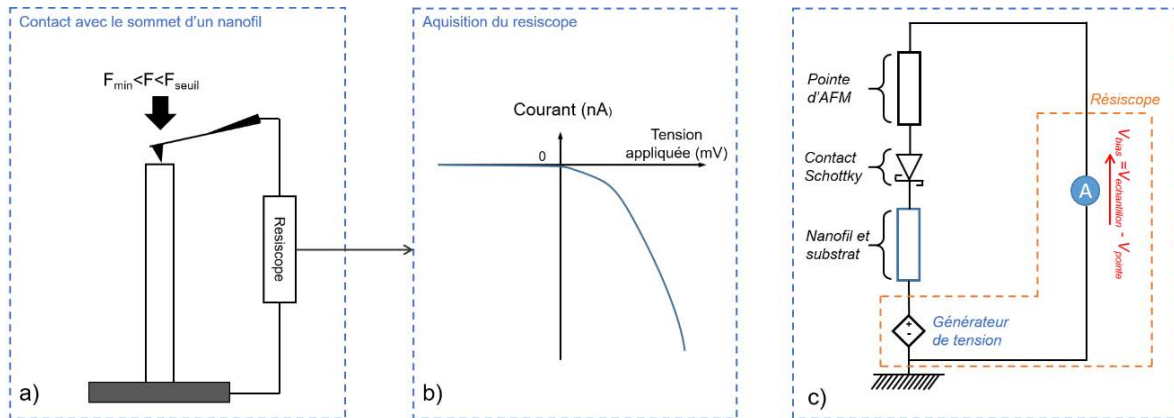


Figure 18 : AFM Résiscope en configuration I(V), a) Schéma du dispositif, b) Exemple d'acquisition, c) Schéma électrique équivalent.

## 2- Mesure de piézoconversion

Le module Résiscope a été spécialement adapté par P. Chrétien pour permettre des mesures de piézoconversion. Dans ce mode adapté, aucune tension n'est appliquée ni à l'échantillon, ni à la pointe. Dans cette configuration expérimentale, la pointe conductrice AFM balaye la surface de l'échantillon avec une force normale contrôlée et constante. L'électronique externe est connectée via un contact ohmique formé entre les nanofils et le substrat et un contact Schottky formé entre la partie supérieure du nanofil sondé et la pointe AFM.

### Déformation latérale des nanofils

Dans ce mode de caractérisation, les nanofils de GaN sont déformés latéralement [Figure 19]. Au cours du balayage du réseau de nanofils verticaux, lorsqu'un nanofil est mis en flexion par la pointe d'AFM, la déformation latérale induit l'apparition dans le nanofil d'un champ de contrainte antisymétrique par rapport à son âme. Du fait des propriétés piézoélectriques de la nanostructure, un piézopotential antisymétrique, associé à la déformation, est induit dans le nanofil. L'électronique du module Résiscope modifié permet alors de mesurer ce piézopotential, entre la pointe d'AFM conductrice et le substrat.

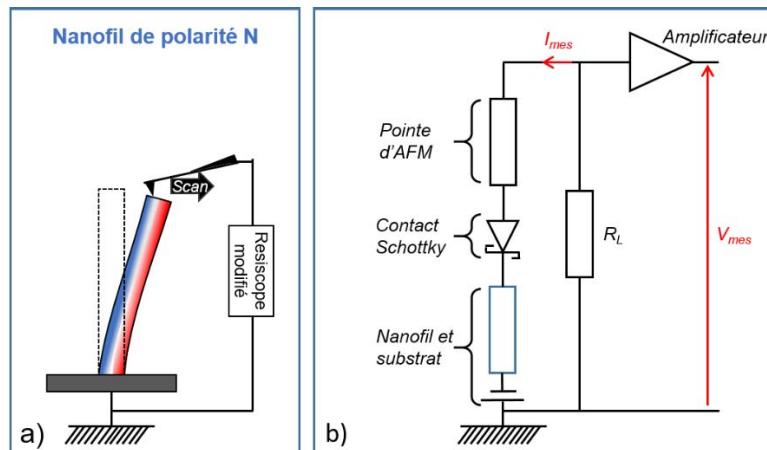


Figure 19 : AFM Résiscope modifié configuré pour mesurer les propriétés piézoélectriques des nanofils, a) Schéma du dispositif, b) Schéma électrique équivalent.

### Compression axiale des nanofils

Il est possible de comprimer un nanofil dans son axe vertical avec la pointe d'AFM, en utilisant un mode spécifique du microscope, dit : « approche-retrait », et le module Résiscope modifié. Simultanément à la mesure de la déformation de la nanostructure, le Résiscope modifié fait l'acquisition du piézopotential de cette dernière.

Dans ce mode, un premier scan de la surface permet de localiser les nanostructures. La pointe d'AFM est ensuite placée au sommet d'un nanofil, sa position dans le plan horizontal est alors fixée. La pointe appuie sur le sommet de la nanostructure avec une force normale constante (FNC) fixée par l'expérimentateur. L'AFM Résiscope modifié fait l'acquisition du déplacement vertical de la pointe, correspondant à la déformation du nanofil, simultanément avec la mesure du piézopotential induit par la déformation, qui se manifeste par un pic de tension mesuré par le module Résiscope [Figure 20, a) et b)].

Le piézopotential au sein d'un nanofil piézoélectrique, sollicité mécaniquement le long de son axe, est distribué le long de ce même axe et radialement constant [Figure 20, a)].

Afin de mesurer la tension générée par un nanofil comprimé par cette méthode, il faut que sa polarité et son type de dopage conduisent à un contact Schottky pointe/nanofil polarisée en direct sur sa partie comprimée (Cf. chapitre I). De plus, il faut une force d'appui minimale  $F_{min}$  pour assurer un bon contact électrique entre la pointe et la nanostructure et une force d'appui seuil  $F_{Seuil}$ , supérieure à la précédente, pour atteindre un piézopotential  $V_{Seuil}$  permettant au contact Schottky d'être suffisamment polarisé en direct pour présenter une faible résistance au passage des charges [Figure 20, c)].

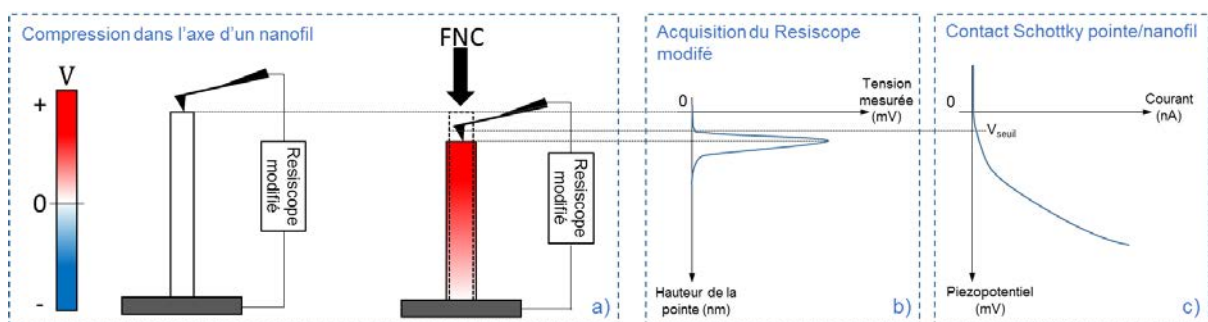


Figure 20 : Caractérisation des propriétés piézoélectriques d'un nanofil de polarité anionique par AFM Résiscope modifié : a) Compression axiale du nanofil par la pointe d'AFM, b) Tension mesurée par le Résiscope, c) Etat du contact Schottky formé à l'interface entre la pointe et le sommet du nanofil.

## II.4 Croissance de nanofils autoassemblés de GaN sur Si(111)

Dans cette partie, je détaille la croissance des nanofils de GaN que j'ai synthétisé par MBE et caractérisé au cours de ma thèse. Le choix du substrat et le choix des paramètres de croissance y sont décrits.

### II.4.1 Le substrat pour la croissance des nanofils de GaN.

#### II.4.1.a) Choix d'un substrat

En épitaxie, la nature chimique du substrat, sa phase cristalline et son orientation jouent un rôle très important dans les processus de croissance et d'arrangements atomiques à sa surface. La croissance d'un cristal sur un substrat monocristallin de même nature chimique est nommée homoépitaxie. L'hétéroépitaxie fait référence à la croissance d'un cristal sur un substrat cristallin de nature chimique différente. Ainsi, le choix du substrat pour l'épitaxie d'un matériau donné repose sur différents paramètres : accord de maille, compatibilité du coefficient d'expansion thermique, conductivité thermique, conductivité électrique, qualité cristalline, taille du wafer, état de surface et prix.

L'une des principales difficultés pour la croissance de matériaux III-N réside dans le manque de substrat de GaN dont la taille et la qualité soient suffisantes pour permettre l'homoépitaxie. En effet, si il est aujourd'hui possible de se procurer des substrats monocristallin de GaN et d'AlN, leur prix reste prohibitif, et ce malgré les progrès de ces dernières années dans leur élaboration. De plus, leurs qualités structurales et optiques, ainsi que leur densité de défauts ne font pas de ces substrats de bons candidats à la croissance de matériaux nitrures de haute qualités [87].

Néanmoins, il existe des pseudosubstrats dit « templates », moins onéreux, qui sont constitués d'une couche épaisse de GaN ou d'AlN (quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) synthétisés sur des substrats de saphir par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) ou par HVPE (Hybrid Vapour Phase Epitaxy). Ces « templates » ont l'inconvénient de présenter généralement une courbure importante, due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le matériau III-N et le substrat, et une concentration de dislocations relativement importante (de l'ordre de  $10^6$  à  $10^9$  dislocations par  $\text{cm}^2$ ) ce qui peut être dommageable pour la synthèse de matériaux nitrures de haute qualité dédiés aux applications.

Pour l'hétéroépitaxie de matériaux III-N, le carbure de Silicium (SiC) est un substrat de choix de par son bon accord de maille (désaccord d'environ 3,4% avec le GaN et environ 0,9% avec l'AlN) et sa bonne conductivité thermique. Toutefois, son prix demeure relativement élevé. La présence de dislocations, de nanopipes et d'inclusions vont également limiter son utilisation.

Le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  monocristallin), moins onéreux que le SiC, est le substrat le plus couramment employé pour l'hétéroépitaxie des matériaux nitrure d'éléments III. Il est largement utilisé par les fabricants de diodes électroluminescentes. Bien que ce substrat soit peu réactif et disponible pour de grandes tailles, il n'est pas le plus adapté pour la croissance des matériaux nitrures. Son désaccord de maille relativement important (environ 14% après rotation dans le plan c de la maille de GaN par rapport à celle du saphir) et sa faible conductivité thermique et électrique rendent complexe son intégration dans des dispositifs électroniques. Enfin, en raison d'effets thermiques, les matériaux nitrures d'éléments III épitaxiés sur le saphir sont caractérisés par une contrainte résiduelle, de l'ordre de 2,1 % pour GaN, qui apparait lors de la diminution de la température de croissance vers la température ambiante.

Le silicium apparait comme un substrat de choix pour la croissance des nitrures. Tout d'abord, de par la maîtrise de la filière de fabrication de wafer de silicium monocristallin via le procédé Czochralski, il est aujourd'hui possible de produire de très grandes quantités de substrats

d'ultra haute qualité, avec des dopages de type-p ou de type-n bien maîtrisés, et pour un prix modique. Ces substrats présentent également une bonne conductivité thermique et électrique, ce qui permet leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques et font que le silicium est toujours le matériau le plus utilisé dans l'industrie microélectronique. Néanmoins, le silicium a l'inconvénient de présenter un coefficient d'expansion thermique important, supérieur à ceux de la plupart des matériaux III-N, et un désaccord de maille élevé avec ces derniers (19% avec l'AlN [88] et 17% [89] avec le GaN pour du Si(111)), ce qui rend complexe la croissance de films de bonne qualité cristalline. Dans le cas particulier de la croissance des nanofils, l'impact de ce fort désaccord paramétrique est minimisé de par les modes de relaxation propre aux nanofils, à savoir via leurs facettes. Ainsi, ils croissent avec une qualité cristalline quasi parfaite perpendiculairement à la surface. Le silicium (111) est donc un excellent substrat pour la croissance des nanofils de III-N et plus généralement des nanofils III-V.

#### II.4.1.b) Le silicium (111) pour la croissance des nanofils de GaN.

En tenant compte des critères exposés ci-dessus, nous avons choisi d'épitaxier, tout au long de cette thèse, les nanofils autoassemblés de GaN sur des substrats de silicium orienté (111) de type- $n^+$ . Ces substrats présentent une structure cristalline de type diamant [Figure 21, a)] avec un paramètre de maille  $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$ . Les atomes du plan (111) du silicium sont disposés dans un arrangement compact, similaire à celui du plan C de la phase wurzite des matériaux III-N. Les paramètres de maille de cette structure hexagonale compacte sont :

$$a_{Si}^{hex} = \frac{a_{Si}\sqrt{2}}{2} = 3,840 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c_{Si}^{hex} = a_{Si}\sqrt{3} = 9,407 \text{ \AA}$$

Nos substrats présentent les caractéristiques suivantes :

- Orienté [111]
- Épaisseur de 350  $\mu\text{m}$
- Haut niveau de dopage de type n (dopage au phosphore) résultant en une résistivité de l'ordre de 150  $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$

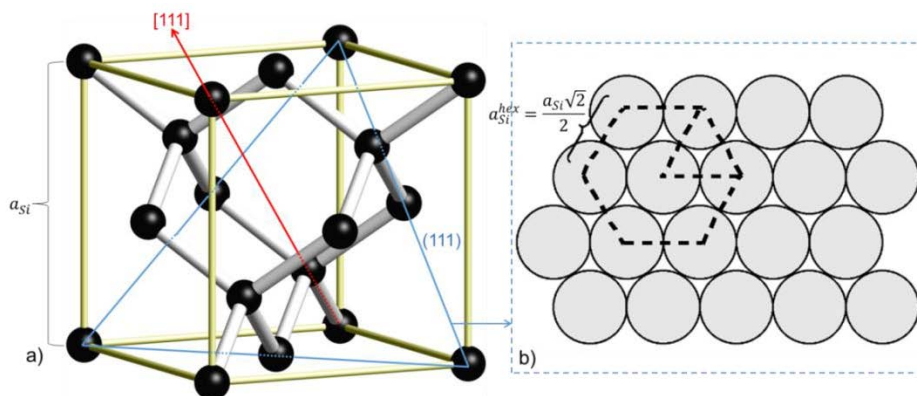


Figure 21 : a) Maille d'une structure cristalline diamant, b) Plan (111) d'une structure diamant.

Un substrat de silicium, maintenu à l'air, présente généralement à sa surface une fine couche d'oxyde dit « natif », d'une épaisseur comprise entre 10 et 30  $\text{\AA}$ , ainsi qu'une couche de pollution carbonée. En épitaxie, la propreté du substrat est un paramètre primordial pour permettre la relation épitaxiale entre ce dernier et le cristal synthétisé.

Lors de cette thèse, nous avons, avant chaque épitaxie, préparé chimiquement la surface des substrats. Après une étape utilisant les solvants « classiques » (trichloréthylène, acétone et



isopropanol), nous avons utilisé un processus de désoxydation et de passivation développé par T. Takahagi et al. [90]. Ce processus consiste à retirer l'oxyde natif du substrat à l'aide d'une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF) puis à faire croître de nouveau un oxyde plus épais à sa surface en le plaçant quelques minutes sous une lampe UV. Cet oxyde volontairement formé, et contenant les résidus carbonés, est ensuite retiré en plongeant à nouveau l'échantillon dans un bain d'HF dilué. Cette dernière étape permet de saturer la surface avec des liaisons Si-H passivantes. Ainsi, la cinétique d'oxydation est réduite lorsque le substrat est exposé à l'air et nous pouvons l'introduire dans le sas d'introduction du bâti d'EJM avant que la couche d'oxyde natif soit reformée.

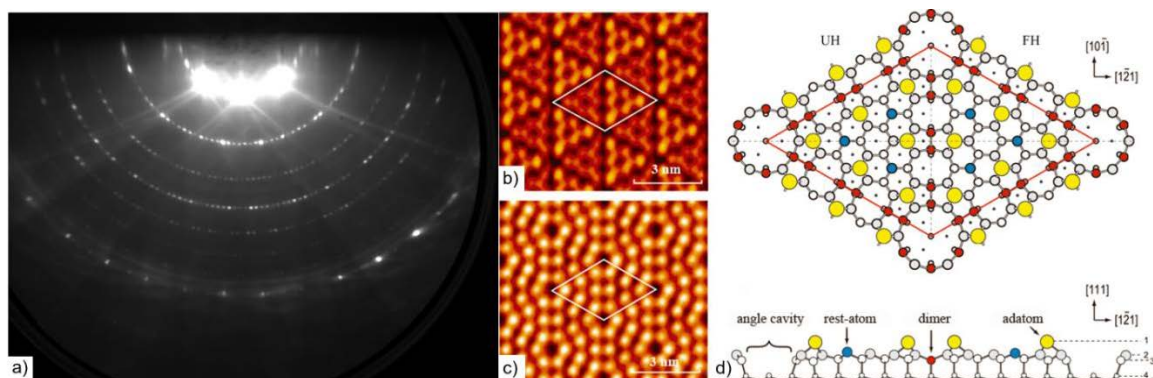
## **II.4.2 Calibrations pour la croissance des nanofils de GaN**

### **II.4.2.a) Calibration de la température**

Comme mentionné précédemment, la mesure de la température n'est pas chose aisée en épitaxie. Dans notre cas, nous mesurons la température via un pyromètre en position normale à la surface de l'échantillon en croissance. Toutefois, la mesure pyrométrique peut être affectée par divers effets comme le recouvrement progressif du hublot à travers lequel est faite la mesure par les espèces présentes dans le bâti. Il convient donc de re-calibrer le pyromètre avant chaque croissance afin d'assurer la reproductibilité de nos croissances en terme de température.

Pour ce faire, nous utilisons la reconstruction de surface (7x7) du Si(111) qui disparaît lorsque la température de la surface est supérieure à 830°C [91].

Après introduction dans la chambre de dépôt sous ultravide, le substrat de silicium est chauffé à environ 850°C pendant une dizaine de minutes pour retirer les dernières traces d'oxyde de silicium. Sa température est ensuite réduite entre 800 et 820°C pour voir apparaître la reconstruction de surface (7x7) du silicium sur l'écran de RHEED [Figure 22, a)]. Cette reconstruction de surface est un phénomène apparaissant en conditions d'ultravide à la surface du plan (111) du silicium pour minimiser l'énergie du cristal. Elle consiste en un réarrangement des atomes de surface en un motif régulier de période 7 fois plus élevé que celui de l'arrangement des atomes du volume du cristal [Figure 22, b-d)].



**Figure 22 : Reconstruction (7x7) de la surface du silicium (111), de [90]. a) Diagramme de RHEED ; b) et c) Images de microscope à effet tunnel sondant les états remplis et les états vides ; d) Représentation schématique de l'arrangement atomique de la reconstruction de surface.**

Au-delà de 830°C, l'agitation thermique en surface de l'échantillon est telle que la reconstruction (7x7) ne peut conserver sa stabilité. L'ordre à grande distance disparaît et la signature de la reconstruction s'évanouit alors de l'écran RHEED. Nous utilisons ce phénomène physique, fixe en température, comme point de repère pour le calibrage du pyromètre. Nous considérons la mesure du pyromètre comme étant fidèle, mais entachée d'une erreur de justesse systématique ( $\Delta T_{\text{Pyromètre}}$ ) que l'on corrige avant chaque croissance.

#### II.4.2.b) Calibration des flux

La croissance des nanofils de GaN est réalisée dans des conditions de croissance très riches en azote, c'est-à-dire pour des rapports de flux N/III supérieurs à 1. En fonction de ce rapport de flux, les caractéristiques structurales des nanofils évoluent. Il est donc primordial pour la maîtrise du processus de croissance de connaître ce rapport pour atteindre la plus grande reproductibilité possible.

Comme mentionné précédemment, les flux d'espèces métalliques sont déterminés avec une jauge de flux rétractable, qui est placée au niveau du substrat lors de la mesure. L'ajustement du flux métallique se fait en modifiant la température de sa cellule.

Pour la détermination du flux d'azote monoatomique, non mesurable par une jauge de pression à cause de la présence majoritaire de N<sub>2</sub> dans la chambre due au faible taux de dissociation d'azote diatomique en azote monoatomique, nous utilisons une méthode indirecte. Cette méthode consiste à calibrer la vitesse de croissance du GaN épitaxié à 730°C (température à laquelle la décomposition du GaN est très faible) sur un substrat « template » de GaN dans des conditions extrêmement proche des conditions de croissance stœchiométriques (V/III=1).

Dans le cas du GaN épitaxié par EJM assistée par plasma, l'évolution de la vitesse de croissance pour un flux d'azote donné (celui que l'on cherche à calibrer) dépend du flux métallique selon trois régimes. En fixant le flux d'azote, c'est-à-dire en fixant le débit de N<sub>2</sub> circulant dans la cellule d'azote et sa puissance, et en faisant varier le flux métallique, il est possible de déterminer le flux d'azote monoatomique à la stœchiométrie (V/III = 1), qui se manifeste par une saturation de la vitesse de croissance en fonction du flux de Ga [Figure 23].

**Avec un ratio V/III > 1**, la croissance est limitée par les espèces métalliques. Ainsi, la vitesse de croissance du GaN augmente avec le flux de Ga. Il faut noter que dans ces conditions de croissance, la surface tend à se rugosifier progressivement, ce qui se manifeste par un amortissement de plus en plus marqué des oscillations RHEED. Afin de réaliser des oscillations RHEED les plus nettes possible, un lissage de la surface est requis entre chaque mesure. Ce lissage est obtenu en fournissant tour à tour du Ga et du N jusqu'à observer à nouveau une surface lisse sur le RHEED.

**Avec un ratio V/III < 1**, la croissance est limitée par l'azote monoatomique. Le flux d'azote étant fixé, la vitesse de croissance reste constante. L'excès de Ga s'accumule en surface, formant alors une couche continue métallique qui surnage au niveau du front de croissance. Les oscillations RHEED ne sont plus mesurables dans ces conditions de croissances dites riches métal.

**Dans le cas d'un ratio V/III = 1**, nous sommes dans les conditions de stœchiométrie. La quantité d'azote et de gallium participant à la croissance est donc équivalente en considérant un couple : désorption et taux d'incorporation, identique pour les deux espèces. La surface reçoit autant de Ga que de N et une saturation de la vitesse de croissance est alors observée. Connaissant le flux de Ga dans ces conditions, il est alors possible d'en déduire le flux d'azote monoatomique qui participe à la croissance ( $\phi_N = \phi_{Ga}$ ).

En utilisant cette méthode indirecte de calibration, nous avons pu quantifier le flux de la cellule d'azote. Au cours de cette thèse, j'ai été amené à utiliser deux flux d'azote différents : 0.3 monocouche.s<sup>-1</sup> et 0.7 monocouche.s<sup>-1</sup>.

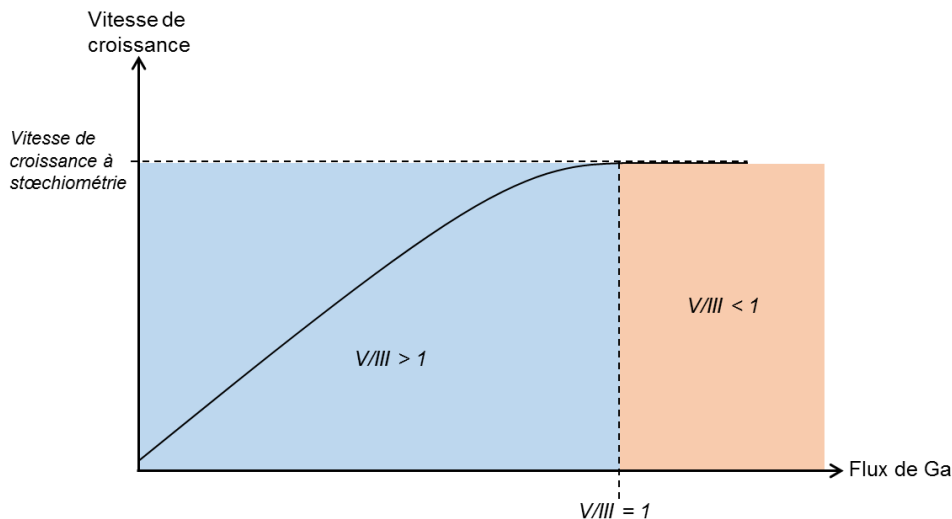


Figure 23 : Évolution de la vitesse de croissance en fonction du ratio  $V/III$ , pour un flux d'azote donné.

#### II.4.2.c) Croissance de nanofils autoassemblés de GaN

Les nanofils de GaN synthétisés lors de cette thèse sont dit "autoassemblés", c'est-à-dire que le GaN croît spontanément sous forme de nanofils par le couplage de phénomènes de diffusion et de différences de taux d'incorporation entre les facettes et les sommets des nanofils [92]–[94]. Cette méthode conduit à une dispersion de la morphologie des nanofils sur la surface. Toutefois, la densité du réseau, le diamètre moyen et la hauteur moyenne (et donc leur rapport d'aspect) peuvent être ajustés en modifiant les paramètres de croissance.

Dans le cas de la croissance des nanofils de GaN sur substrat de Si(111), deux couches tampons sont généralement utilisées : soit une couche de SiN formée in situ avant la croissance des nanofils par nitruration de la surface du substrat, soit une fine couche d'AlN épitaxiée juste avant la croissance des nanostructures.

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé une couche tampon d'AlN pour la quasi-totalité de mes croissances. Ce choix est motivé par trois critères principaux. Tout d'abord, la couche d'AlN permet d'améliorer la verticalité des nanofils, ensuite elle permet de mieux contrôler la densité de nanofils et enfin elle permet de fixer leur orientation dans le plan [95]–[97]. De plus, bien que l'AlN puisse être considéré comme quasi-isolant ( $E_g = 6.2$  eV), de par ses conditions de croissance (que nous détaillons juste après), la couche d'AlN est dopée de type n, ce qui lui confère des propriétés conductrices (cet aspect est abordé plus en détail dans le chapitre 3). Enfin, la présence de la couche d'AlN sous les nanofils prévient la formation d'une très fine couche de SiN à l'interface GaN/Si, cette couche étant dommageable pour les caractérisations de piézoconversion.

##### 1- Croissance de la couche tampon d'AlN :

Après désoxydation du substrat de Si(111) et calibration de la température par le pyromètre, la croissance de la couche d'AlN est réalisée. L'épitaxie de cette couche tampon suit un processus bien défini, en deux grandes étapes : tout d'abord l'exposition de la surface du substrat à un flux d'aluminium qui conduit à la sursaturation de la phase  $\gamma$  du système submonocouche Al/Si(111), induisant la formation de gouttelettes d'aluminium. Ensuite, cette phase ordonnée est exposée aux radicaux d'azote. Cette procédure permet de réduire la formation de  $Si_xN_y$  lors de la mise en route de la source de radicaux d'azote. Elle est résumée dans la figure 24.

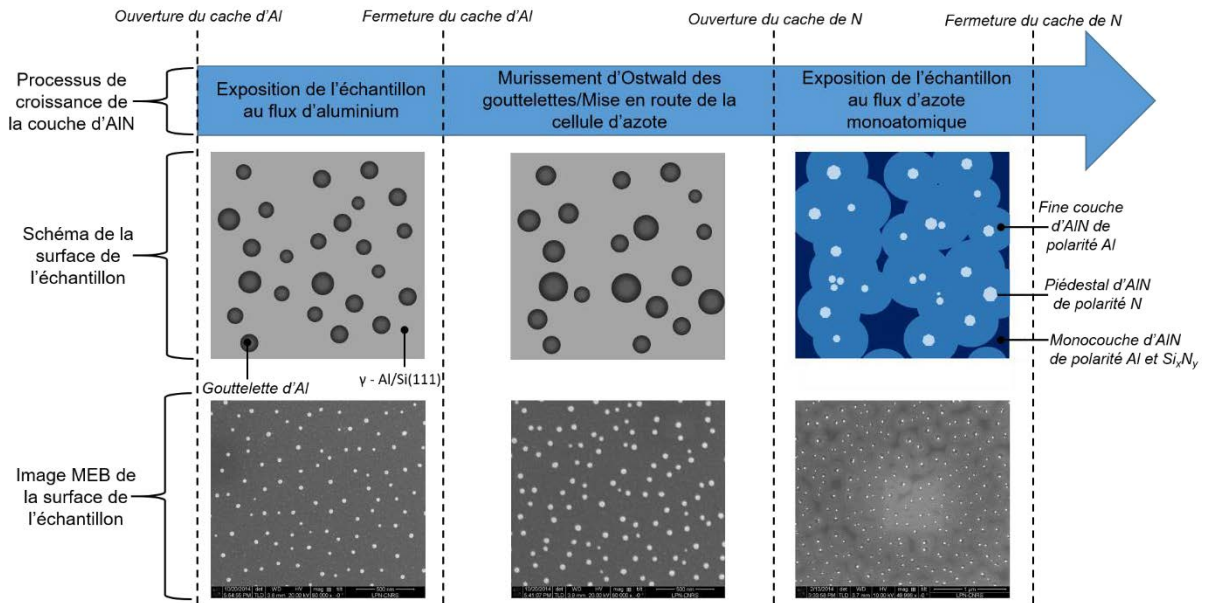


Figure 24 : Processus de croissance de la couche tampon d'AlN et aspect de la surface de l'échantillon à chaque étape.

#### Dépôt d'aluminium :

La première étape de la croissance de la couche d'AlN consiste à exposer la surface du substrat à un flux d'aluminium. Les atomes d'aluminium s'adsorbant sur une surface propre de Si(111) sur une épaisseur de film inférieure à la monocouche, s'organisent en super-réseaux et peuvent alors former différentes phases. Selon la température et la couverture de la surface de Si en atomes d'Al, 4 phases différentes peuvent exister :  $\alpha$ -7x7,  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$  et la phase  $\gamma$  [87, 88]. La phase  $\gamma$  correspond à une saturation complète des liaisons pendantes des atomes surfaciques de Silicium par les atomes d'Al. La périodicité de cette superstructure surfacique est toujours discutée dans la littérature, mais les dernières études exploitant microscopie à force atomique sans contact et microscopie à effet tunnel tendent à valider le modèle d'un système DAS (dimer-adatom-stacking fault) de périodicité 7x7 [89, 90] [Figure 25].

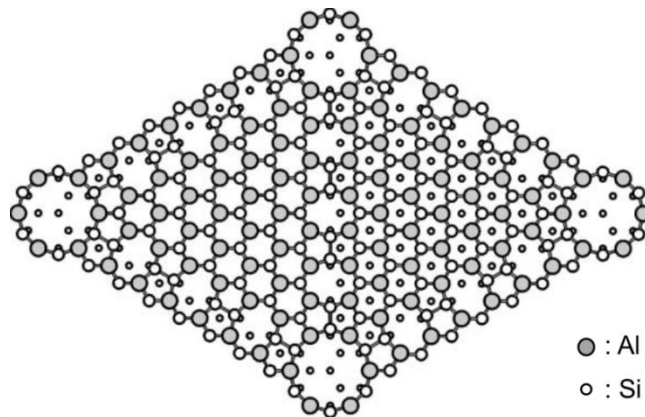


Figure 25 : Modèle DAS 7x7 de la phase  $\gamma$  du système Al/Si(111), les disques les plus petits correspondent à la couche de Si(111) du dessous.

La phase  $\gamma$  apparaît pour un film d'Al correspondant à 0,6 monocouche [91, 92]. Généralement, nous déposons l'équivalent d'environ 6 monocouches d'Al à 620°C (équivalent à 40 secondes de dépôt avec un flux de  $8,10^{-8}$  Torr). La surface de Si(111) est alors complètement recouverte par la phase  $\gamma$  et le « surplus » d'Al s'aggrège en gouttelettes au-dessus de la phase  $\gamma$  [Figure 24] [97]. Nous noterons qu'à une température supérieure à 600°C et en ultraviolet, le coefficient de collage des atomes d'aluminium décroît brusquement après formation de la phase  $\gamma$

[103] et que la quantité d'aluminium adsorbé à la surface est alors inférieure à 6 monocouches. Les gouttelettes d'aluminium forment un eutectique  $Al_xSi_y$  avec le substrat de composition  $y = 0,126$  [104], ce qui va conférer un dopage de type-n à la couche d'AlN synthétisée. Cette pré-déposition d'Al est suivie par l'allumage de la cellule d'azote et l'exposition de la surface au  $N_2$ . Le processus de mise en route de la cellule d'azote prend environ 90 secondes. Durant ce temps, le volume moyen des gouttelettes d'aluminium évolue par murissement d'Ostwald, ce qui influe sur la structure finale de la couche. Typiquement, le murissement d'Ostwald se caractérise par une augmentation du volume des plus grosses gouttes au détriment des petites. Pour des raisons de reproductibilité et afin que le murissement d'Ostwald se fasse toujours dans les mêmes conditions, nous avons fixé un temps « d'allumage de la cellule de  $N_2$  », entre la fin de l'exposition de l'échantillon au flux d'aluminium et l'ouverture du cache d'azote.

#### Nitruration

Pour nitrurer le dépôt d'aluminium, l'échantillon est maintenu à  $620^\circ\text{C}$  et sa surface est exposée pendant 60 secondes à un flux d'azote équivalent à 0,7 monocouche/s. Lors de l'exposition de la surface recouverte d'Al, plusieurs phénomènes se produisent simultanément :

- Nitruration de la phase  $\gamma$  du système Al/Si(111) :  
Les atomes impliqués dans cette superstructure sont probablement les premiers à réagir avec le flux de N. La densité en aluminium de l'AlN est supérieure à la densité en aluminium de la phase  $\gamma$ . Ainsi, en faisant l'hypothèse que la surface de Si(111) soit complètement saturée par les atomes d'aluminium de cette phase, seulement deux tiers de la surface seraient recouverts par de l'AlN après exposition [102]. Autrement dit, après nitruration, deux tiers de la surface préalablement couverte par la phase  $\gamma$  serait couverts par des îlots bidimensionnels d'AlN d'une monocouche et le tiers restant par du  $Si_xN_y$ . La liaison d'un radical d'azote un atome de silicium est chimiquement favorisée par rapport à sa liaison avec un atome d'aluminium. Ainsi, une monocouche d'azote s'intercale entre le substrat de silicium et les atomes d'aluminium, donnant naissance à un AlN de polarité Al [Figure 26, c)].
- Formation de piédestaux d'AlN de polarité N :  
Les gouttelettes d'(Al,Si) vont réagir avec les radicaux d'azote et servir de « réservoir » d'aluminium pour la croissance de nanocristaux d'AlN dopé au silicium. Chaque gouttelette donne naissance à jusqu'à un maximum de quatre piédestaux [97]. La saturation des liaisons du substrat avec l'Al contenu dans la goutte confère une polarité N à ces piédestaux. Ils ont une hauteur comprise entre 6 et 8 nm et une section polygonale avec un sommet plat [Figure 26, b)] [97].
- Formation d'un film mince d'AlN de polarité Al :  
Une partie des atomes contenus dans les gouttelettes d'(Al,Si) diffuse aux alentours pour former une fine couche interfaciale d'AlN (environ 2,5 nm) de polarité Al [97]. La polarité de cette couche hérite de celle de la monocouche d'AlN issue de la phase  $\gamma$  décrite précédemment.

Le dépôt d'AlN ainsi obtenue présente une morphologie particulière [Figure 26, a)]. Il est constitué d'une fine couche d'AlN de polarité Al entourant des piédestaux d'AlN de polarité N, directement connectés au silicium du substrat [Figure 24] [Figure 25]. L'AlN(0001) et le Si(111) présentent un désaccord de paramètre de maille important (19%), la contrainte résultante est relaxée par l'introduction d'un réseau de dislocations périodique à l'interface [Figure 26, d)]. Enfin, la couche d'AlN ne recouvre pas la totalité du substrat, ce dernier présente également des zones de SiN, formées lors la croissance de la couche d'AlN.

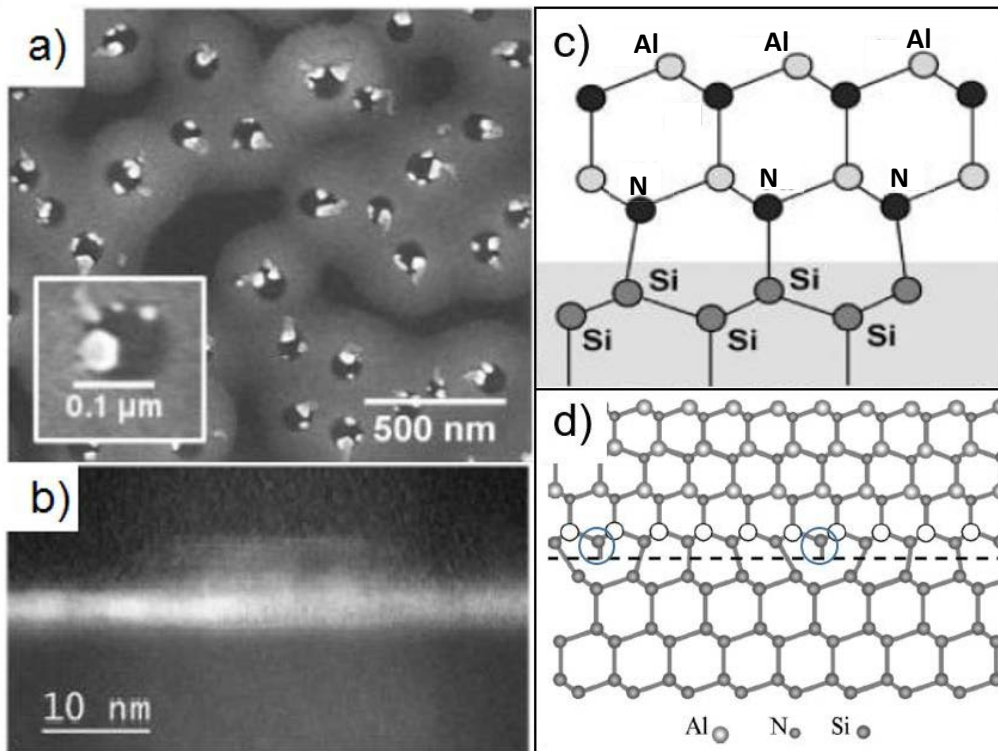


Figure 26 : Images tirées de [97], a) Image MEB d'une fine couche d'AlN épitaxiée par PA-MBE, b) Image en coupe d'un nanocrystal d'AlN, acquise en mode STEM à champ sombre et grand-angle, c) Schéma des liaisons des adatoms d'Al avec le substrat de Si et monocouche d'AlN de polarité Al, d) Schéma de l'interface de l'hétéroépitaxie d'AlN sur Si, les zones entourées localisent les dislocations à l'interface AlN/Si.

## 2- Diagramme de croissance des nanofils de GaN :

Suite à l'épitaxie de la couche d'AlN, les nanofils de GaN sont épitaxiés dans la gamme de température 760-810°C dans des conditions de croissance riches azote. En fonction des rapports de flux V/III et de la température de croissance, la morphologie des nanofils varie. La figure 27 établit le diagramme de croissance des nanofils de GaN dans notre bâti en fonction de ces deux paramètres et pour un flux d'azote fixé à 0.7 MC.S<sup>-1</sup>. Ces croissances ont été réalisées sur une couche tampon d'AlN « standard », décrite en partie III.3.

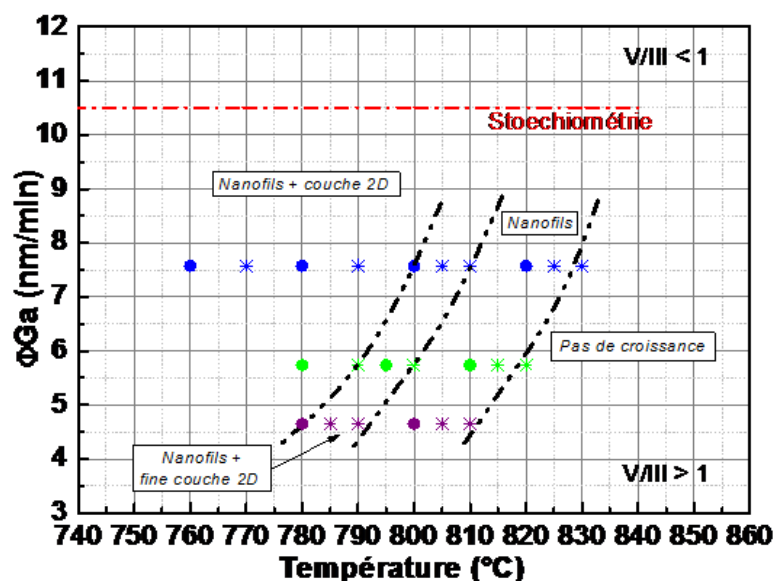


Figure 27 : Diagramme de croissance des nanofils de GaN autoassemblés, établi pour notre bâti d'EJM assisté par plasma « Compact12 ».

Quel que soient les paramètres de croissance utilisés, les nanofils de GaN épitaxiés sur Si(111) présentent une structure hexagonale délimitée par des plans {10-10} [105] et sont orientés verticalement comme le met en évidence la figure de pôle [figure 28]. La figure de pôle, qui permet d'accéder à l'orientation des nanofils dans le plan a été enregistrée en utilisant la réflexion de Bragg des plans (10-11) du GaN qui est inclinée de 62° par rapport à la direction [0001] (avec une résolution instrumentale de mesures de 0,5°). L'intensité diffractée élevée à l'inclinaison de l'échantillon  $\alpha = 62^\circ$  établit que la direction des nanofils (axe c) est normale à la surface (111) du substrat.

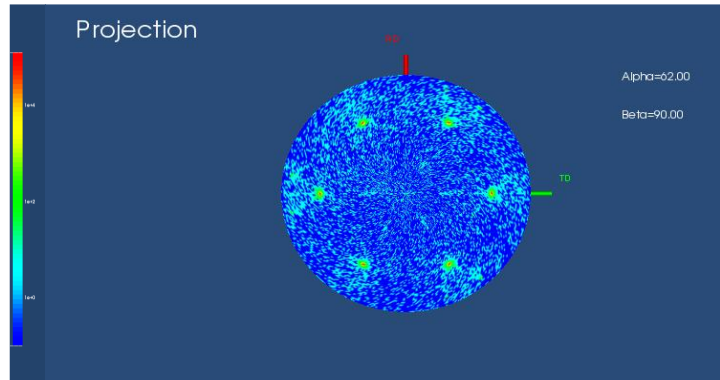


Figure 28 : Figure de pôle acquise en utilisant la réflexion de Bragg (10-11) du GaN qui est inclinée de 62° par rapport à la direction [0001]

Les densités et diamètres des nanofils peuvent être ajustés en fonction de la température de croissance, des rapports de flux et de la vitesse de la cellule d'azote. La longueur des nanofils est quant à elle ajustée en jouant sur le temps de croissance.

### 3- Polarité des nanofils :

Comme présenté dans le chapitre I, les matériaux nitrures de structure cristalline wurtzite sont caractérisés par l'absence de symétrie d'inversion. Les surfaces (0001) et (000-1), relatives respectivement aux polarités métal et azote, ne sont pas équivalentes. La détermination de la polarité de nos nanofils est d'une importance cruciale pour les propriétés de piézogénération, car elle définit l'orientation des polarisations spontanée et piézoélectrique.

Afin de déterminer la polarité de nos nanofils, nous avons plongé les nanostructures dans une solution aqueuse de KOH. Cette attaque chimique est connue pour révéler la polarité des surfaces de GaN. Les ions hydroxydes réagissent avec les atomes de Ga, mais sont repoussés par l'électronégativité de la liaison pendante d'azote. En conséquence, la morphologie des surfaces présentant une polarité métal est conservée [106], alors que les surfaces présentant une polarité azote sont modifiées et laissent apparaître des plans {10-1-1} [107]. La figure 29 présente des images MEB de la morphologie de nanofils avant et après gravure pendant 5 minutes dans une solution de 0,5 M de KOH à 40°C. Les facettes pyramidales observées sur la partie supérieure de tous les nanofils gravés sont la signature typique de la gravure anisotrope des surfaces de polarité azote. Nous pouvons donc conclure que, dans notre cas, les nanofils de GaN présentent une polarité azote.

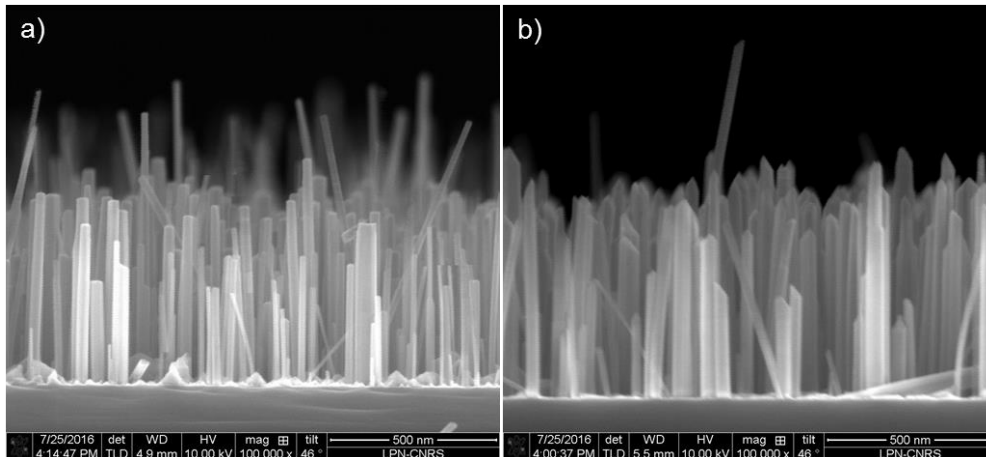


Figure 29 : Nanofils de GaN synthétisé par PA-MBE sur une couche tampon d'AlN déposée sur Si(111) ; a) Avant gravure et b) Après gravure par une solution de KOH de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

#### 4- Mécanismes de croissance :

Les mécanismes de croissance des nanofils sur une fine couche d'AlN font l'objet de nombreuses études [83, 86 et 96] et peuvent se décrire en trois étapes :

##### Temps d'incubation

La croissance des nanofils de GaN n'apparaît pas dès l'arrivée des éléments III et V à la surface du substrat. En effet, il existe un délai, appelé temps d'incubation, avant que la nucléation ne débute. Ce délai dépend des conditions de croissance (Rapport de flux, température) et peut durer de quelques dizaines de seconde à plusieurs dizaines de minutes. Son origine exacte est aujourd'hui sujet à discussion.

Nous détectons la fin de ce délai sur l'écran fluorescent du RHEED lorsque la transition entre le motif en forme de ligne verticale propre à la couche d'AlN et le réseau de tâches propre à la croissance de nanofils est observé [Figure 30] :

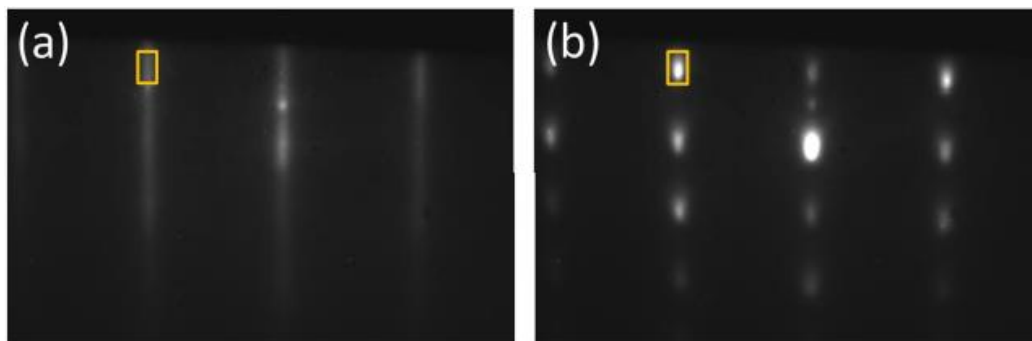


Figure 30 : a) Photo d'un diagramme de RHEED acquis sur une couche d'AlN, b) Photo d'un diagramme de RHEED acquis sur un réseau de nanofils de GaN.

##### La nucléation

La phase de nucléation définit le régime au cours duquel la croissance des nanofils débute à la surface. Les mécanismes à l'origine de la formation des nanofils sont toujours en discussion. Selon Songmuang [96], le GaN forme tout d'abord des îlots sphériques, précurseurs des nanofils. Ces îlots passent ensuite d'une forme sphérique à une forme pyramidale et enfin à un germe de nanofils à parois verticales, par l'introduction d'une dislocation à l'interface GaN/AlN.



### L'élongation des nanofils

Ce régime correspond à la croissance axiale des nanofils. Les espèces actives s'adsorbent principalement sur les flancs des nanofils et en leurs sommets, mais aussi à la surface du substrat. Les adatoms diffusent ensuite le long des flancs des nanostructures et peuvent, comme schématisé sur la figure 31 :

- Atteindre le sommet des nanofils, site préférentiel d'incorporation, et participer alors à la croissance axiale
- Participer à la croissance radiale [94]
- Désorber et être éventuellement ré-adsorbé sur un autre nanofil

À la température de croissance des nanofils, la croissance axiale est favorisée au détriment de la croissance radiale. En effet, le taux d'incorporation des adatoms de Ga est bien plus élevé sur la face  $\{000-1\}$  du GaN (sommets des nanofils), que sur les facettes  $\{10\bar{1}0\}$  (flancs des nanofils). Ainsi, un adatome de Ga adsorbé sur les flancs va préférentiellement diffuser pour s'incorporer au sommet du nanofil, si toutefois sa longueur de diffusion le lui permet. Par contre, si la distance à parcourir est plus grande que sa longueur de diffusion, l'adatome aura tendance à désorber.

Au tout début de la croissance des nanofils, leur hauteur est inférieure à la longueur de diffusion des adatoms de Ga adsorbés sur les facettes. Toutes ces espèces vont donc participer à la croissance axiale des nanofils, y compris les atomes adsorbés sur le substrat à proximité du germe de croissance. C'est la phase d'accélération. Les nanofils croissent axialement très rapidement. Une fois la hauteur des nanofils supérieure à la longueur de diffusion des adatoms, la vitesse de croissance axiale se stabilise.

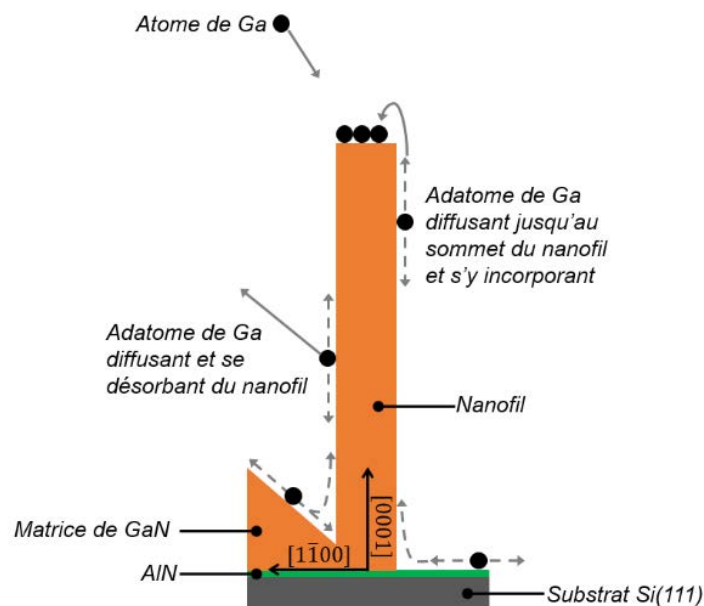


Figure 31 : Mécanisme de croissance axiale d'un nanofil de GaN sur Si(111)/AlN.

### Site de nucléation des nanofils de GaN

Le site de nucléation des nanofils de GaN sur fine couche d'AlN est toujours discuté dans la littérature. Largeau et al. [97] ainsi que Brubaler et al. [109] ont montré que les nanofils de GaN croissent préférentiellement sur les piédestaux d'AlN, dont ils héritent la polarité N. Néanmoins, d'autres auteurs [85 et 98] suggèrent que les nanofils démarreraient leur croissance entre les grains de la couche d'AlN, au bord des marches  $\text{AlN}/\text{Si}_x\text{N}_y$  formées lors de la croissance de la couche tampon, ce qui leur conférerait leur polarité azote. Ces auteurs ont d'ailleurs noté que la croissance de nanofils était inhibée pour des couches d'AlN dépassant une épaisseur critique.

Ces deux hypothèses ne s'excluent pas et il est probable que la nucléation des nanofils se fasse simultanément sur les piédestaux d'AlN et au bord de la marche formée entre la couche d'AlN de polarité Al et le film mince de SiN [Figure 32]. La couche d'AlN de polarité Al ne serait alors pas un site préférentiel de nucléation pour les nanostructures de GaN, ce qui pourrait expliquer l'absence de nanofils de polarité Ga.

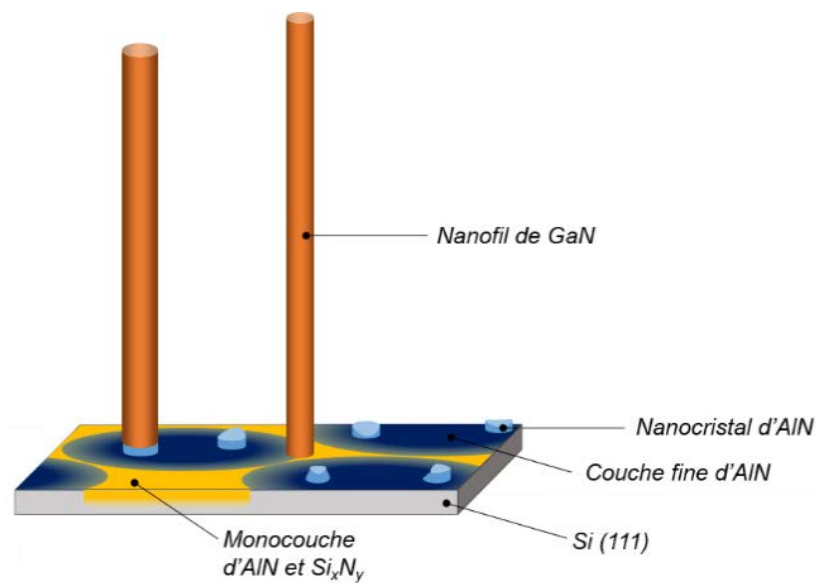


Figure 32 : Sites préférentiels de nucléation des nanofils



## Chapitre III

### Caractérisation des propriétés piézo- électriques de nanofils uniques de GaN

Les performances d'un piézogénérateur dépendent en tout premier lieu des propriétés piézoélectriques du matériau utilisé pour le réaliser. Il est donc primordial d'être capable de caractériser les propriétés piézoélectriques de nos nanofils de GaN afin de relier leurs performances à celles du dispositif. Cette caractérisation permettra de déterminer expérimentalement les conditions optimales de croissance pour maximiser la piézoconversion, ces conditions de croissance influant sur leur morphologie, leur dopage et éventuellement leur site de nucléation.

Cependant, caractériser les propriétés piézoélectriques de nanostructures dont le diamètre est inférieur à 100 nm n'est pas trivial. Une des techniques employée est la microscopie à force atomique associée à un module de mesure électrique, le module Résiscope dans notre cas. Cette technique, décrite dans le chapitre II, permet de déformer les nanostructures et de mesurer les tensions générées simultanément.

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, la déformation d'un matériau piézoélectrique, tels que des nanofils de GaN, induit l'apparition d'un piézopotential. L'orientation de la polarisation piézoélectrique dépend des propriétés structurales des nanofils, et tout particulièrement de leur polarité, mais aussi du type de déformation appliquée.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire le processus de piézoconversion des nanofils piézoélectriques dans le modèle du nanogénérateur ; lorsqu'ils sont déformés latéralement et indépendamment par une pointe d'AFM. Ensuite, nous présenterons les principales caractérisations de piézoconversion que nous avons menées sur des ensembles de nanofils de GaN de polarité anionique et intrinsèquement dopés-n et p. Bien que réalisée sur des réseaux de nanofils, cette méthode de caractérisation dynamique, impliquant un balayage de la surface, nous donne des mesures collectives des propriétés piézoélectriques de nanofils uniques. Ces caractérisations ont permis de déterminer la capacité maximale de piézoconversion offerte par nos nanofils. Elles ont également permises de comprendre leurs mécanismes de piézogénération. Enfin, nous aborderons l'impact de la couche d'AlN, comprise entre le substrat de Si(111) et les nanofils, sur la capacité de piézoconversion des nanofils.

### III.1 Principe de la mesure

#### III.1.1 Distribution du piézopotential

Les mesures de capacité de piézoconversion des nanofils de GaN ont été réalisées à l'aide d'un AFM équipé d'un module Résiscope modifié en mode scanning (Cf. II.3.4). Rappelons que dans cette configuration expérimentale, la pointe conductrice AFM est maintenue en contact avec la surface sous une force normale contrôlée et constante. L'électronique externe est connectée via un contact ohmique formé entre les nanofils et le substrat, et un contact Schottky formé entre la partie supérieure du nanofil sondé et la pointe AFM. Selon ce mode de caractérisation, les nanofils de GaN sont sollicités en flexion.

Au cours du balayage du réseau de nanofils verticaux, la pointe rencontre un nanofil par son flanc. Le microlevier de la pointe est alors déformé, ce qui est détecté par l'électronique de l'AFM et la pointe « monte » sur le nanofil. Le temps de réponse de la boucle d'asservissement de l'AFM conduit à la déformation latérale du nanofil. Il apparaît alors dans ce dernier un champ de contrainte antisymétrique par rapport à l'âme du nanofil. Le bord supérieur est en tension (champ de déformation positif) et le bord inférieur est en compression (champ de déformation négatif) [Figure 1 a)]. Du fait des propriétés piézoélectriques de la nanostructure, un piézopotential antisymétrique, associé à la déformation, est induit dans le nanofil [Figure 1, b) et c)].

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I.3.2, les matériaux wurtzite comme le GaN sont caractérisés par une polarisation interne qui résulte de la somme d'une polarisation spontanée  $P_{SP}$  et

d'une polarisation piézoélectrique  $P_{PZ}$ , cette dernière apparaissant lorsque le matériau est déformé. La polarisation spontanée est orientée le long de l'axe Z toujours des atomes d'azote vers les atomes de Ga. Ainsi elle est orientée parallèlement à la polarité azote et antiparallèlement à la polarité Ga.

Ainsi lorsque la structure est en compression, la  $P_{PZ}$  est orientée dans le sens opposé à celui de la  $P_{SP}$  alors que dans une structure en tension, la  $P_{PZ}$  est orientée dans le même sens que la  $P_{SP}$ . Il en résulte donc une distribution du potentiel piézoélectrique dans le nanofil opposée selon que le nanofil de GaN soit de polarité N [Figure 1, b] ou de polarité Ga [Figure 1, c)].

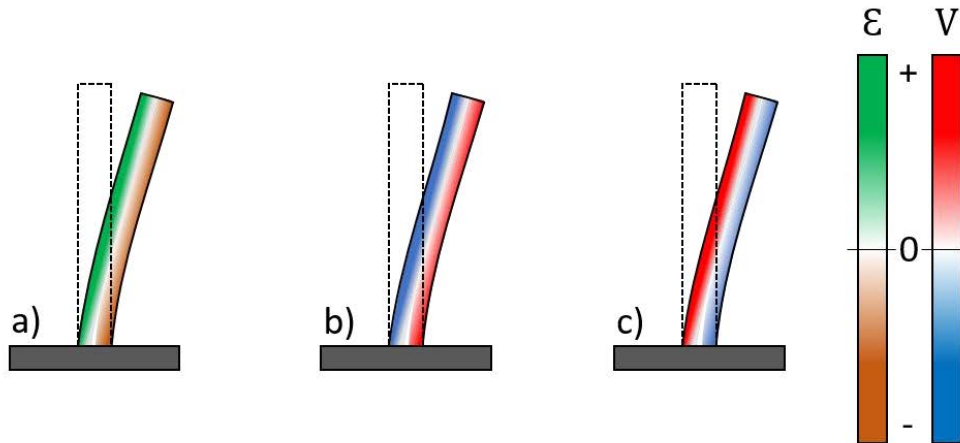


Figure 1 : a) Distribution du champ de contrainte au sein d'un nanofil déformé latéralement. b) Distribution du piézopotential au sein d'un nanofil de structure wurtzite et de polarité anionique déformé latéralement, c) Distribution du piézopotential au sein d'un nanofil de structure wurtzite et de polarité cationique déformé latéralement.

Suite à l'établissement du champ piézoélectrique dans les nanofils, ces derniers génèrent une tension qui peut être détectée par la pointe de l'AFM conductrice sous certaines conditions particulières.

### III.1.2 Une mesure gouvernée par le contact Schottky pointe/nanofil

Comme mentionné précédemment, la pointe d'AFM métallique forme une diode Schottky avec le semi-conducteur lorsque le travail de sortie de la pointe est supérieur à l'affinité électronique du matériau. Ce type d'interface est caractérisée par un comportement redresseur. Ainsi selon la différence de potentiel entre le métal et le semi-conducteur, le courant peut traverser ou non l'interface [Figure 2]. La diode Schottky est dit polarisée en direct lorsque la tension appliquée est plus grande qu'une tension seuil, caractéristique de la diode, et que le courant traversant l'interface augmente exponentiellement.

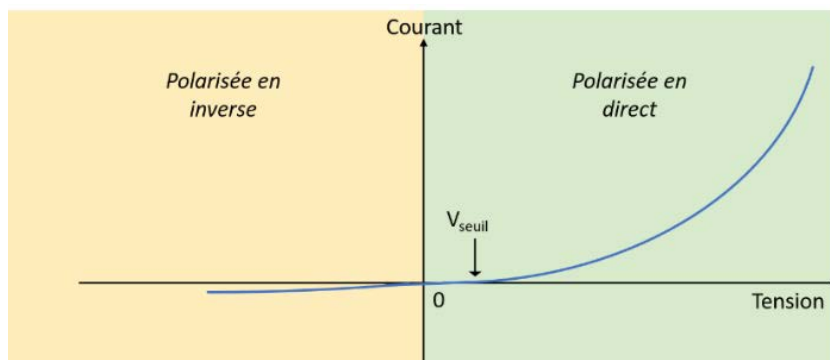


Figure 2 : Caractéristique I-V d'une diode Schottky.

Le comportement redresseur de la diode Schottky, formée entre la pointe AFM conductrice et le nanofil, est différent selon le potentiel piézoélectrique créé dans le semi-conducteur et le type de porteur majoritaire.

### III.1.2.a) Cas du ZnO

Dans le cas d'un nanofil de ZnO déformé latéralement, le régime de polarisation de la diode Schottky dépend du type de porteur majoritaire du semi-conducteur [Figure 3]. Lin et al. [21] ont démontré que le type de dopage (n ou p) des nanofils de ZnO, peut-être déterminé par le signe de la tension mesurée lors d'une caractérisation de piézoconversion impliquant une pointe d'AFM déformant latéralement les nanofils.

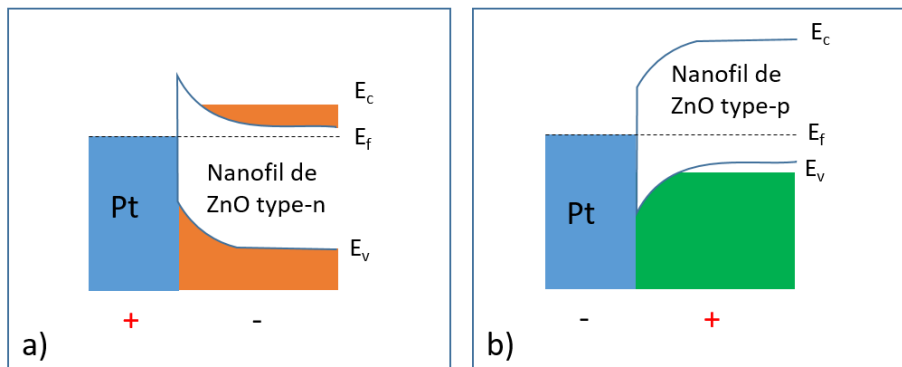


Figure 3 : Figure reproduite de [21]. Diagramme de bande dans le cas d'une diode Schottky formée entre la pointe AFM et a) un nanofil de ZnO de type-n, b) un nanofil de ZnO de type-p.  $E_c$ ,  $E_f$  et  $E_v$  se réfèrent respectivement à la bande de conduction, au niveau de Fermi et à la bande de valence.

Les nanofils de ZnO étudiés en piézoconversion sont caractérisés par une polarité de type cationique. La distribution du piézopotential dans les nanofils est donc représentée par la figure 1, c). Le contact Schottky formé entre la pointe AFM et un nanofil de ZnO de type-n sera polarisé en direct et permettra la mesure du piézopotential lorsque le matériau présentera par un piézopotential négatif (matériaux en compression). Dans ces conditions, la pointe est caractérisée par un potentiel positif et le semi-conducteur par un potentiel négatif. L'AFM Résiscope modifié mesure alors une tension négative. C'est le cas démontré par le Prof. Wang en 2006 [Figure 4]. A l'inverse, le contact Schottky formé entre la pointe AFM et un nanofil de ZnO de type-p sera polarisé en direct lorsque le matériau présentera un potentiel piézoélectrique positif (matériau en tension). Dans ce cas, la pointe à un potentiel négatif et le semi-conducteur un potentiel positif. L'AFM Résiscope modifié mesure alors une tension positive, comme observé par Lin et al. [21].

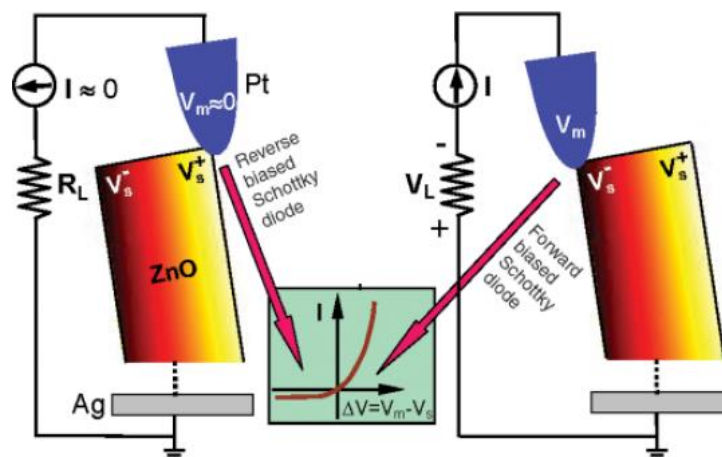


Figure 4 : Figure tirée de [2]. Nanofil de ZnO de type-n, de structure wurtzite et de polarité cationique, déformé par une pointe d'AFM de Pt.

### III.1.2.b) Cas du GaN

Gogneau et al. ont démontré un phénomène similaire sur des nanofils de GaN dopés de type-n, de structure wurtzite et de polarité anionique. De même que pour le ZnO de type-n, le contact Schottky entre la pointe métallique (ici du diamant fortement dopé) et le semi-conducteur est polarisé en direct lorsque le nanofil présente un potentiel négatif [Figure 5]. Dans ces conditions, l'AFM Résiscope modifié mesure une tension négative. Toutefois, contrairement au ZnO de polarité cationique, les nanofils de GaN sont caractérisés par une polarité anionique. La distribution du champ piézoélectrique dans les nanofils de GaN déformés latéralement est opposée à celle dans les nanofils de ZnO et correspond donc à la figure 1, b) : le piézopotential négatif est situé sur la partie en tension du nanofil de GaN. Gogneau et al. ont également mis en évidence que la tension est mesurée lorsque la pointe atteint le sommet du nanofil, lorsque celui-ci atteint son maximum de déformation [Figure 5, b) et c)]. Nous discuterons ce point plus en détail en partie IV.

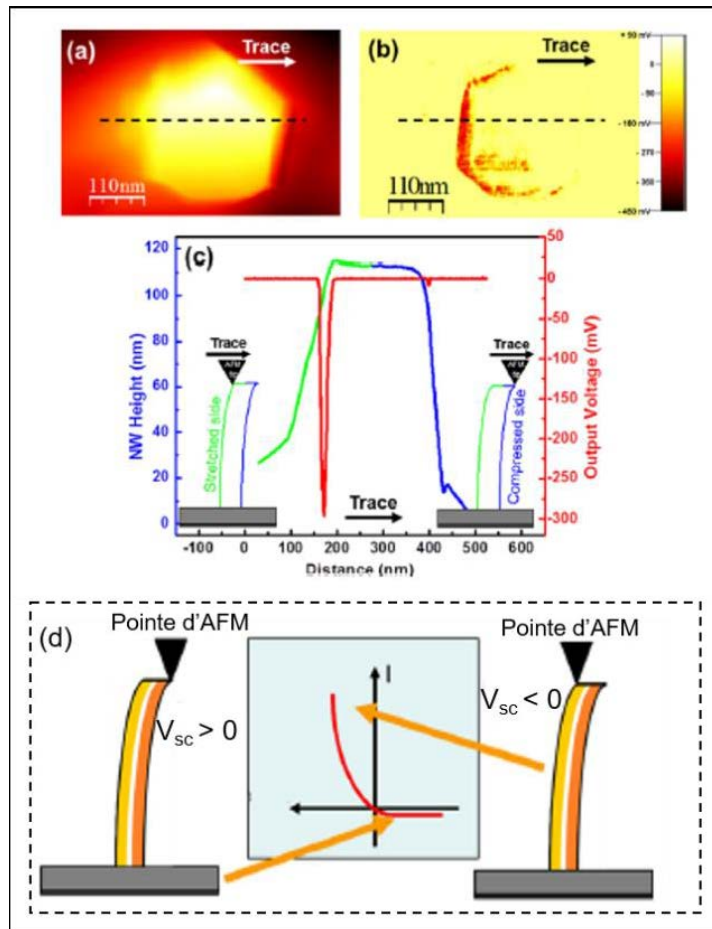


Figure 5 : Figure tirée de [Gogneau2014], Nanofil wurtzite de GaN dopés de type-n et de polarité anionique déformé latéralement. a) Image topographique d'AFM Résiscope modifié, centrée sur un nanofil, b) Image électrique correspondante, c) Superposition des profils topographiques et électriques issus des images AFM Résiscope. (d) Fonctionnement de la diode Schottky en fonction du piézopotential créé dans le nanofil déformé.

En considérant le cas des nanofils de GaN de polarité anionique, décrivons étape par étape le processus de mesure de leur piézopotential par la pointe métallique de l'AFM Résiscope modifié, dans le cas de nanofils de type-n [Figure 6, I)] et dans le cas de nanofils de type-p [Figure 6, II)]

- 1- Nanofils de GaN de type-n :** Lorsque la pointe est en contact avec le nanofil, mais sans le déformer, le système est à l'équilibre et aucun courant n'est détecté [Figure 6, I) a et e]. Quand la pointe déforme le nanofil, celui-ci est caractérisé par l'apparition d'un



piézopotential asymétrique au travers du fil, allant d'un potentiel piézoélectrique négatif sur la partie en tension du nanofil à un potentiel piézoélectrique positif pour la partie comprimée du nanofil. Lorsque la pointe est en contact avec la partie étendue du fil, proche du sommet (potentiel piézoélectrique négatif), la diode Schottky est polarisée en direct. Un courant d'électrons (porteurs dominant), induit par la différence de potentiel, circule du semi-conducteur vers la pointe [Figure 6, I), b) et e)]. Ce courant implique la mesure d'une tension négative par l'AFM Résiscope, qui s'annule lorsque le système retrouve un état d'équilibre. Lorsque la pointe se trouve au niveau de l'âme du fil, là où la déformation et donc le piézopotential sont nuls, les charges qui ont transité à travers l'interface sont bloquées par la diode, maintenant faiblement polarisée en inverse. Une faible tension positive peut-être toutefois mesurée en raison de la non-idéalité de la diode [Figure 6, I), c) et e)]. Quand la pointe se retrouve en contact avec la partie comprimée du nanofil là où un piézopotential positif est formé, la diode qui est polarisée en inverse ne laisse plus passer les charges. Néanmoins, celles-ci peuvent continuer à s'accumuler à l'interface et induire la mesure d'une très faible tension positive [Figure 6, I), d) et e)].

**2- Nanofils de GaN de type-p :** En suivant le même raisonnement que précédemment, lorsque le nanofil n'est pas déformé, le système est à l'équilibre et aucune tension n'est mesurée [Figure 6, II), a) et e)]. Quand la pointe commence à déformer le nanofil, elle est en contact avec la partie étendue du fil qui présente un potentiel négatif. Les porteurs dominants étant de type positif, la diode est polarisée en inverse et les charges ne peuvent la traverser. Néanmoins, ce potentiel négatif peut repousser les charges négatives à l'interface du circuit extérieur et induire la mesure d'une faible tension négative [Figure 6, II), b) et e)]. Lorsque la pointe atteint l'âme du fil, les charges précédemment accumulées retrouvent leur position d'équilibre, ce qui peut se traduire par un pic de faible tension positive [Figure 6, II), c) et e)]. Enfin, quand la pointe atteint la partie comprimée du nanofil, caractérisée par la présence d'un piézopotential positif, la diode est polarisée en direct et permet le passage de charges de la pointe vers le matériau permettant de compenser le piézopotential positif, ce qui implique la mesure d'une tension positive.

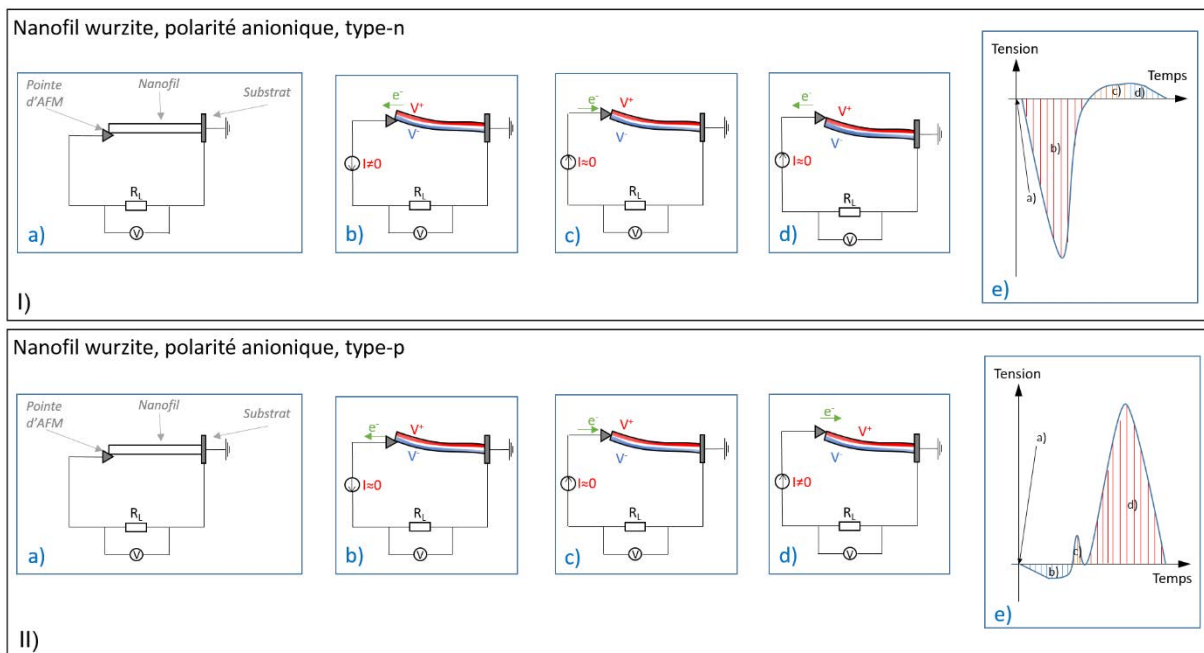


Figure 6 : Description du processus de mesure des tensions piézogénérées dans le modèle du nanogénérateur, dans le cas de nanofils de GaN de polarité anionique.

## III.2 Caractérisation des propriétés piézoélectriques des nanofils de GaN par AFM équipé d'un module Résiscope modifié

Nous présentons ici les caractérisations expérimentales des propriétés électriques effectuées sur des réseaux de nanofils de GaN de polarité N et dopés de type-n et de type-p.

### III.2.1 Préparation des échantillons

Les nanofils synthétisés et caractérisés en AFM présentent des diamètres inférieurs à la centaine de nanomètres pour des hauteurs de plusieurs centaines de nanomètres. Leur grand rapport d'aspect les rend donc très flexible. Cette flexibilité peut conduire à des problèmes de mesure. En effet, les nanofils peuvent flamber mécaniquement sous l'influence de la pointe d'AFM ou peuvent entrer en contact mécanique entre eux ou avec le substrat [Figure 7, a)]. Dans ces deux derniers cas, cela conduit à des courants de fuite qui neutralisent le piézopotential des nanofils avant que nous puissions le mesurer. Pour éviter ces problèmes, en pratique, les nanofils caractérisés par AFM Résiscope sont partiellement encapsulés dans une résine polymère de PMMA afin de les consolider [Figure 7, b)].

Le processus d'encapsulation des nanostructures dans le PMMA comprend une première phase de spin-coating suivi d'un recuit. Les nanofils sont ainsi intégralement englobés dans la résine. Le PMMA est ensuite gravé par RIE (Reactive Ion Etching) à l'aide d'un plasma d'oxygène jusqu'à ce que la hauteur moyenne des nanofils émergents de la résine soit adéquate pour les caractérisations désirées. La hauteur des nanostructures est contrôlée par AFM en mode tapping après l'étape de gravure.

Pour caractériser la capacité de conversion des nanofils en flexion, il convient de laisser dépasser les nanostructures de la résine d'une hauteur comprise entre 100 et 300 nm. Une telle hauteur permet d'éviter les contacts entre nanofils lors de la mesure et leur flambage, tout en leur permettant d'être suffisamment déformés par la pointe d'AFM pour déclencher une décharge piézoélectrique.

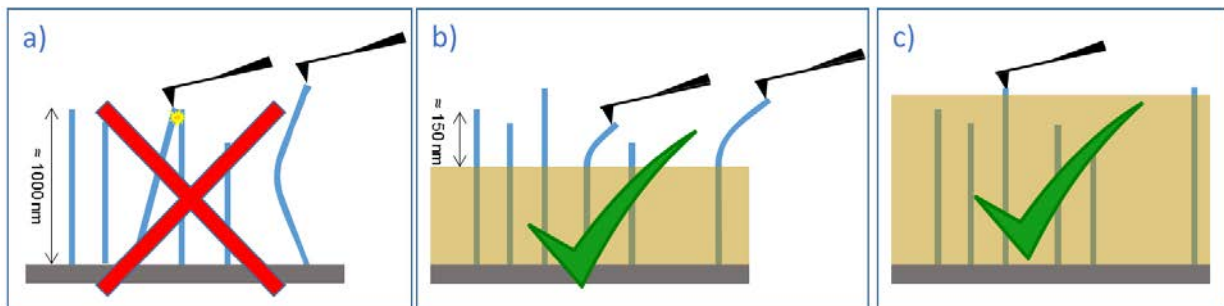


Figure 7 : a) Réseau de nanofils non consolidés ; mise en évidence des problèmes de flambage et de contact entre nanofils, b) Réseau de nanofils consolidés dans du PMMA pour une caractérisation en flexion, c) Réseau de nanofils consolidés dans du PMMA pour un essai « d'approche-retrait » ou une caractérisation du contact Schottky entre la pointe et les nanostructures.

### III.2.2 Caractérisation de réseaux de nanofils intrinsèquement dopés de type n

Les résultats présentés dans cette partie III.2.2 ont été en partie obtenus préalablement à ma thèse. En effet, la toute première partie relative à l'évolution de la génération en fonction de la force de sollicitation pour les nanofils très consolidés date de quelques mois avant mon arrivée alors que les résultats suivants relatifs au maximum de conversion ont été obtenus dans les premiers mois de ma thèse. J'ai fait le choix de présenter tous les résultats, car ils permettent de mieux comprendre la piézogénération dans son ensemble.

Les nanofils de GaN caractérisés dans cette partie présentent un dopage intrinsèque de type n. Ce dopage résulte des conditions de croissances des nanofils. Ils ont été synthétisés dans un bâti d'EJM similaire à celui présenté dans le chapitre II, mais principalement utilisé pour la croissance des systèmes GaAs et InP.

Les nanofils étudiés ici sont verticaux, de section hexagonale et présentent des facettes délimitées par des plans  $\{10\bar{1}0\}$  [Figure 8]. Ils présentent une densité de  $6 \times 10^8$  NFs/cm<sup>2</sup>, et sont caractérisés par un diamètre de  $88 \pm 21$  nm et une distribution de hauteur bimodale, dont les maximums sont centrés à  $469 \pm 118$  nm et  $678 \pm 88$  nm.

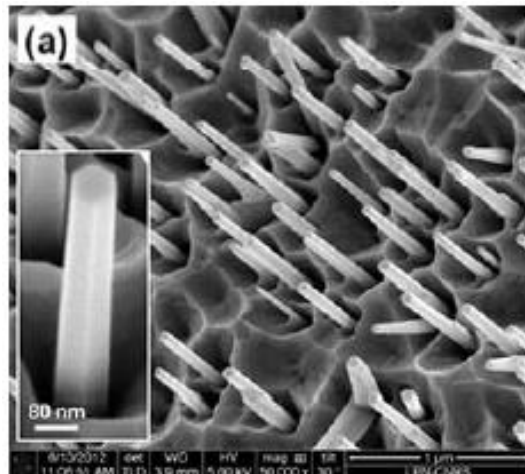


Figure 8 : Image MEB du réseau de nanofil de GaN dopé-n.

#### III.2.2.a) Évolution de la piézoconversion des nanofils de GaN en fonction de la force normale constante

Comme mentionné précédemment, dû à leur grande flexibilité, les nanofils sont partiellement encapsulés dans une matrice de PMMA afin de les consolider mécaniquement et ainsi réaliser des mesures précises de piézoconversion en fonction de la force de sollicitation. Ainsi les nanofils caractérisés pour cette étude sont caractérisés par un diamètre inchangé de  $88 \pm 21$  nm, une hauteur de  $121 \pm 37$  nm et une densité de  $3,8 \times 10^8$  NFs.cm<sup>-2</sup>. La matrice de PMMA étant assez épaisse ( $\sim 560$  nm), une partie des nanofils n'émerge pas. C'est la raison pour laquelle, la hauteur des nanofils consolidée est monomodale et que leur densité est plus faible.

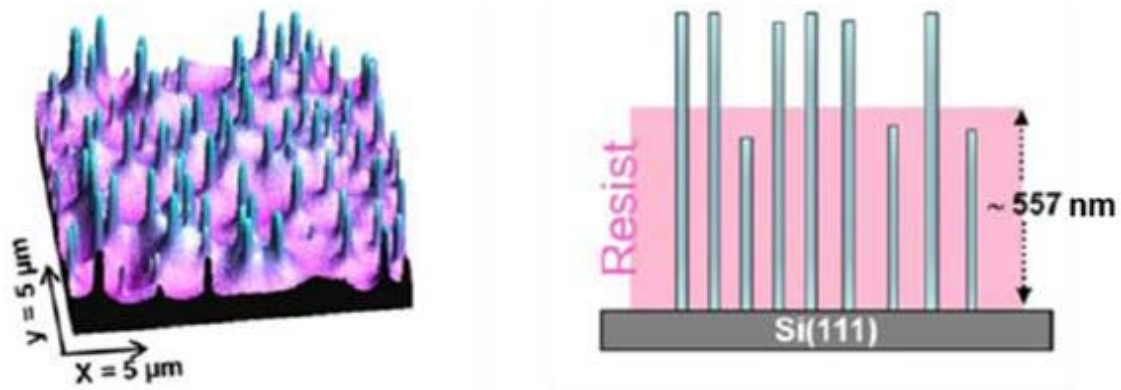


Figure 9 : Image tridimensionnelle d'AFM en mode tapping du réseau de nanofils de GaN encapsulés et représentation schématique de l'échantillon.

Pour réaliser les mesures de piézoconversion sur ces nanofils de GaN dopés-n, une pointe AFM conductrice en diamant dopé-p a été utilisée. Les spécificités de ce type de pointes sont données en annexe. Le travail de sortie d'une pointe diamant dopé p est d'environ  $e\chi_{\text{Diamant}} = 5,2 \text{ eV}$  et l'affinité électronique du GaN est  $e\chi_{\text{GaN}} = 4,1 \text{ eV}$  [111]. Le contact entre la pointe et les nanofils est donc de type Schottky. Ce contact est indispensable à la récupération des charges piézo-générées lorsque les nanofils sont caractérisés sous pointe AFM [112].

Les graphes tridimensionnels des pics de tensions générés par les nanofils, sollicités par la pointe d'AFM avec une force normale constante de 4 nN, 63 nN, 100 nN, 136 nN et 173 nN, sont présentés dans la figure 10 (a-e). Ces graphes présentent les décharges piézoélectriques des nanofils associés à leur position (X ; Y) sur le réseau. La figure 10(f) présente l'image topographique des nanofils pour une force normale constante de 4 nN. Les nanofils sont bien définis, ce qui nous permet de confirmer qu'ils ne sont pas courbés sur la surface et donc que la consolidation mécanique apportée par la couche de PMMA remplit son rôle. De plus, dans les conditions expérimentales utilisées, la pointe d'AFM balaye la surface sur des lignes espacées au maximum par une distance de 39 nm. Le diamètre des nanofils étant évalué à  $88 \pm 21 \text{ nm}$ , chaque nanostructure est donc sollicitée par 2 à 3 passages de la pointe. Enfin, compte tenu de la densité et de la hauteur du réseau de nanofils encapsulés, nous estimons que lorsque les nanostructures sont déformées par la pointe, elles ne rentrent pas en contact avec leurs plus proches voisines. Ceci est confirmé par le fait que la quasi-totalité des nanofils répondent électriquement. En effet, si un contact entre le nanofil déformé et une nanostructure voisine venait à être établi, un courant de fuite entre les deux nanostructures neutraliserait le piézopotentiel.

Quelles que soient les forces appliquées, nous pouvons observer dans un premier temps que les tensions générées par les nanofils sont négatives. Ce résultat est cohérent avec le dopage résiduel de type-n des nanofils de GaN étudiés ici. Dans un second temps, nous pouvons observer une dispersion des tensions générées. Cette distribution est à corrélérer avec la dispersion de dimensions des nanostructures, qui est elle-même inhérente à leur croissance autoassemblée. En effet, le piézopotentiel généré par les nanofils piézoélectriques dépend de leur rapport d'aspect [113]. Ainsi, dans les mêmes conditions expérimentales de sollicitation, tous les nanofils participent à la génération, mais avec un taux de piézoconversion directement proportionnel au champ piézoélectrique interne créé, lui-même proportionnel au taux de déformation des nanostructures.

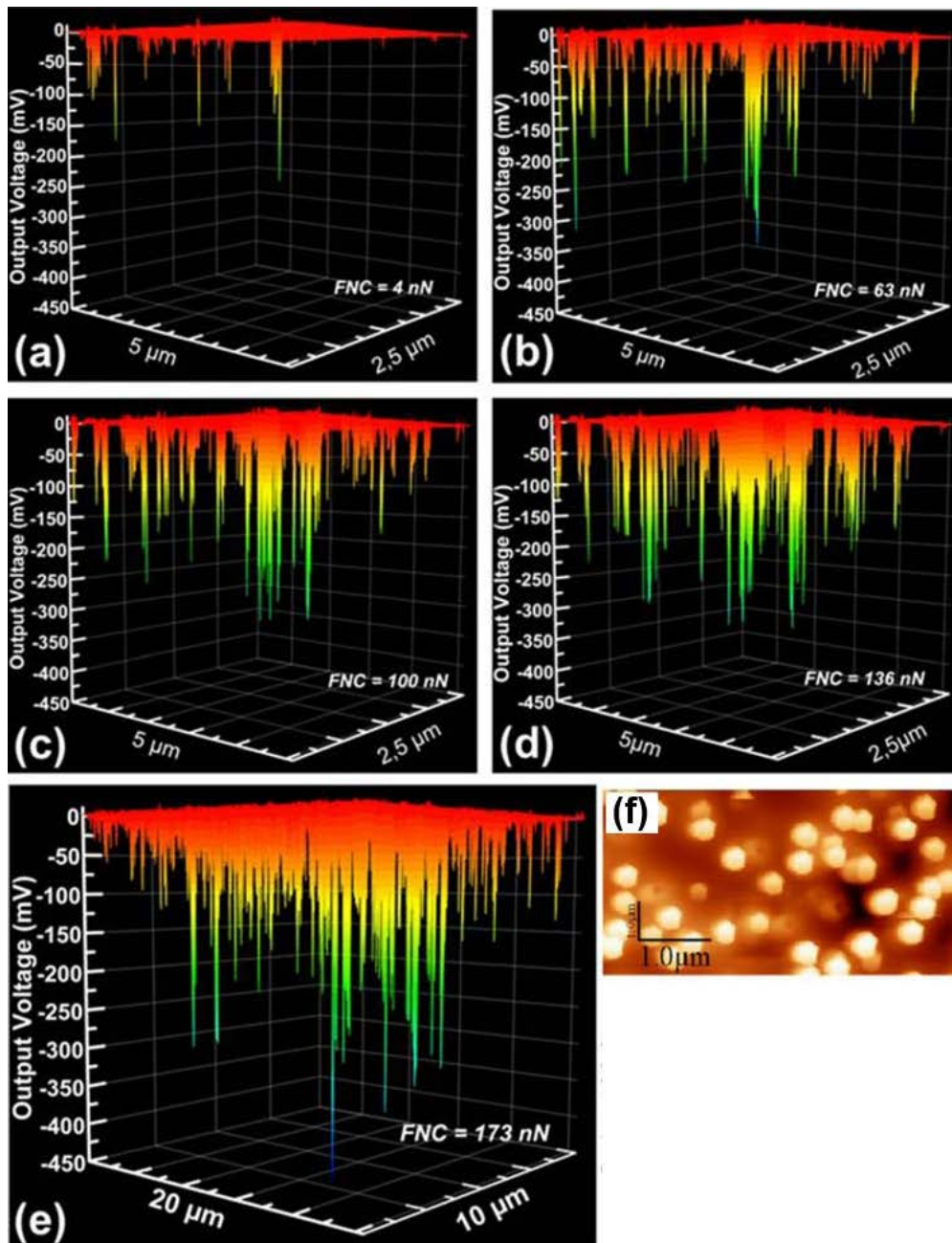


Figure 10 : Graphes tridimensionnels des tensions générées par les nanofils dopés de type-n, collectées par l'AFM Résiscope modifié avec une pointe recouverte par du diamant dopé-p, en utilisant différentes forces normales constantes : a) 4nN, b) 63nN, c) 100 nN, d) 136 nN, e) 173 nN. f) Image topographique de l'échantillon pour une force normale constante de 4 nN.

Nous observons également sur la figure 10 que les tensions générées par les nanofils augmentent avec la force normale constante. Le tableau 1 présente les tensions moyennes générées et leur écart-type en fonction de la force normale constante utilisée, ainsi que le maximum de tension piézo-générée.

Force normale constante (nN)	Tension moyenne générée (mV)	Ecart-type (mV)	Tension maximale générée (mV)
4	-9	5	-213
63	-36	17	-258
100	-44	16	-291
136	-57	27	-313
173	-74	47	-443

*Tableau 1 : Tensions générées par un réseau de nanofils de GaN d'une hauteur d'environ 120 nm, non intentionnellement dopés de type n, en fonction de la force normale constante.*

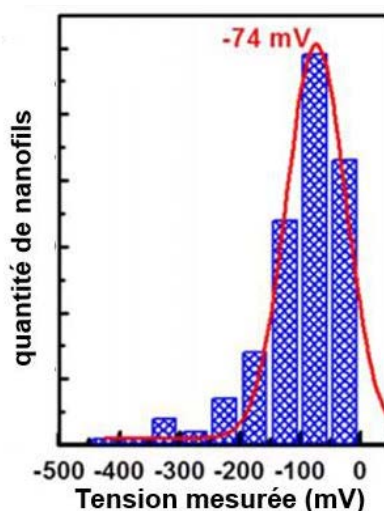
L'augmentation de la tension produite par les nanofils avec la force de sollicitation peut être expliquée par deux phénomènes.

1- D'une part, lorsque la déflexion du nanofil augmente, son piézopotential augmente en conséquence, comme cela a été démontré expérimentalement sur nanofil de GaN unique par L. Montes [114] et prédit numériquement [113].

2- D'autre part, lorsque la force normale constante augmente, la surface du contact entre le nanofil sollicité et la pointe qui récolte l'énergie produite s'élargit. Cela conduit à une amélioration de la stabilité du contact Schottky, et ainsi à une meilleure efficacité de récupération des charges piézoélectriques [22]. Ce point sera discuté plus en détail en partie IV.

### III.2.2.b) Maximum de piézoconversion à partir de nanofils uniques de GaN

La figure 11 présente un histogramme des tensions générées par les nanofils de GaN en utilisant une force normale constante de 173 nN.



*Figure 11 : Histogramme des tensions générées par les nanofils de type-n, collectées par l'AFM Résiscope modifié avec une pointe recouverte par du diamant dopé-p et une force normale constante de 173 nN.*

Ces tensions présentent une distribution gaussienne liée à la dispersion de dimensions des nanofils de GaN autoassemblés. Le réseau de nanofils génère une tension moyenne de -74 mV. Plus d'un tiers d'entre eux (38%) génèrent une tension supérieure à -100mV et la tension la plus élevée enregistrée atteint -443 mV  $\pm$  2%. Cette dernière surpasse largement les tensions maximales générées par des nanofils de ZnO, à savoir 45 mV pour des nanofils de ZnO dopés-n [20] et 90 mV pour des nanofils de ZnO dopés-p [21]. Cette tension maximale a également établi en 2014 le nouvel état de l'art pour les tensions piézo-générées par des nanofils de GaN.

Il est important de noter ici que le signal électrique n'a pas atteint la saturation observée par Montes et al. [114]. Cela indique donc que les nanofils de GaN devraient être capables de générer des tensions plus fortes.

Il est également important de noter que la consolidation des nanofils par la couche de PMMA augmente leur raideur, et implique donc l'utilisation de forces plus élevées (centaine de nN) pour induire la piézogénération, que si ces derniers étaient libres. Afin de vérifier ce point, nous avons consolidé des nanofils de GaN issus de la même croissance, mais avec une couche de PMMA moins épaisse, leur offrant ainsi plus de flexibilité.

Dans cette seconde phase de caractérisation, les nanofils émergents de la couche de PMMA sont caractérisés par une hauteur moyenne de  $291 \pm 65$  nm, et un diamètre de  $74 \pm 16$  nm. La figure 12 présente les graphes tridimensionnels des pics de tensions générés par les nanofils de GaN pour des forces normales constante de 10 nN, 24 nN, 49 nN, 73 nN et 98 nN.

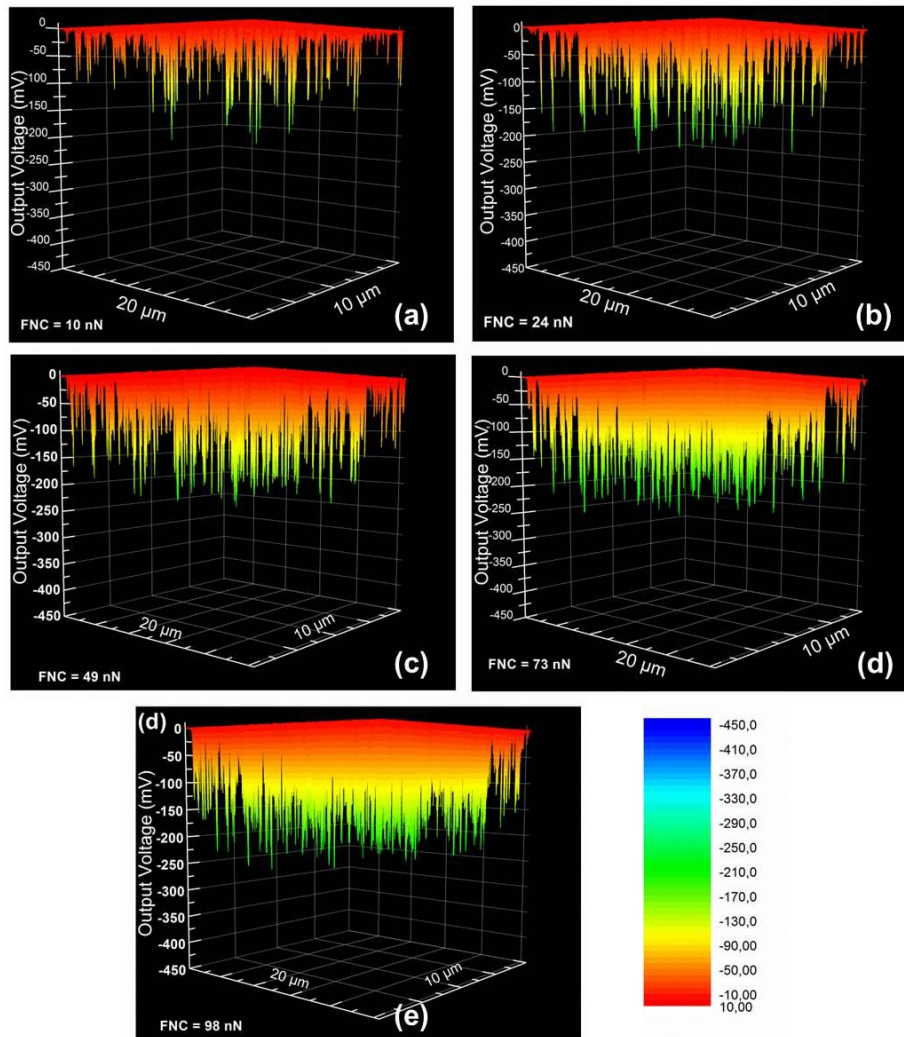


Figure 12 : Graphes tridimensionnels des tensions générées par les nanofils de GaN de tpe-n encapsulés dans du PMMA, collectées par l'AFM Résiscope modifié avec une pointe recouverte par du diamant dopé-p, et pour des forces normales constantes de : a) 10 nN, b) 24 nN, c) 49 nN, d) 73 nN, e) 98 nN.

Comme pour les mesures précédentes, les nanofils ont été caractérisés à l'aide d'une pointe AFM diamant dopée-p. Comme précédemment, nous pouvons observer que les tensions générées augmentent avec la force appliquée. Ce comportement est similaire à celui observé lorsque les nanofils sont plus fortement consolidés. Le tableau 2 présente les tensions moyennes générées et leur écart-type en fonction de la force normale constante utilisée.

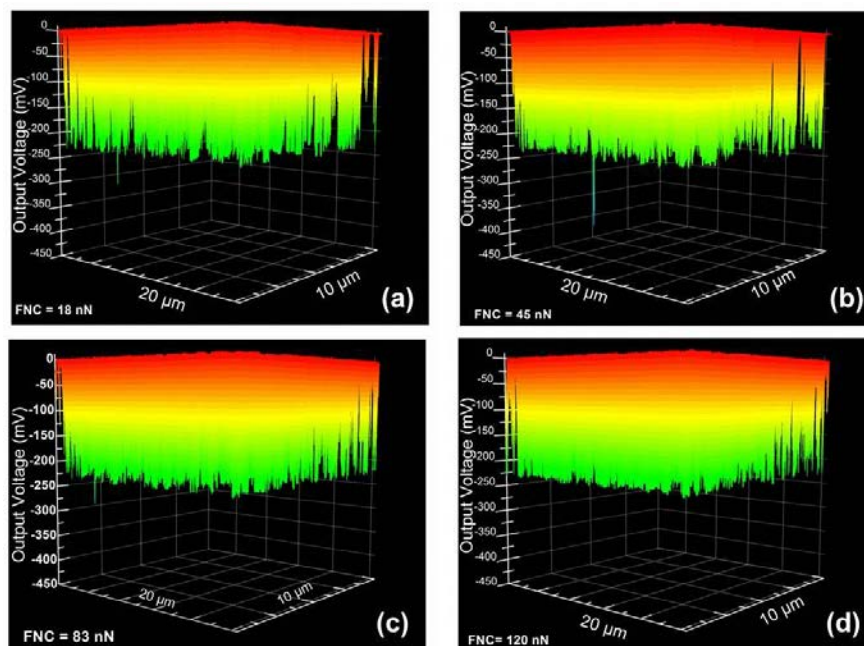
Force normale constante (nN)	Tension moyenne mesurée (mV)	Ecart-type (mV)
10	-55,2	22
24	-98	100
49	-152	71
73	-184	49,4
98	-196,2	36,5

*Tableau 2 : Tensions générées par un réseau de nanofils de GaN d'une hauteur d'environ 291 nm, non intentionnellement dopés de type-n, en fonction de la force normale constante, avec une pointe diamant dopé-p.*

Nous pouvons remarquer que les tensions moyennes mesurées sont bien supérieures à celles mesurées précédemment, et ce pour des gammes de force normale constante moins grandes. Ainsi une tension moyenne de l'ordre de -196 mV est atteinte pour une force normale constante de 98 nN. Si nous comparons directement des résultats avec ceux du tableau 1, nous pouvons observer que pour une même force normale constante (FNC = 100 nN), la tension moyenne générée est, dans le cas présent, 4 fois supérieure. Ce résultat met bien en évidence l'impact de la flexibilité des nanofils sur leur capacité de piézogénération. Ainsi plus un nanofil sera flexible, moins nous aurons besoin de force pour l'établissement d'un fort champ piézoélectrique interne résultant de la déformation, et donc plus efficace sera la piézoconversion.

Enfin, afin de mieux quantifier les tensions maximales que peuvent générer les nanofils de GaN, il faut distinguer l'effet de l'accroissement du champ piézoélectrique interne dû à l'augmentation de la déformation de la nanostructure (et donc à l'augmentation de la force de déformation), de l'impact que peuvent avoir la formation et la stabilité du contact Schottky formé entre la pointe AFM et les nanofils de GaN. Pour cela, nous avons caractérisé le deuxième ensemble des nanofils (ceux consolidés avec une fine couche de PMMA) en utilisant une pointe AFM PtSi. Celle-ci, comme détaillée dans l'annexe, présente des caractéristiques différentes de la pointe diamant utilisée jusqu'à présent, tout en formant un contact Schottky à l'interface pointe/nanofils, comme le diamant avec le GaN.

La figure 13 présente les graphes tridimensionnels des pics de tensions générés par les nanofils de GaN pour des forces normales constante de 18 nN, 45 nN, 83 nN et 120 nN.



*Figure 13 : Graphes tridimensionnels des tensions générées par les nanofils de GaN de type-n encapsulés dans du PMMA, collectées par l'AFM Résiscope modifié avec une pointe PtSi, pour des forces normales constantes de : a) 18 nN, b) 45 nN, c) 83 nN, d) 120 nN*



Le tableau 3 présente les tensions moyennes et leur écart-type générés par les nanofils de GaN en fonction de la force normale constante appliquée par la pointe PtSi. Nous pouvons observer dans un premier temps que les tensions mesurées sont plus grandes que celles mesurées en utilisant une pointe diamant. Ainsi des tensions moyennes de l'ordre de -226 mV peuvent être atteintes pour des forces normales constantes comparables (98 nN pour la pointe diamant et 83 nN pour la pointe PtSi), soit une augmentation de 15%.

Force normale constante (nN)	Tension moyenne mesurée (mV)	Ecart-type (mV)
18	-218,6	20,7
45	-221,8	27,8
83	-226	20,2
120	-228	15,7

*Tableau 3 : Tensions générées par un réseau de nanofils de GaN d'une hauteur d'environ 291 nm, non intentionnellement dopés de type-n, en fonction de la force normale constante, avec une pointe PtSi.*

Nous pouvons également observer que l'augmentation de la tension générée par les nanofils de GaN en fonction de la force de sollicitation n'est pas la même lorsque nous utilisons une pointe PtSi pour caractériser les nanofils. Cette augmentation est bien moins prononcée que lorsque nous utilisons une pointe diamant. Ce dernier résultat permet de mettre en évidence que l'augmentation de la déformation et donc du champ piézoélectrique créé dans le nanofil n'est pas le seul paramètre à influencer les tensions mesurées. Nous verrons dans le chapitre IV que la diode Schottky, sa stabilité et tout particulièrement les dimensions de son interface jouent un rôle très important.

### III.2.2.c) Capacité des nanofils de GaN dopé-n à alimenter un dispositif

Les tensions enregistrées en figures 10, 12 et 13 démontrent la capacité des nanofils de GaN à générer des tensions élevées. À partir de ces données expérimentales, il est possible de déterminer la capacité de ces nanostructures à alimenter un dispositif. L'efficacité des nanogénérateurs est caractérisée par leur densité de puissance. Celle-ci, déterminée à partir de mesures AFM, sont exprimées en  $W.cm^{-2}$ . Dans la littérature, la plupart des auteurs considèrent la tension moyenne générée pour estimer la densité de puissance des nanofils. Mais cette méthode d'estimation tend à minimiser la valeur de la densité de puissance calculée. Dans notre cas, nous proposons d'utiliser la formule suivante :

$$P = \frac{\overline{V_i^2}}{R_L} \times \rho \quad (1)$$

où  $V_i$  est la tension par le  $i$ -ème nanofil,  $R_L$  ( $1 G\Omega$ ) est la résistance de charge aux bornes de laquelle est mesurée la tension et  $\rho$  est la densité du réseau de nanofils caractérisé.

Dans un premier temps, nous avons considéré les tensions enregistrées par les nanofils de GaN fortement consolidés et sollicités avec une FNC de 173 nN. La densité du réseau de nanofils encapsulés est de l'ordre de  $3,8 \times 10^8$  NWs/cm<sup>2</sup>. La densité de puissance estimée en utilisant la formule (1) est de l'ordre de 5,9 mW/cm<sup>2</sup>. Si nous avons considéré la tension moyenne générée, comme dans la littérature, la densité de puissance aurait été de l'ordre de 2,1 mW/cm<sup>2</sup>, soit inférieure.

Si maintenant nous considérons la seconde série de nanofils de GaN, c'est-à-dire les nanostructures moins consolidées. Les nanofils sollicités avec une pointe diamant appliquant une force normale constante de 98 nN génèrent une densité de puissance calculée (toujours à partir de la

formule (1)) de l'ordre de  $29,7 \text{ mW/cm}^2$ . Les mêmes nanofils sollicités avec une pointe PtSi (FNC = 83 nN) génèrent une densité de puissance de l'ordre de  $40,3 \text{ mW/cm}^2$ .

Les valeurs de densité de puissances calculées ci-dessus sont supérieures à celles enregistrées dans la littérature pour des nanogénérateurs à base de nanofils de GaN [22, 103].

Dans ces calculs de densité de puissance, quelle que soit l'épaisseur de la couche de PMMA utilisée pour consolider mécaniquement les nanofils, seuls ceux dépassant du PMMA participent à la piézogénération. Si nous voulons estimer la densité de puissance maximale que peuvent générer nos nanofils de GaN dopés-n, il faut considérer que tous les nanofils du réseau ( $6,8 \times 10^8 \text{ NFs/cm}^2$ ) dans le cas des premiers nanofils caractérisés sont exploités et génèrent la tension maximale de  $-443 \text{ mV}$ . Dans ce cas, la densité maximale de puissance du réseau atteint jusqu'à environ  $130 \text{ mW/cm}^2$ . Cette valeur rivalise avec la densité de puissance atteinte par les meilleurs nanogénérateurs de ZnO [65]. Ce résultat est d'autant plus marquant que la maturité des recherches portant sur les propriétés de piézogénération des nanofils de GaN est moindre comparé au ZnO. Enfin ces premières études montrent le fort potentiel des nanofils de GaN pour réaliser des générateurs piézoélectriques suffisamment efficaces pour alimenter des dispositifs autonomes tels que des capteurs.

### III.2.3 Caractérisation d'un réseau de nanofils intrinsèquement dopés p

Les nanofils de GaN caractérisés dans cette partie présentent un dopage intrinsèque de type p. Ce dopage résulte des conditions de croissances des nanofils épitaxiés dans le bâti Compact12 du LPN dédié à la croissance des nanofils de Nitrures (présenté au chapitre II).

Les nanofils de type p sont verticaux, de section hexagonale et présentent des facettes délimitées par des plans {10-10}. Ils sont caractérisés par un diamètre de  $45 \pm 15 \text{ nm}$ , une hauteur de  $929 \pm 182 \text{ nm}$  et une densité de  $1,38 \times 10^9 \text{ NFs/cm}^2$  [Figure 14, a) et b)]. Ils sont de polarité N, ce que nous avons vérifié par l'observation de la gravure anisotrope de leur sommet par une solution diluée de KOH.

Afin de déterminer l'impact de la force de déformation sur la capacité de génération des nanofils, nous les avons consolidés avec une couche de PMMA épaisse d'environ  $750 \text{ nm}$ . Les nanofils émergeant de cette couche de consolidation sont alors caractérisés par une densité de  $1,4 \times 10^8 \text{ NFs/cm}^2$ , une hauteur de  $183 \pm 56 \text{ nm}$  et un diamètre inchangé de  $45 \pm 15 \text{ nm}$  [Figure 14, c)].

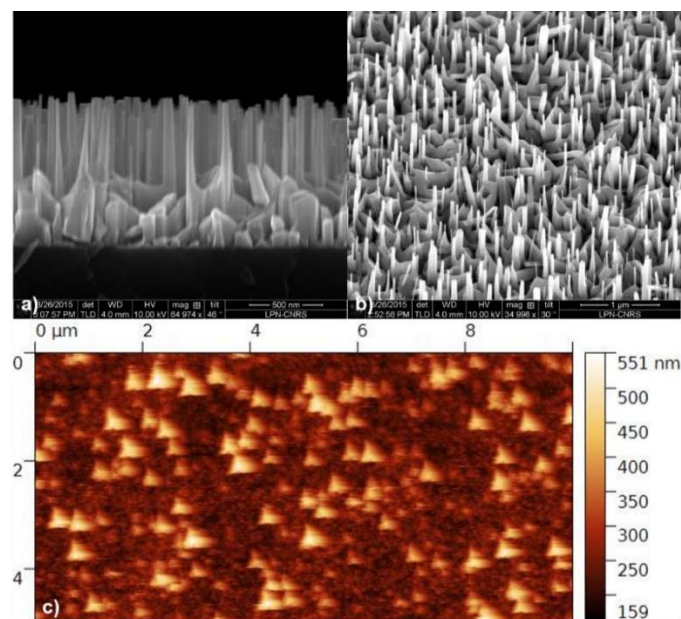


Figure 14 : Nanofils de GaN intrinsèquement dopés p, a) Image de MEB en coupe, b) Image de MEB avec un angle de 30°, c) Image d'AFM en mode tapping des nanofils encapsulés dans du PMMA.

### III.2.3.a) Évolution de la piézoconversion des nanofils de GaN en fonction de la force normale constante

Une pointe AFM PtSi (cf. annexe) a été utilisée pour caractériser la piézo-génération de ces nanofils dopés p. La figure 15 présente les graphes tridimensionnels des pics de tensions générés par les nanofils, sollicités par la pointe d'AFM avec une force normale constante de 20 nN, 71 nN, 97 nN et 149 nN.

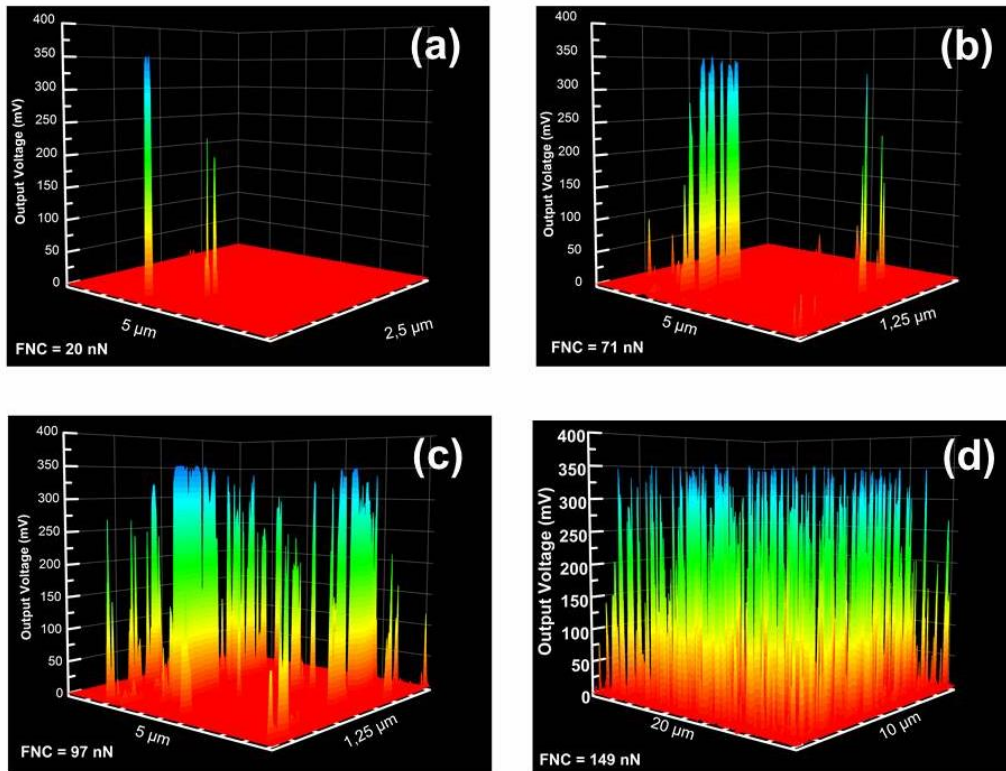


Figure 15 : Graphes tridimensionnels des tensions générées par les nanofils de type-p encapsulés dans du PMMA, collectées par l'AFM Résiscope modifié avec une pointe PtSi, en utilisant différentes forces normales constantes : a) 20 nN, b) 71 nN, c) 97 nN, d) 149 nN.

Comme nous l'avons observé avec les nanofils de GaN de type-n, les tensions moyennes générées par les nanofils de type-p augmentent avec la force normale constante. Par ailleurs, nous observons que plus la force d'appui est forte, plus la proportion de nanofils qui génèrent un signal est importante. Ainsi, nous observons que quelques pics avec une force normale constante de 20 nN tandis que la plupart des nanofils répondent lorsque la force normale constante atteint 142 nN. Ce phénomène peut avoir deux origines :

- **une instabilité de contact** : dans le cas de nanofils wurtzite de polarité anionique et dopé-p, le contact Schottky est polarisé en direct sur la partie comprimée du nanofil. Ce qui correspond à une zone de dimension réduite, sur laquelle la pointe réside un temps très court, et il est donc possible que l'apex de la pointe ai des difficultés à former un contact électrique stable avec les nanostructures pour les très faibles forces de sollicitation.
- **Un piézopotential insuffisant** : l'intensité de déformation et donc le piézopotential généré dans les nanostructures est fonction de la force d'appui et de leurs dimensions. Or, il faut atteindre un piézopotential positif suffisant pour permettre au contact Schottky d'être polarisé en direct et permettre une mesure de

piézoconversion. Il est donc possible que, pour les faibles forces d'appui, seuls les nanofils les plus longs atteignent ce piézopotential seuil et participent à la mesure.

Pour les nanofils de GaN dopés de type-p, nous observons une saturation de la tension mesurée aux environs de 350 mV. Cette saturation pourrait être corrélée à la saturation du piézopotential au sein des nanostructures [116]. Si nous comparons maintenant les tensions générées par les nanofils de GaN dopé-p et les nanofils de GaN dopés-n, les mesures étant toutes deux effectuées avec la pointe PtSi, nous pouvons remarquer sur les nanofils de GaN dopés p sature à une valeur supérieure (350 mV) à celle mesurée avec le réseau de nanofils dopé-n (-228 mV). Notons que le diamètre des nanofils de GaN dopés-p est plus faible ( $45 \pm 15$  nm) que le diamètre des nanofils de GaN dopés-n ( $74 \pm 16$  nm). Ils peuvent donc être plus sensibles aux effets de charges de surface. Dans les nanofils, les charges de surface induisent une zone de déplétion à leur surface, dont la largeur est fonction du niveau de dopage de la nanostructure, en raison de l'ancrage du niveau de Fermi à la surface. Pour les nanofils larges, la zone d'appauvrissement entoure un canal de conduction. Mais dans les nanofils plus fins qu'un diamètre critique égal à 2 fois la largeur de déplétion, les nanofils sont complètement déplétés. L'ancrage du niveau Fermi couvre alors toute la nanostructure et conduit à une augmentation de  $\Delta E$  (la différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction) et donc à une diminution de la densité des porteurs libres dans le nanofil [46 et 47]. Or il est connu que ces porteurs libres conduisent à un écrantage du champ piézoélectrique créé suite à la déformation de la nanostructure [48]. Si nos nanofils de GaN dopés-p, de par leur faible diamètre, sont complètement déplétés, alors l'abaissement de la densité des porteurs libres et donc l'abaissement de leur effet d'écrantage peut expliquer pourquoi nous mesurons des tensions générées plus fortes dans ces nanofils par rapport aux nanofils de GaN dopés de type-n.

### III.2.3.b) Capacité des nanofils de GaN de type-p à alimenter un dispositif

Pour une force d'appui de 149 nN, la tension moyenne générée par les nanofils du réseau est de  $228 \pm 120$  mV. En considérant l'équation (1), et sachant que la densité du réseau est de  $1,4 \times 10^8$  NFs.cm<sup>-2</sup>, nous pouvons estimer la densité de puissance moyenne des nanofils de GaN dopés-p à 9,27 mW.cm<sup>-2</sup>.

Si désormais, nous estimons la densité de puissance maximale des nanofils, en supposant que tous participent à la piézo-génération et délivrent une tension de 350 mV, alors nous pouvons estimer une densité de puissance maximale de l'ordre de 15 mW.cm<sup>-2</sup>.

Ces valeurs de densité de puissance démontrent de nouveau le fort potentiel de ces nanostructures dopées-p pour la piézo-génération et la fabrication de piézo-générateurs efficaces.

### II.2.4 Conclusion

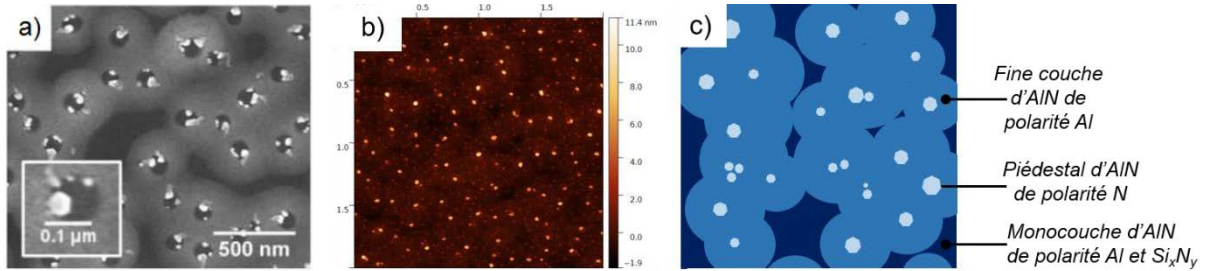
Les résultats présentés dans cette partie III.2 démontrent la forte capacité des nanofils de GaN, qu'ils soient de type-n ou de type-p, à convertir une déformation mécanique en énergie électrique. En effet, les tensions moyennes et maximales mesurées laissent envisager que les nanostructures présentent un fort potentiel pour fabriquer des piézo-générateurs.

### III.3 Etude de l'influence de la couche tampon d'AlN sur la croissance des nanofils de GaN et leurs propriétés électriques

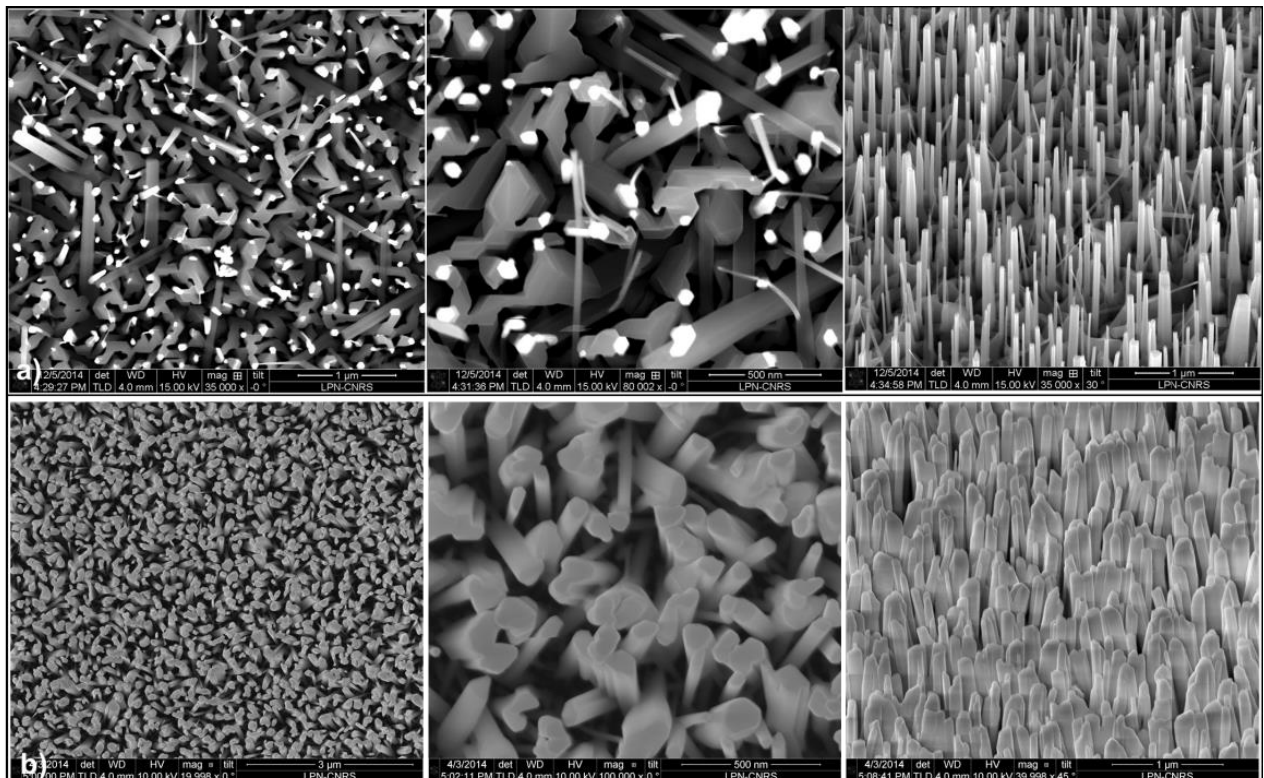
Les nanostructures de GaN sont synthétisées sur une couche tampon d'AlN. Intéressons-nous à l'influence de cette couche tampon sur la morphologie du réseau de nanofils, sur leurs sites de croissance et enfin, sur leurs propriétés électriques.

#### III.3.1 Influence de la température de croissance sur les sites de croissance des nanofils

Comme décrite en partie II.4.2 la couche d'AlN n'est pas homogène et présente la morphologie présentée en figure 16 :



Les nanofils de GaN autoassemblés peuvent être synthétisés par PA-MBE sur Si(111) avec l'utilisation d'une couche tampon d'AlN ou directement sur SiN. Dans tous les cas, les nanofils sont de polarité N, bien qu'ils aient une morphologie différente [Figure 17].



Pour la nucléation des nanofils de GaN sur couche tampon d'AlN, deux mécanismes peuvent être trouvés dans la littérature. Certains auteurs considèrent que les nanofils de GaN autoassemblés croissent préférentiellement sur [86 et 97] ou aux bords [117] des piédestaux d'AlN de polarité N, alors que d'autres estiment que les nanostructures nucléent entre les grains d'AlN [118], sur une très fine couche de SiN formée à l'interface Si/AlN lors de la synthèse de la couche d'AlN. La croissance de nanofils sur une fine couche de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> amorphe se caractérise, quant à elle, par un long temps de nucléation des nanofils (plusieurs dizaines de minutes), en raison du temps nécessaire à l'amorphisation du β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formé à la surface avant nucléation des nanofils [118]. Ces deux scénarios conduisent à la croissance de nanofils de GaN caractérisés par des densités et morphologies différentes [Figure 17], mais présentant toujours une polarité azote.

La Figure 18 présente différentes conditions de croissance des nanofils et met en évidence que les deux scénarios décrits ci-dessus peuvent coexister. Les croissances de nanofils présentées dans cette figure ont été synthétisées sur des couches tampons d'AlN identiques [Figure 18, a)]. Ces couches d'AlN ont été réalisées dans nos conditions «standard», à savoir, un dépôt de 40 secondes d'aluminium avec un flux de  $8,0 \times 10^{-8}$  Torr sur un substrat propre de Si(111) à 620°C, suivi de 2 minutes de repos, et enfin exposé au flux d'azote pendant 60 secondes. Lors de l'exposition à l'azote, l'Al (initialement présent à la surface sous forme de billes) diffuse latéralement pour former une couche 2D de polarité métal qui entoure des piédestaux d'AlN (formés là où la goutte d'Al était formée) de polarité azote [Figure 16, c)]. L'analyse des couches d'AlN « standard » par AFM en mode tapping nous a permis d'estimer que la densité de piédestaux d'AlN est comprise entre  $1,8 \times 10^9$  et  $2,7 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup>. Les piédestaux d'AlN ont une hauteur comprise entre 6 et 8 nm. Notons que les couches d'AlN présentent une deuxième population de nanocristaux d'AlN de densité plus forte ( $\approx 2 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>) dont les dimensions sont plus réduites ; quelques nanomètres de diamètre et une hauteur comprise entre 2 et 5 nm.

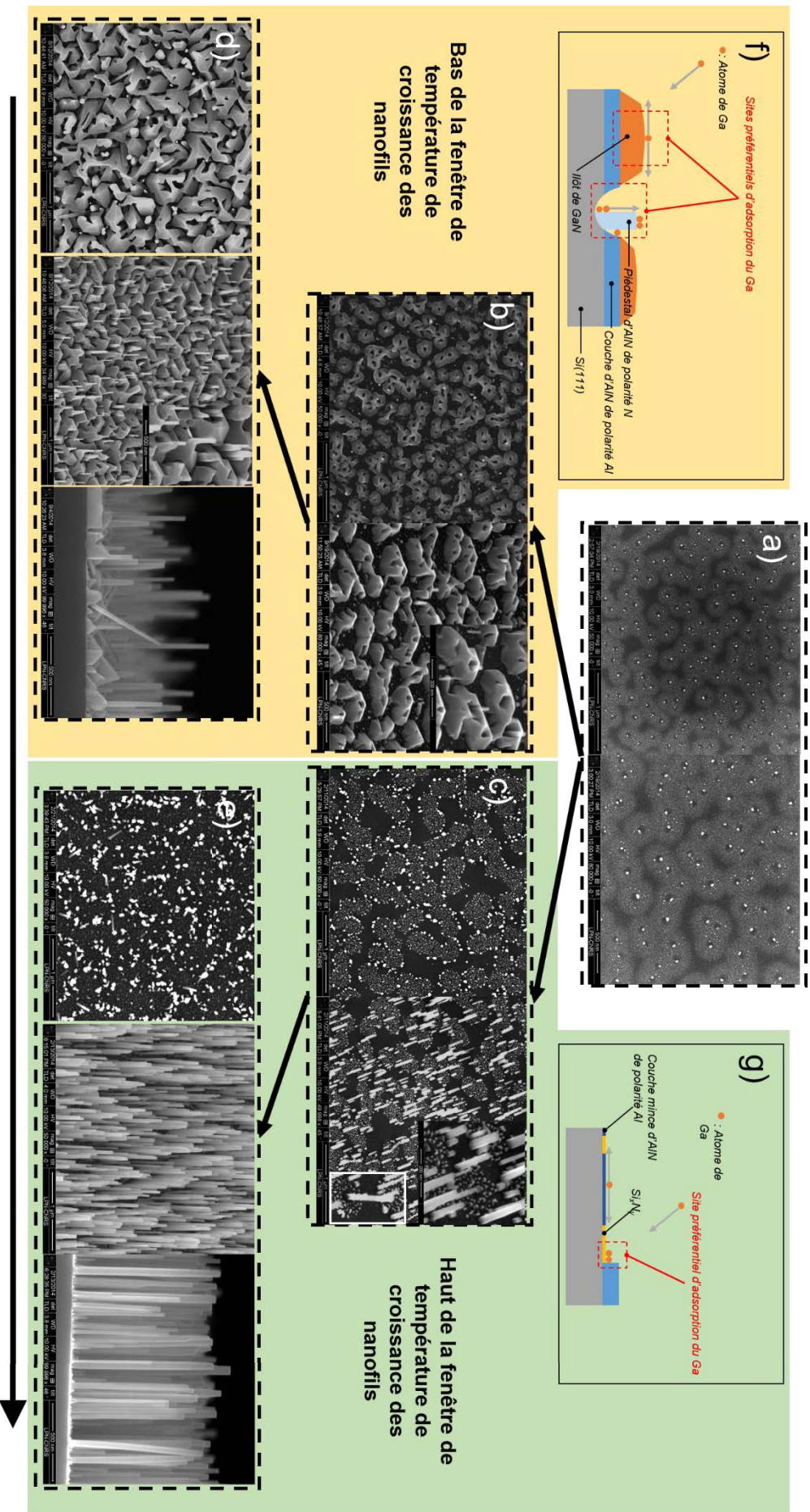
La croissance des nanofils de GaN est réalisée sous des conditions très riches azote et si nous nous plaçons dans une fenêtre de température relativement restreinte entre 770 et 810°C (selon notre bâti et nos conditions de calibration de température). Lorsque la température de croissance des nanofils est autour de 770°C (soit vers le bas de la fenêtre), le GaN croît sous la forme d'îlots tridimensionnels de polarité Ga sur la fine couche d'AlN relaxée de polarité Al et sous forme de nanofils au sommet des piédestaux d'AlN [86, 106]. Dans ce cas de figure, le temps de nucléation des nanofils est court (1-2 min). Les atomes de Ga incidents s'adsorbent préférentiellement au niveau des îlots tridimensionnels et diffusent jusqu'au sommet ou aux bords des piédestaux d'AlN [Figure 18, f)] où ils vont participer à la croissance d'un nanofil de GaN. Dans ces conditions, le réseau de nanofil est peu dense, du même ordre de grandeur que la densité des piédestaux d'AlN [Figure 18, b), d)], ce qui laisse envisager que ces derniers constituent le site de nucléation quasi exclusif des nanostructures.

Si la température de croissance est plus élevée (aux alentours de 810°C, soit sur le haut de la fenêtre de température), le coefficient de collage du Ga à la surface du substrat diminue et la croissance des îlots tridimensionnels de GaN de polarité métal n'est pas favorisée. Dans ces conditions, le temps de nucléation des nanofils est plus long (environ 15-20 min) en raison d'un taux de collage des atomes de Ga moins important. Dans ces conditions, la plupart des nanostructures croissent sur la couche fine mixte Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/AlN, issue de l'exposition par les radicaux d'azote de la phase γ du système Al/Si(111) (cf. II.4.2). Plus précisément, les nanostructures semblent croître au bord de la couche d'AlN de polarité Al [Figure 18, c)]. Il est probable que la marche formée par cette couche soit un site d'adsorption préférentielle des atomes de Ga incidents [Figure 18, g)]. C'est le cas décrit par Hestroffer et al. Dans ces conditions, le réseau de nanofils est dense (de l'ordre de  $1 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>).

Bien que la croissance des nanostructures soit fortement favorisée sur le SiN amorphe au bord de la couche d'AlN, les piédestaux d'AlN restent des sites de nucléation possibles pour les nanofils [agrandissement sur la Figure 18, c)].

Notons que la Figure 18 présente les deux cas extrêmes. Pour des températures intermédiaires, les deux sites de nucléations coexistent dans des proportions équivalentes, ce qui est mis en évidence par une densité du réseau de nanofils supérieure à la densité de piédestaux d'AlN.

Ainsi, nous avons mis en évidence l'existence de deux sites de nucléation différents pour les nanofils de GaN synthétisés sur couche tampon d'AlN. Plus leur température de croissance est importante plus la croissance au bord de marche  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AlN}$  est favorisée au détriment de la croissance sur les piédestaux d'AlN. Ainsi, lorsque la température de croissance des nanofils de GaN est « basse », ces derniers nucléent préférentiellement sur les piédestaux d'AlN. La densité du réseau de nanofils (environ  $3 \times 10^9 \text{ NFs.cm}^{-2}$ ) est alors du même ordre de grandeur que celle des piédestaux, ce qui laisse envisager qu'ils jouent le rôle de site de croissance quasi exclusif des nanostructures. A l'inverse, lorsque la température de croissance des nanofils est haute, la nucléation sur les bords de marche  $\text{AlN/Si}_x\text{N}_y$  est favorisée. La densité du réseau, de l'ordre de  $1 \times 10^{10} \text{ NFs.cm}^{-2}$ , est supérieure à la densité de piédestaux d'AlN. La figure 18 présente les deux cas extrêmes ; des croissances réalisées dans le bas et le haut de la fenêtre de croissance des nanofils. Pour des températures intermédiaires, la densité du réseau de nanofils, comparée à celle des piédestaux d'AlN, peut être vu comme un bon indicateur du site de croissance préférentiel des nanofils.





### III.3.2 Influence de la quantité d'aluminium déposée sur les sites de croissances des nanofils

Intéressons-nous maintenant à l'influence de la quantité d'Al utilisée pour former la couche d'AlN. La figure 19 présente des images d'AFM en mode tapping, acquises sur différentes couches tampons d'AlN, élaborées à 620°C, avec un flux d'aluminium de  $8,0 \times 10^{-8}$  Torr et les couples de paramètres suivant : (15'' de dépôt d'Al ; 40'' de nitruration), (20'' de dépôt d'Al ; 45'' de nitruration) et (40'' de dépôt d'Al ; 60'' de nitruration). Nous avons adapté le temps de nitruration des couches d'aluminium en fonction de la quantité de métal déposée.

Nous observons que plus la quantité d'Al déposée est faible, plus la densité et le diamètre des piédestaux d'AlN diminuent [Figure 19].

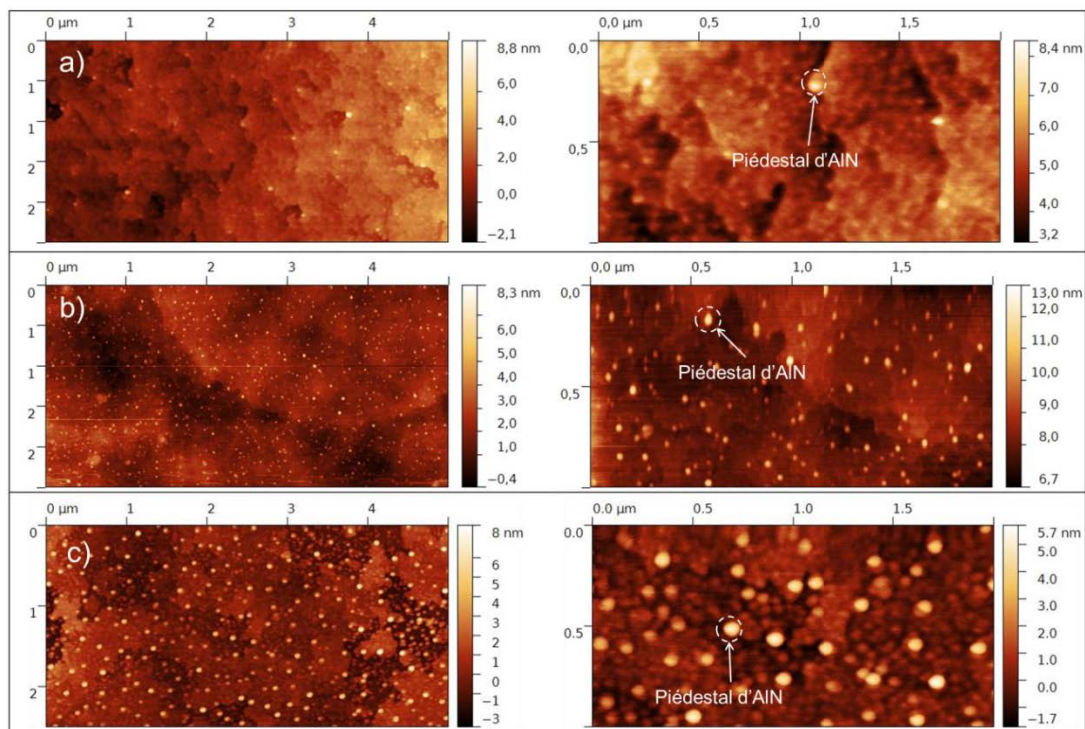


Figure 19 : Images d'AFM de couches d'AlN élaborées avec différentes quantités d'aluminium : a) 15 secondes de dépôt d'aluminium, b) 20 secondes de dépôt d'aluminium, c) 40 secondes de dépôt d'aluminium.

Observons maintenant l'influence de ces différentes couches sur la morphologie du réseau de nanofil élaboré. La figure 20 présente des images MEB de réseau de nanofils synthétisés dans les mêmes conditions de croissance, mais sur les différentes couches d'AlN présentées en figure 19. Lorsque la quantité d'aluminium déposée diminue, la densité du réseau de nanofils augmente alors que la densité de piédestaux diminue, ce qui signifie que la croissance des nanofils au bord de marche  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AlN}$  est privilégiée. Ce comportement est à corrélérer avec la densité de gouttes formées à la surface du Silicium. Après exposition du substrat au flux d'aluminium, le métal est distribué sur la surface sous forme de goutte. La diminution de la quantité d'Al déposée induit une diminution de la quantité d'Al dans les gouttes, voire diminue la quantité de gouttes. La couche d'AlN de polarité Al, alors issue de la diffusion de ces gouttelettes, est également réduite, ce qui laisse davantage de surface de Silicium découverte sujette à la formation de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , et donc accroît le nombre de sites de nucléation  $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{AlN}$  possible pour les nanofils. Ce scénario tend à être confirmé par le fait que nous observons une augmentation du temps d'incubation des nanofils avec la diminution de la quantité d'Al déposée initialement.

Enfin, pour les nanofils synthétisés sur la couche d'AlN « standard », nous observons une plus grande dispersion de hauteur (représenté par l'écart-type sur la mesure de hauteur) [Figure 20]. Celle-ci peut être expliquée par la coexistence des deux sites de croissance préférentiels. Dans ces conditions, les nanofils nucléent d'abord sur les piédestaux d'AlN, puis ensuite au bord de marche  $Si_xN_y/AlN$ , après amorphisation du  $\beta-Si_3N_4$ .

Ainsi, la quantité d'Al déposée influence le site préférentiel de croissance des nanofils et donc leur densité. Nous pouvons donc, à ce stade, nous demander quelle est l'influence du site de nucléation des nanofils sur leurs propriétés de piézoconversion.

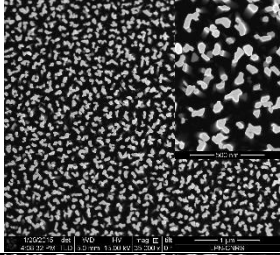
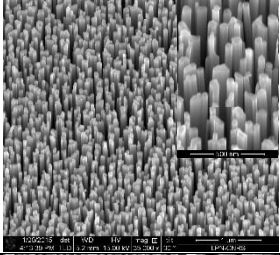
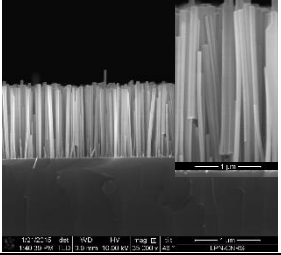
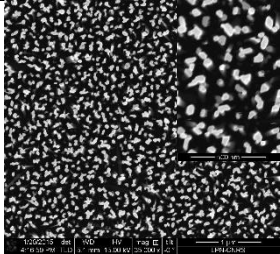
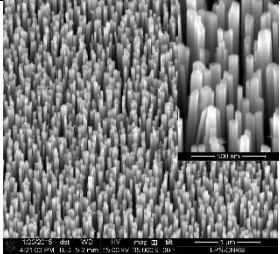
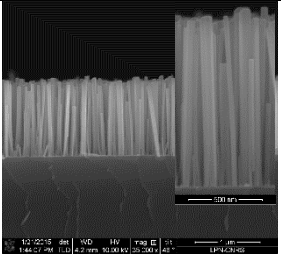
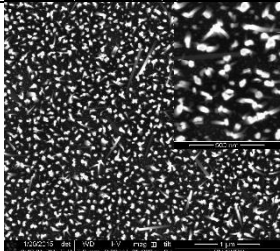
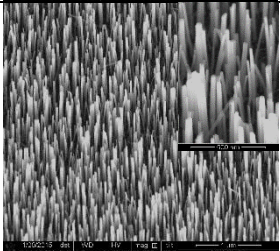
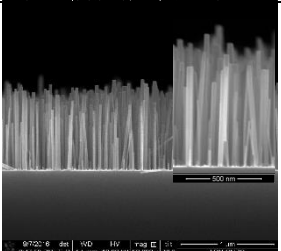
Images de MEB			AlN	Hauteur Diamètre	Densité
			15sec Al 40sec N <sub>2</sub>	(1110±55) nm (44±13) nm	1,1×10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup>
			20sec Al 45sec N <sub>2</sub>	(1166±56) nm (48±10) nm	1,0×10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup>
			40sec Al 60sec N <sub>2</sub>	(1087±157) nm (37±8) nm	7,8×10 <sup>9</sup> cm <sup>-2</sup>

Figure 20 : Images de MEB montrant morphologie de réseau de nanofils de GaN élaborés dans les mêmes conditions de croissance sur des couches tampons d'AlN différentes.

### III.3.3 Influence des sites préférentiels de croissance sur les propriétés piézoélectriques des nanofils de GaN synthétisés sur AlN.

#### III.3.3.a) Propriétés électriques de la couche d'AlN

Nous avons caractérisé deux couches d'AlN différentes en utilisant l'AFM Résiscope en mode contact, avec une tension de polarisation de -3 V et une force de 60 nN. L'une de ces couche [Figure 21, a) et b)] correspond à la couche « standard » d'AlN tandis que l'autre a été réalisée avec un dépôt de 20 secondes d'Al (avec un flux de  $8,0 \times 10^{-8}$  Torr) suivi par 45 secondes d'exposition au flux de radicaux d'azote [Figure 21, c) et d)]. Nous observons que la conductivité de ces dernières n'est pas uniforme. La résistivité des couches présente des variations de 4 ordres de grandeur ( $10^8$  à  $10^{12} \Omega$ ). Elles sont globalement isolantes, mais la population de petits nanocristaux semble davantage conductrice que le reste de la couche. Les piédestaux d'AlN semblent pour leur part isolants, puisque nous ne retrouvons pas leurs signatures sur l'image électrique [Figure 21]. À titre d'exemple, la position d'un piédestal d'AlN a été identifiée sur chaque couple d'image.

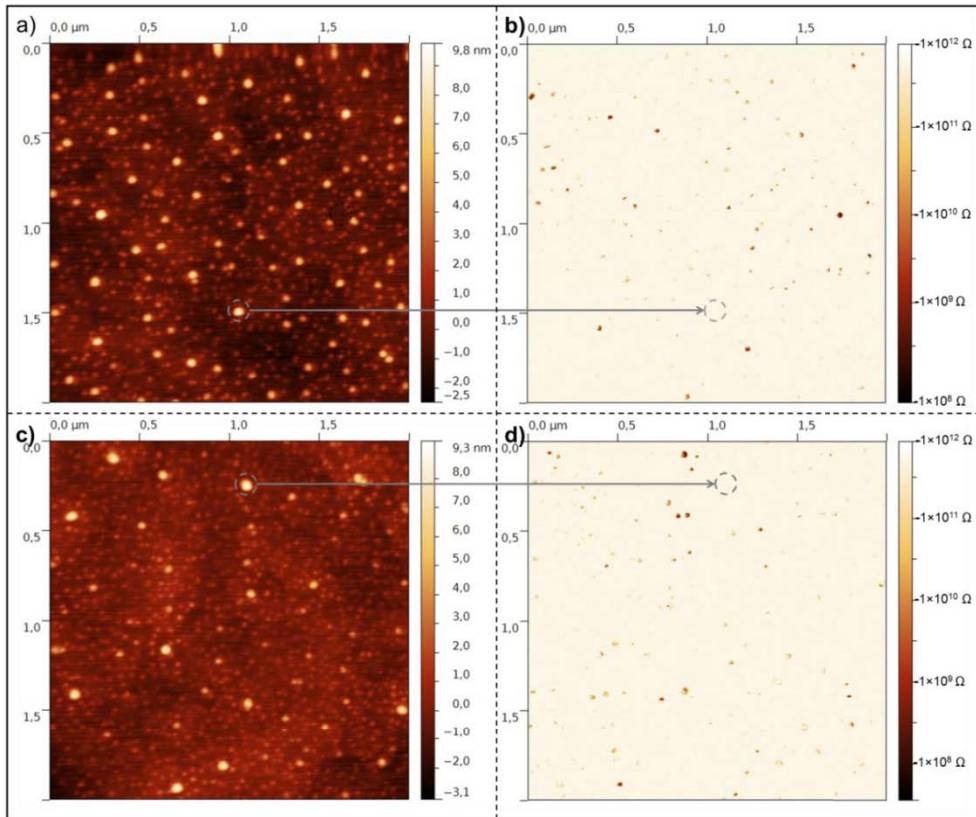


Figure 21 : Images topographiques et électriques d'AFM Résiscope de deux couches d'AlN différentes : a) et b) image topographique et électrique d'une couche « standard » d'AlN, c) et d) Image topographique et électrique d'une couche élaborée avec (20°Al ; 45°N<sub>2</sub>). Les fleches grises avec des cercles en pointillé à leur extrémités montre, à titre d'exemple la position de piédestaux d'AlN sur l'image topographique et sur l'image électrique.

### III.3.3.b) Propriétés électriques des nanofils de GaN

D'après les études précédentes, les nanofils auraient des sites préférentiels de nucléation différents selon leurs conditions de croissance et selon la couche tampon utilisée. D'après les propriétés électriques de la couche d'AlN mesurées par l'AFM Résiscope, ces différents sites de croissance pourraient conduire à des propriétés électriques différentes.

Les nanocristaux d'AlN ont une hauteur de 6 à 8 nm et présentent un dopage de type-n, issu de la formation d'un eutectique avec le substrat de Si lors de la croissance de la couche d'AlN. Malgré ce dopage, le grand gap de l'AlN leur confère un caractère isolant, comme nous l'avons mesuré par AFM Résiscope [Figure 21]. De plus, il est probable que les nanofils de type-p formés à leurs sommets conduisent à la création d'une jonction PN à leur interface, avec une zone de déplétion qui pourrait jouer le rôle d'une barrière à la conduction des charges électriques. D'autre part, du fait de leur hauteur relativement importante, la conduction par effet tunnel est certainement inhibée. Ainsi, il est possible que les nanofils crûs sur les nanocristaux d'AlN aient un comportement isolant.

A l'inverse, l'épaisseur de la couche AlN/SiN sur laquelle nucléent les nanofils à haute température est de l'ordre de 1 à 2 nm. Une telle épaisseur permettrait en principe la conduction par effet tunnel, ce qui pourrait donner un comportement conducteur aux nanofils synthétisés dessus.

Des investigations sont en cours pour déterminer l'influence de ces sites de croissance sur les propriétés électriques des nanofils de GaN et sur leur potentiel de piézoconversion.

## Chapitre IV

Influence du nanocontact Schottky sur la récupération de l'énergie piézogénérée par les nanofils de GaN

Ces dix dernières années, de nombreuses études ont été menées sur la capacité de conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique par des nanostructures, telles que des nanofils piézoélectriques, ainsi que sur le design des dispositifs piézogénérateurs intégrant ces nanostructures. Ces études ont conduit à une amélioration des performances de ces derniers. Ainsi, aujourd'hui, des dispositifs piézogénérateurs intégrant des nanofils peuvent générer des densités de puissance dans la gamme  $\mu\text{W}$ - $\text{mW}/\text{cm}^3$ . C'est le cas pour des générateurs intégrant des nanostructures de PVDF (polyfluorure de vinylidène, un polymère piézoélectrique) [120], des nanofibres de PZT (Titano-zirconate de plomb) [11], des nanofils de ZnO [14, 65] ou encore des nanofils de GaN [22]–[24]. Par contraste, peu d'études ont été menées sur l'efficacité de la récupération des énergies piézogénérées au travers de l'électrode de collection, bien qu'il s'agisse d'un facteur important affectant les performances des dispositifs piézogénérateurs.

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude de la diode Schottky au travers de laquelle est collectée l'énergie générée par les nanofils de GaN. En nous basant sur des mesures d'AFM Résiscope et d'AFM Résiscope modifié avec différentes pointes conductrices, formant des diodes Schottky distinctes avec le GaN, nous mettons en évidence la grande influence de ces dernières, et tout particulièrement l'effet de leur dimension, sur l'efficacité de collection du système.

## IV.1 Caractérisation de la diode Schottky

Dans les dispositifs piézoélectriques collectant l'énergie électrique générée au travers d'électrodes métalliques en contact direct avec les nanofils, deux contacts se distinguent : Un contact ohmique formé à la base des nanofils, et un contact Schottky formé entre le sommet des nanofils et l'électrode de collection.

Comme montré brièvement dans le chapitre III, et comme abordé succinctement dans la littérature, le contact Schottky est un acteur important dans le processus de piézogénération et sa qualité peut grandement affecter l'efficacité du piézogénérateur [112]. Le comportement d'une diode Schottky peut être affecté par des instabilités de contact, des effets d'échauffement local ou encore par la taille de son interface [108 et 109]. À ce sujet, des calculs prédisent que si la dimension du contact Schottky est inférieure à la longueur de Debye du semi-conducteur, alors le comportement de la diode Schottky ne peut plus seulement être décrit par l'émission thermoionique [123]. En effet, dans ces conditions, la hauteur de la barrière Schottky chute avec la dimension du contact et l'effet tunnel commence à contribuer notablement au flux d'électrons traversant l'interface.

Afin de mieux comprendre les propriétés de ce contact Schottky, et son influence sur la récupération de l'énergie électrique générée par le système, nous avons étudié les caractéristiques de trois diodes Schottky différentes formées au sommet des nanofils de GaN.

### **IV.1.1 Conditions expérimentales**

Pour réaliser cette étude, nous avons effectué des mesures de courant en fonction de la tension I-V avec un AFM en mode Résiscope (cf. Chapitre II.3.4.), où le contact Schottky est établi entre le sommet de chaque nanofil et la pointe conductrice d'AFM [Figure 1, a) et b)]. L'acquisition de courbes I-V [Figure 1, c)] en fonction de la force appliquée par la pointe AFM permet d'extraire les grandeurs caractéristiques de la diode Schottky considérée (facteur d'idéalité, hauteur de barrière, résistance série).

L'AFM équipé du module Résiscope est utilisé en configuration verticale (Cf. Chapitre II). La pointe est amenée en contact avec le sommet d'un nanofil et exerce une compression verticale avec une force d'appui contrôlée [Figure 1]. L'électronique de l'AFM effectue alors un balayage en tension entre -3,5 V et + 3,5 V, tout en mesurant le courant. Dans notre configuration expérimentale, la

tension est appliquée par le substrat et le courant est collecté par la pointe AFM. En raison de ce montage spécifique, les caractéristiques I-V sont inversées par rapport au cas classique [Figure 1, c)].

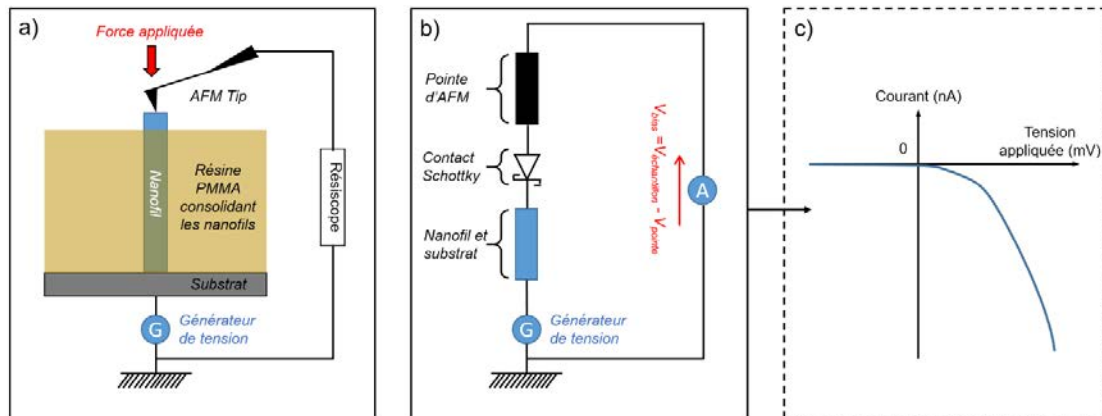


Figure 1 : Représentation schématique d'un système AFM équipé du module Résiscope en configuration verticale pour la réalisation des mesures I-V. a) Schéma de la configuration, b) Schéma électrique équivalent et c) Acquisition I-V.

De telles mesures mettent à rude épreuve les pointes AFM qui sont dotées d'un revêtement fragile. Afin de s'assurer de l'intégrité de nos mesures, la méthodologie suivante a été adoptée : tout d'abord, des images topographiques et électriques du réseau de nanofils encapsulés dans du PMMA (voir détails ci-après) sont réalisées par AFM Résiscope avec une tension de polarisation entre l'échantillon et la pointe de -1V et une faible force normale constante (de l'ordre de 60 nN). Ces images permettent d'identifier la position des nanofils de GaN et de s'assurer de leur bonne réponse électrique. La pointe AFM est ensuite placée sur le sommet d'un nanofil. L'acquisition des courbes I-V, pour une tension évoluant entre -3,5 V et 3,5 V, et pour différentes forces d'appui, est alors réalisée. L'intégrité de la pointe est ensuite vérifiée en formant de nouveau des images topographiques et électriques dans la même zone et en les comparant à celles initialement réalisées.

Trois pointes ont été utilisées pour former trois diodes Schottky différentes avec le GaN : PtSi-GaN, Pt/Ir-GaN et diamant dopé p-GaN. Les caractéristiques des pointes sont présentées dans le tableau 1 et dans l'annexe.

	Diamant dopé-p	PtSi	Pt/Ir
Travail de sortie [eV]	5,21*	5,03*	5,13*
Rayon de courbure [nm]	144 ± 2	25 ± 2	21 ± 2
Constante de raideur [N/m] pour les mesures de piézogénération	0,3	2	2
Constante de raideur [N/m] pour les mesures I-V	0,2	0,2	0,2

Tableau 1 : Caractéristiques des pointes utilisées. \*Les travaux de sortie et les rayons de courbure des pointes ont été mesurés expérimentalement. Le détail est donné dans l'annexe.

Le rayon de courbure des pointes a été déterminé à partir d'images faites par microscopie électronique à balayage en vue transverse [Cf. Annexe]. Les travaux de sortie des pointes ont été mesurés par AFM en mode « Kelvin probe ». Le détail de ces mesures est donné en annexe. Parce que les pointes AFM utilisées possèdent toutes des travaux de sortie plus élevés que l'affinité électronique du GaN (4,1 eV [111]), un contact de type Schottky est bien formé à l'interface *pointe AFM-GaN*.

Les mesures sont réalisées sur les nanofils de type-n présentés en chapitre III.2.2 [Figure 2], ils sont épitaxiés sur une couche tampon d'AlN intrinsèquement dopée de type-n. Les nanofils ainsi épitaxiés sont caractérisés par une polarité azote et forment un réseau vertical de nanostructures de section hexagonale. Ils présentent une densité de l'ordre de  $8 \times 10^8$  NFs/cm<sup>2</sup>, une hauteur moyenne de  $525 \pm 94$  nm et un diamètre de  $74 \pm 16$  nm.

Lors des mesures I-V, la pointe AFM exerce une force verticale au sommet des nanofils. Pour éviter le flambage des nanostructures sous l'effet de la pointe d'AFM, elles ont été fortement consolidées mécaniquement en les encapsulant presque entièrement dans une couche de PMMA. Cette couche a été gravée par RIE pour laisser émerger les sommets des nanofils. Ces derniers présentent alors une hauteur de  $30 \pm 15$  nm, leur diamètre reste inchangé. Avant de réaliser les mesures, l'échantillon est plongé dans un bain d'HF dilué pour retirer l'oxyde de gallium formé au sommet des nanofils, du fait de leur polarité azote.

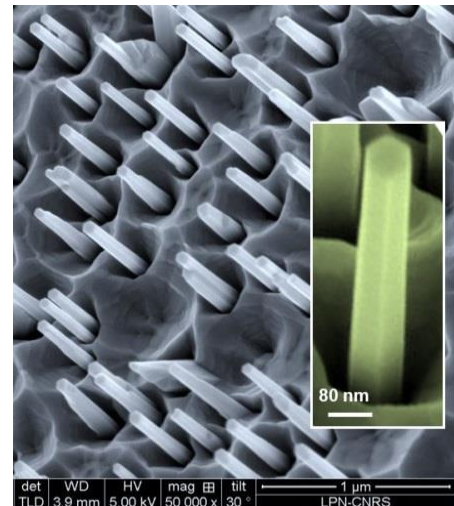


Figure 2 : Nanofils de GaN de type-n synthétisés par épitaxie par jets moléculaires

#### IV.1.2 Mesures I-V

Les caractéristiques I-V en fonction de la force appliquée par la pointe au sommet du nanofil sont présentées sur la figure 3 pour chaque pointe AFM considérée. Les courbes ont été acquises pour des tensions de polarisation ( $V_{\text{Bias}} = V_{\text{GaN}} - V_m$ , où  $V_m$  est le potentiel de la pointe) entre -3,5 V et 3,5V et pour des forces normales constantes entre 15 nN et 130 nN.

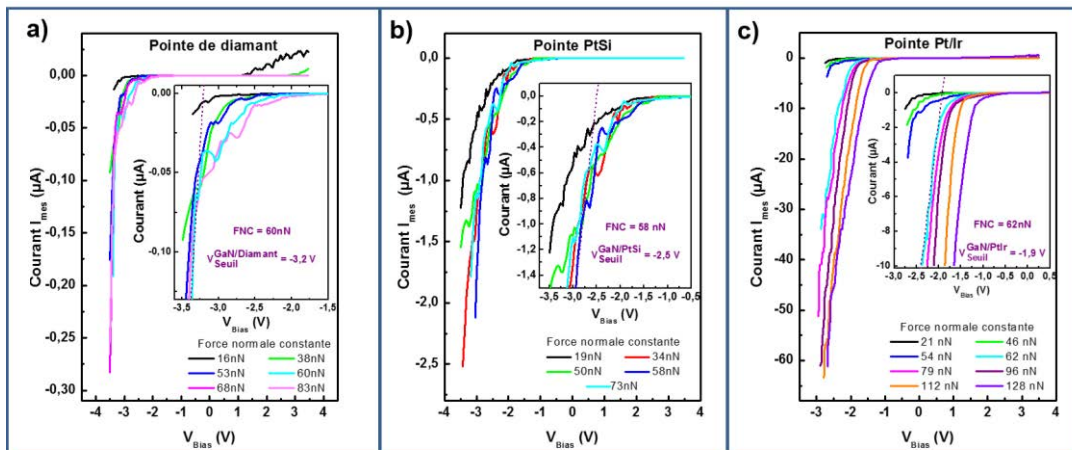


Figure 3 : Courbes I-V caractéristiques des interfaces entre un nanofil de GaN intrinsèquement dopé n et une pointe AFM de : a) diamant dopé-p, b) PtSi et c) Pt/Ir. Pour chaque série de mesure, un agrandissement de la zone où la diode commence à être polarisée en direct est présentée.

Quelle que soit la pointe d'AFM utilisée, les courbes I-V présentent un comportement asymétrique. Cette asymétrie résulte de la formation des deux types de contacts différents établis avec le nanofil de GaN. Le contact entre le substrat de Si(111) et l'électronique de l'AFM, assuré par de la laque d'argent, présente un caractère ohmique. Le contact entre un nanofil de GaN, la couche tampon d'AlN et le substrat de silicium, tous trois dopés-n, est également considéré comme ohmique, leurs bandes de conduction étant presque alignées [124]. Le contact formé entre le sommet du nanofil et la pointe conductrice d'AFM est caractérisé par la formation d'une diode Schottky, conférant un caractère redresseur à notre système sur la gamme de tension balayée. Dans

ces conditions, la courbe du courant en fonction de la tension obtenue est caractéristique de l'interface *pointe-nanofil*.

Comme nous l'avons déjà précisé, dans notre configuration expérimentale, la tension est appliquée par le substrat et le courant est collecté par la pointe AFM. Nous sommes donc en présence de caractéristiques I-V inversées par rapport au cas classique [Figure 4]. Lorsque le contact est polarisé négativement ( $V_{\text{bias}} = V_{\text{GaN}} - V_{\text{Tip}} < 0$ ), la diode est polarisée en direct et le courant peut traverser l'interface. Par contre, lorsqu'il est polarisé positivement ( $V_{\text{bias}} = V_{\text{GaN}} - V_{\text{Tip}} > 0$ ), la diode est polarisée en inverse, bloquant le passage du courant [Figure 4].

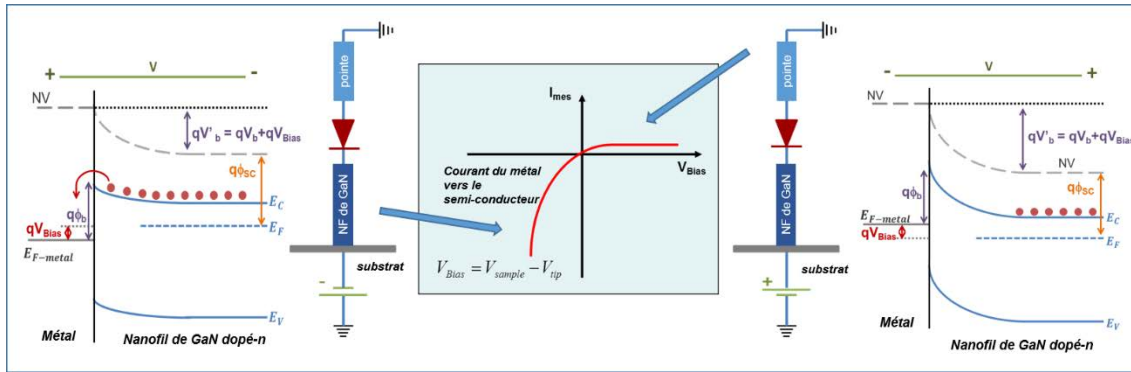


Figure 4 : Schéma présentant le comportement de la diode lorsque la tension est appliquée par le substrat et le courant collecté par la pointe AFM. Les diagrammes de bande associés à la polarisation en direct (à gauche) et en inverse (à droite) sont présentés.

### IV.1.3 Interprétation des caractéristiques I-V

L'analyse des courbes I-V mesurées en fonction de la force verticale appliquée par la pointe AFM sur le sommet du nanofil permet d'extraire les grandeurs caractéristiques des diodes Schottky et de mieux comprendre leur comportement.

#### 1- Formation et stabilisation du contact métal/semi-conducteur

Au tout début des mesures, lorsque la force d'appui est très faible, le courant traversant l'interface durant le balayage en tension est faible, quelle que soit la pointe AFM utilisée pour former la diode Schottky. Mais lorsque la force d'appui augmente au-delà d'une valeur seuil, le courant circulant à travers la diode augmente notablement. Les courbes I-V obtenues avec la pointe Pt/Ir illustrent bien ce comportement. Cette meilleure collection du courant avec l'augmentation de la force d'appui peut s'expliquer par une meilleure stabilité et une plus grande interface de contact Schottky [108 et 110]. Ce comportement démontre l'existence d'une force seuil,  $F_{\text{seuil}}$ , en dessous de laquelle le contact établi entre le GaN et l'électrode ne permet pas de collecter le courant de façon efficace. Cette force seuil, nécessaire à l'établissement d'un contact stable, est propre à chaque pointe et les valeurs mesurées sont assez différentes :

$$16 \text{ nN} \langle F_{\text{seuil}}^{\text{Diamant}} \rangle 38 \text{ nN} \quad ; \quad 19 \text{ nN} \langle F_{\text{seuil}}^{\text{PtSi}} \rangle 34 \text{ nN} \quad \text{et} \quad 54 \text{ nN} \langle F_{\text{seuil}}^{\text{PtIr}} \rangle 62 \text{ nN}$$

La stabilité d'un contact peut être directement corrélée à la taille de son interface [Smit2008]. La dimension de l'interface métal/semi-conducteur dépend du rayon de courbure de la pointe et de la déformation du matériau en contact induite par la force d'appui. Ainsi, la pointe diamant, qui a un rayon de courbure plus élevé que les autres pointes, présente une force seuil plus faible que les pointes PtSi et Pt/Ir. La nature de l'électrode métallique peut également jouer un rôle. Cet effet est illustré par les différentes  $F_{\text{seuil}}$  mesurées pour les pointes PtSi et Pt/Ir alors qu'elles présentent une forme et un rayon de courbure similaire (cf. Annexe).

D'autres effets locaux, liés à la forme ou à la nature des pointes utilisées, peuvent également influencer le comportement de la diode Schottky, même après l'établissement d'un contact stable



[121]. Les courbes I-V sont caractérisées par une tension de seuil ( $V_{\text{seuil}}$ ), qui est la tension à partir de laquelle la diode est polarisée en direct. Pour la pointe diamant et la pointe PtSi, lorsque la force normale constante est supérieure à la force seuil, les courbes I-V sont superposées, ce qui indique l'établissement d'un contact stable. À l'inverse, les courbes I-V obtenues avec la pointe Pt/Ir ne sont pas bien superposées, même après stabilisation du contact. Nous observons même une diminution de la tension seuil lorsque la force d'appui augmente. Ce comportement est dû à une élévation de la température de l'interface par effet Joule, causée par la finesse de la pointe et la grande densité de courant traversant la diode [112 et 113].

## 2- Comportement de la diode Schottky à l'échelle nanométrique

D'après le modèle des diodes classiques, plus la barrière Schottky  $\phi$  (différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur) est grande, et plus la tension seuil à partir de laquelle la diode est polarisée en direct est grande. Dans ces conditions, la tension seuil pour le contact *GaN-Diamant dopé-p* ( $\phi_{SB}^{\text{GaN-Diamond}} = 1,1 \text{ eV}$ ) devrait être plus grande que la tension seuil de la diode *GaN-Pt/Ir* ( $\phi_{SB}^{\text{GaN-Pt/Ir}} = 1,03 \text{ eV}$ ), elle même plus grande que la tension du contact *GaN-PtSi* ( $\phi_{SB}^{\text{GaN-PtSi}} = 0,93 \text{ eV}$ ). Néanmoins, nous observons un comportement différent avec, pour une force normale constante de 60 nN :

$$V_{\text{Threshold}}^{\text{GaN-Diamond}} = -3.2 \text{ V} > V_{\text{Threshold}}^{\text{GaN/PtSi}} = -2.5 \text{ V} > V_{\text{Threshold}}^{\text{GaN/PtIr}} = -1.9 \text{ V}$$

Pour comprendre ces différences, il est essentiel de considérer la dimension nanométrique de l'interface *métal-GaN* formée par la pointe d'AFM sur le nanofil. Nous avons calculé la surface de contact de la diode Schottky formée dans les trois cas étudiés en utilisant la théorie de Hertz. Cette théorie décrit un régime de déformation purement élastique entre deux solides parfaitement lisses, sans adhésion ni friction. Dans ces conditions, le contact mécanique entre une sphère de rayon  $R$  (le rayon de courbure de la pointe) et un plan (la surface du sommet du nanofil) est représenté par un disque de rayon  $a$ , tel que :

$$a = \left( \frac{3}{4} \frac{F R}{E^*} \right)^{1/3} \quad (1)$$

et

$$\frac{1}{E^*} = \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} \right) + \left( \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \quad (2)$$

avec :  $F$  la force appliquée,  $R$  le rayon de courbure de la pointe mesuré par MEB et  $E^*$  le module de Young réduit des deux matériaux en contact (la pointe et le GaN).  $E_1$ ,  $E_2$ , et  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  sont respectivement les modules de Young et le rapport de Poisson des deux matériaux.

Les caractéristiques des matériaux considérés sont présentées dans le tableau 2 :

	GaN	Diamant	PtSi	PtIr
<b>Module de Young : E (GPa)</b>	300* [39]	1063 [127]	238 [128]	233 [129]
<b>Coefficient de Poisson : <math>\nu</math></b>	0,25 / 0,4 [130]	0,1 [127]	0,32 [128]	0,37 [129]
<b>Rayon de courbure : R (nm)</b>		144	25	21

Tableau 2 : Propriétés des matériaux utilisés dans les calculs.

\*Le module de Young du GaN massif a été considéré dans les calculs.

La figure 5 présente l'évolution du rayon de contact  $a$  en fonction de la force d'appui, pour les trois pointes AFM considérées. Les dimensions latérales des diodes Schottky induites par le contact *pointe-nanofil* sont très faibles, de l'ordre de quelques nanomètres. Ces rayons de contact sont inférieurs à la longueur de Debye dans les nanofils de GaN, qui est comprise entre 20 et 80 nm selon la concentration de dopant et le rayon du nanofil [47]. Nous en concluons que la description conventionnelle de la diode Schottky ne peut être considérée ici. En effet, lorsqu'un nanocontact est établi, la hauteur de barrière de la diode Schottky est fonction de sa surface [123]. Plus la taille de la diode est petite, et plus sa barrière est abaissée. La contribution de l'émission tunnel augmente fortement, devenant même dominante, ce qui conduit à une augmentation de la conductance à l'interface. Ce comportement nanométrique de la diode Schottky explique les tensions de seuil mesurées sur la figure 3. Parce que la dimension de la diode formée avec la pointe Pt/Ir est plus petite que la dimension des diodes formées avec les pointes PtSi et diamant, la conduction à l'interface est localement augmentée et donc la tension de seuil est abaissée. Nous notons toutefois que la différence de tension de seuil constatée pour les diodes *GaN-Pt/Ir* et *GaN-PtSi* laisse entrevoir un effet du métal constituant la diode, puisque leurs surfaces de contact sont similaires.

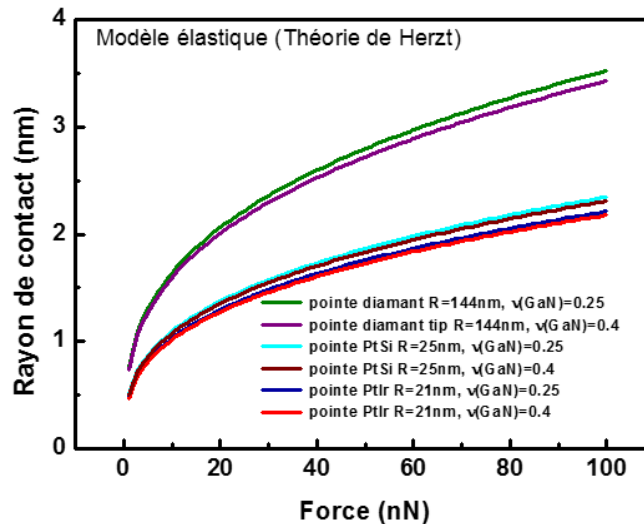


Figure 5 : Évolution du rayon de contact  $a$  de la diode Schottky en fonction de la force normale constante pour chaque pointe d'AFM.

### 3- Influence du piézopotential sur le comportement de la diode Schottky

Pour chaque diode Schottky, nous constatons que, même après la formation d'un contact électrique stable ( $F_{\text{appliquée}} > F_{\text{seuil}}$ ), le courant traversant l'interface augmente avec la force d'appui. Ce phénomène est directement lié à l'établissement d'un piézopotential dans les nanostructures lorsque celles-ci sont localement déformées. Le GaN étant piézoélectrique, lorsqu'un nanofil est axialement comprimé, un piézopotential apparait selon l'axe  $c$  de la nanostructure [Figure 6, a)]. Plus la déformation de la nanostructure est prononcée, plus le piézopotential est intense. Ce piézopotential influence le comportement de la diode Schottky, cette influence étant dépendante de la polarité des nanostructures et de leur état de déformation (compression ou tension). Dans notre cas, pour des nanofils de GaN de polarité N axialement comprimés, un piézopotential positif est créé à leur sommet [131]. Ce potentiel positif au niveau du semi-conducteur réduit la hauteur de la barrière Schottky formée à l'interface *metal-GaN* [Figure 6, b)]. Il en résulte une augmentation du courant traversant l'interface. Ce comportement est particulièrement visible dans les mesures faites avec la pointe Pt/Ir [Figure 3, c), encadré].

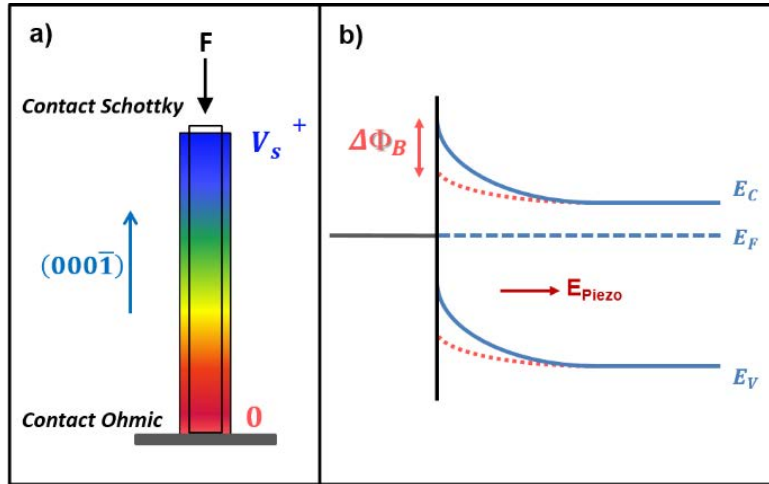


Figure 6 : a) Schéma de la distribution du piézopotential dans un nanofil de GaN de structure wurtzite et de polarité N, b) Diagramme de bandes de l'interface entre la pointe d'AFM et le nanofil. Les lignes en pointillés rouges illustrent la modulation de la barrière Schottky due au piézopotential créé au sein de la nanostructure comprimée.

#### 4- Grandeurs caractéristiques des diodes Schottky :

À partir des courbes I-V [Figure 3], les grandeurs caractéristiques (facteur d'idéalité, résistance série, hauteur effective de barrière Schottky) pour chacune des diodes Schottky peuvent être déterminées.

Dans un premier temps, nous avons utilisé le modèle de l'émission thermoionique. Dans cette approche, nous faisons l'hypothèse d'une diode Schottky idéale pour laquelle la résistance série est négligée. Le courant traversant l'interface, pour  $V_{Bias} \gg k_B T/q$ , est donné par l'équation suivante :

$$I = I_S \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \quad (3)$$

Rappelons que notre configuration expérimentale nous donne une représentation des caractéristiques I-V opposée au cas classique. Ainsi dans l'équation (3),  $V$ , la tension de polarisation correspond à  $-V_{Bias}$  et  $I$ , le courant traversant l'interface, correspond à  $-I_{mesuré}$ .  $q$  est la charge électronique,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $I_S$  le courant de saturation décrit par l'équation (4) :

$$I_S = AA^{**} T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Avec :  $A$  la surface de la diode,  $A^{**}$  la constante de Richardson, égale à  $26,4 \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$  pour le GaN dopé- $n$  [132], et  $\Phi_B$  la hauteur de barrière Schottky.

Pour chaque force d'appui, nous pouvons calculer le facteur d'idéalité  $n$  et la barrière Schottky  $\Phi_B$ , en effectuant un fit de la région linéaire des courbes  $\ln(I)=f(V)$ . La pente de ces courbes donne le facteur d'idéalité des diodes et leur intersection avec l'axe des ordonnées, leur hauteur de barrière Schottky. Le facteur d'idéalité [Figure 7, a)] est un paramètre illustrant l'écart entre le comportement de la diode étudiée et le cas d'une diode idéale. Un facteur d'idéalité de 1 correspond au cas d'une diode idéale. Les diodes non idéales ont un facteur d'idéalité supérieure à 1.

En pratique, à basse tension de polarisation, les caractéristiques des courbes I-V sont des droites sur une échelle semi-logarithmique. Mais dès que la tension de polarisation augmente, le comportement de la diode diverge du cas idéal et ne suit plus les prédictions de la théorie de l'émission thermoionique. Ce phénomène peut avoir différentes causes : résistance série de la diode

non négligeable, participation de l'effet tunnel à la conduction, courants de fuite, ou encore les charges d'interface...

Compte tenu de cette déviation par rapport au modèle de la théorie de l'émission thermoïonique, nous avons calculé à nouveau les facteurs d'idéalité et les hauteurs de barrière Schottky en utilisant la théorie de Cheung-Cheung [133]. Ce modèle prend en compte la résistance série  $R_S$  des interfaces, et est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{dV}{d\ln I} = n \frac{k_B T}{q} + IR_S \quad (5)$$

$$H(I) = n\Phi_B + IR_S \quad (6)$$

En fittant linéairement la courbe  $dV/d\ln(I)=f(I)$  et en utilisant l'équation (5), nous pouvons déterminer  $R_S$  et  $n$ , respectivement par la pente de la droite et son intersection avec l'axe des ordonnées. De même, l'intersection avec l'ordonnée du fit linéaire de la courbe  $H(I)$  [équation (6)] nous donne la valeur de  $\Phi_B$ .

Les facteurs d'idéalité, les résistances séries et les hauteurs de barrière Schottky effectives en fonction de la force d'appui sont présentés sur la figure 7 pour les 3 diodes étudiées. Ces valeurs ont été calculées avec la théorie de l'émission thermoïonique et la théorie de Cheung-Cheung, et pour des forces d'appui supérieures à  $F_{Seuil}$ , force nécessaire à l'établissement d'un contact électrique stable.

Les facteurs d'idéalité calculés par la théorie de Cheung-Cheung sont inférieurs à ceux déterminés par la théorie de l'émission thermoïonique. Ceci démontre l'importance de prendre en compte la résistance série des contacts. Les facteurs d'idéalité calculés par la théorie de Cheung-Cheung demeurent relativement élevés, tous supérieurs à l'unité (cas d'une diode idéale) avec  $n_{diamant} \sim 2,4$  à  $4,1$ ;  $n_{PtSi} \sim 2,2$  à  $7,6$  and  $n_{Pt/Ir} \sim 5$  à  $7,5$ . De telles valeurs peuvent être liées à l'établissement du nanocontact à l'interface *pointe-GaN*. Une augmentation des valeurs de  $n$  a déjà été mesurée pour des contacts Schottky réalisés sur des nanopiliers de ZnO ( $n \approx 7$  à  $9$ ) [122] et sur des nanopiliers de GaN ( $n \approx 6,5$ ) [134]. L'augmentation du facteur d'idéalité peut aussi être expliquée par des effets d'oxydation locaux [122 et 123]. En pratique, la facette au sommet des nanofils de GaN, de polarité N, présente des liaisons covalentes insaturées et ainsi une grande réactivité chimique qui lui vaut d'être généralement recouverte par une fine couche d'oxyde ( $Ga_xO_y$ ) si l'échantillon est maintenu à l'air [124 et 125]. Cet oxyde introduit une forte densité d'états d'interface [126 et 127] et influence les propriétés électriques de la diode.

Les résistances séries [Figure 7, b)] des diodes testées ont été estimées à  $5 \times 10^7 \Omega$ ,  $5 \times 10^6 \Omega$  et  $1 \times 10^4 \Omega$  respectivement pour les interfaces *diamant-GaN*, *PtSi-GaN* et *Pt/Ir-GaN*. Cette diminution est à corréliser avec la diminution de la taille du contact *pointe-nanofil* et donc avec l'augmentation de la conduction à l'interface. Ainsi, plus la taille de la diode est faible, plus la hauteur de barrière effective est faible [Figure 7, c)] et plus la conduction à l'interface est grande. Il en résulte une plus faible résistance série.

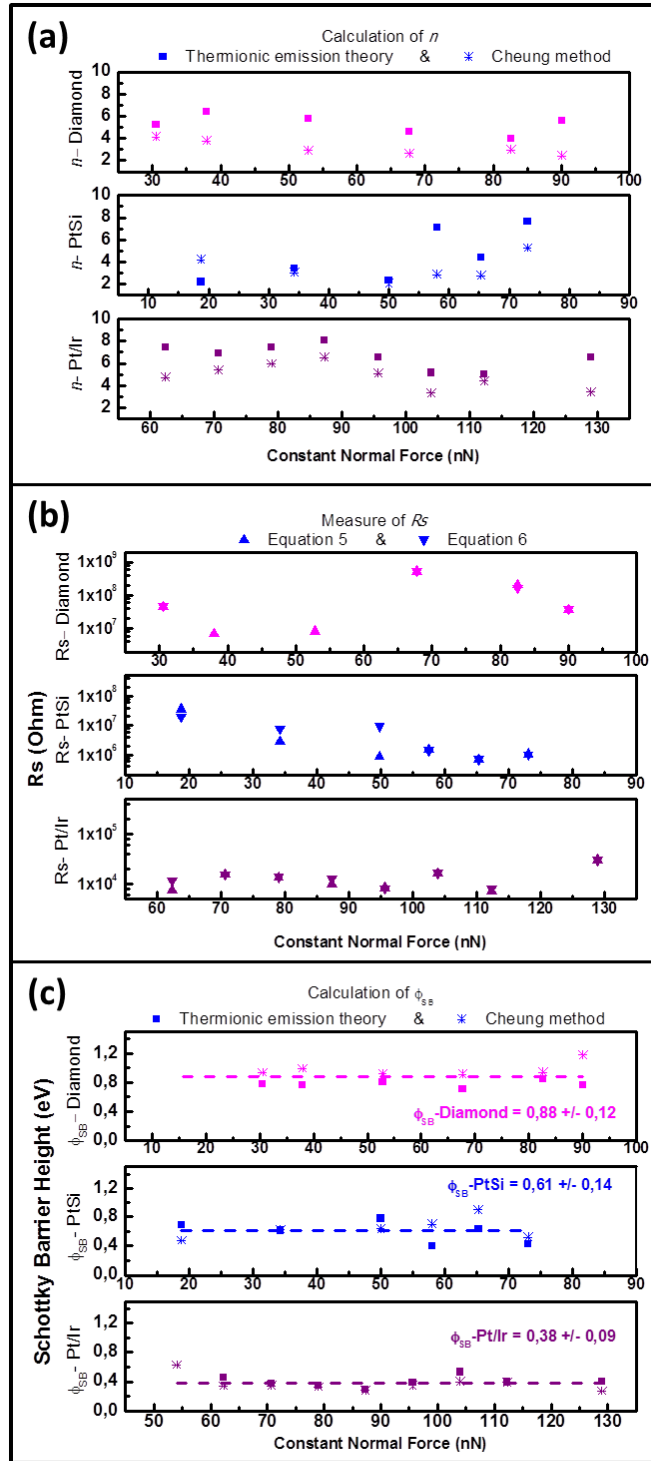


Figure 7 : Variations des grandeurs caractéristiques des diodes Schottky étudiées en fonction de la force d'appui pour : a) le facteur d'idéalité, b) la résistance série et c) la barrière Schottky.

Les hauteurs moyennes de barrière Schottky effectives [Figure 7, c)], estimées par les théories d'émission thermoionique et de Cheung-Cheung sont :

$$\Phi_B^{Diamant-GaN} = 0,88 \pm 0,12 \text{ eV},$$

$$\Phi_B^{PtSi-GaN} = 0,61 \pm 0,14 \text{ eV}$$

$$\Phi_B^{Pt/Ir-GaN} = 0,38 \pm 0,09 \text{ eV}$$

Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour des diodes formées avec des films minces dont les interfaces sont plus grandes [122 et 123]. Ce résultat est donc cohérent avec la dimension nanométrique des contacts *pointe-nanofil* établis.

Dans le cas de l'établissement d'un nanocontact Schottky, les phénomènes liés aux dimensions nanométriques des interfaces modifient donc profondément le comportement classique des diodes, et la hauteur de barrière dépend davantage des dimensions de la diode que des matériaux en contact. D'après la structure de bandes établie entre les pointes AFM et les nanofils de GaN, la différence entre la hauteur de barrière théorique (différence entre travail de sortie du métal et affinité électronique du semi-conducteur) et la hauteur de barrière effective est d'autant plus prononcée que la taille de la diode est petite. Ainsi, pour une même force appliquée de 60 nN, la hauteur de barrière pour le nanocontact Schottky *Pt/Ir-GaN*, dont le rayon de contact est de l'ordre de 1,6 nm, est abaissée de 0,65 eV ( $\phi_{Theo}^{Pt/Ir} = 1,03 \text{ eV}$  ;  $\phi_{Eff}^{Pt/Ir} = 0,38 \text{ eV}$ ), alors que la hauteur de barrière pour les nanocontacts Schottky *PtSi-GaN* et *Diamant-GaN* sont abaissées respectivement de 0,32 eV ( $\phi_{Theo}^{PtSi} = 0,93 \text{ eV}$  ;  $\phi_{Eff}^{PtSi} = 0,61 \text{ eV}$ ) et 0,23 eV ( $\phi_{Theo}^{Diamond} = 1,11 \text{ eV}$  ;  $\phi_{Eff}^{Diamond} = 0,88 \text{ eV}$ ) pour des rayons de contact respectivement de l'ordre de 1,9 nm et de 2,75 nm.

#### **IV.1.4 Conclusion**

Nous avons montré que dans le cas d'une diode Schottky de taille nanométrique, la description conventionnelle de la diode ne peut être appliquée. En effet, le comportement du contact est alors gouverné par des phénomènes liés aux dimensions nanométriques des interfaces. Notamment, l'abaissement de la hauteur de barrière Schottky effective et la diminution de la résistance série conduisent à une conduction à l'interface métal/semi-conducteurs accrue en raison de la forte contribution de l'émission tunnel.

L'évolution de la conduction au niveau de la diode Schottky est un paramètre très important à prendre en compte lorsque des nanostructures telles que des nanofils ayant un diamètre inférieur à la longueur de déplétion sont intégrés dans des dispositifs nanoélectroniques. Pour ce qui est des dispositifs piézo-générateurs, une collection optimale aux interfaces est requise pour maximiser l'efficacité du système. À ce stade, nous pouvons donc nous demander quel est l'impact du nanocontact Schottky sur la récupération de l'énergie piézo-générée par les nanofils de GaN. Nous allons évaluer cet impact en utilisant le modèle du nanogénérateur.

## IV.2 Influence du nanocontact Schottky sur l'efficacité de récupération des énergies piézogénérées

### IV.2.1 Rappels

Nous avons démontré précédemment, grâce aux mesures I-V, que les différentes pointes AFM forment avec les nanofils des nanocontacts Schottky aux propriétés différentes. Le comportement de la diode est alors gouverné par les dimensions nanométriques de son interface. Ce comportement spécifique induit notamment une réduction de la hauteur de barrière Schottky effective et donc une augmentation de la conduction à l'interface.

Dans le modèle dynamique du nanogénérateur, lorsque le nanofil est balayé latéralement par la pointe, un contact Schottky s'établit. Dans ces conditions dynamiques, il est plus difficile d'estimer la surface de contact entre la pointe et la nanostructure. Toutefois, compte tenu des dimensions nanométriques des nanofils et des rayons de courbure des pointes d'AFM, il est raisonnable de supposer qu'un nanocontact est formé à l'interface. En effet, dans le cas de nanofils de GaN dopé-n et de polarité N, nous avons montré que la récupération des charges électriques se fait sur la partie en tension du nanofil, et plus précisément lorsque la pointe atteint une zone proche du sommet du nanofil [Figure 8, a)]. De même, dans le cas de nanofils de GaN dopé p et de polarité N, nous avons montré que les tensions étaient détectées sur la partie en compression du sommet du nanofil [Figure 8, b)]. Dans ces deux cas de figure, qui correspondent à la déformation maximale du nanofil, la surface de contact *pointe-nanofil* est réduite à son minimum et est alors donnée par la formule de Hertz, de façon équivalente au contact établi dans le mode de caractérisation I-V. L'interface *pointe-nanofil* peut donc être ici assimilée à un nanocontact Schottky dont le comportement est similaire à celui décrit en partie IV.1.

Ceci laisse présager de l'importance des caractéristiques du contact Schottky dans l'efficacité de récupération des charges dans le modèle du nanogénérateur. En effet, nous avons vu que pour une même polarisation (qui, dans le modèle dynamique, peut être assimilée au piézopotential créé dans les nanostructures déformées), le débit de charge traversant l'interface varie drastiquement selon la nature de la diode Schottky. Cette variation se traduit clairement par la différence mesurée de plusieurs ordres de grandeurs dans les courants maximaux traversant les diodes *diamant-GaN*, *PtSi-GaN* et *Pt/Ir-GaN* qui sont respectivement de l'ordre de 0,25  $\mu\text{A}$ , 2,5  $\mu\text{A}$  et 60  $\mu\text{A}$ , pour un même balayage en tension et pour des forces d'appui équivalentes. La modulation de ces courants aux interfaces (qui dépendent de la hauteur de barrière et de la résistance série des diodes) peut être directement corrélée à l'efficacité de récupération de la diode de l'énergie générée par les nanofils.

Les mesures de piézoconversion, en utilisant le modèle du nanogénérateur, comme nous l'avons fait dans le chapitre III, permettent d'accéder à trois critères importants :

- 1- La capacité de piézoconversion des nanofils, c'est-à-dire la tension qu'ils peuvent générer lorsqu'ils sont soumis à une déformation
- 2- Les mécanismes de piézogénération mis en jeu dans les nanostructures déformées
- 3- L'influence de la nature du contact Schottky sur l'efficacité de récupération de l'énergie électrique générée dans les nanofils.

Afin d'étudier ce dernier point, les deux premiers ayant été abordés dans le chapitre III, nous avons caractérisé les propriétés de piézoconversion d'un même ensemble de nanofils en utilisant trois diodes Schottky différentes, celles-ci étant formées en utilisant les trois différentes pointes AFM caractérisées précédemment.

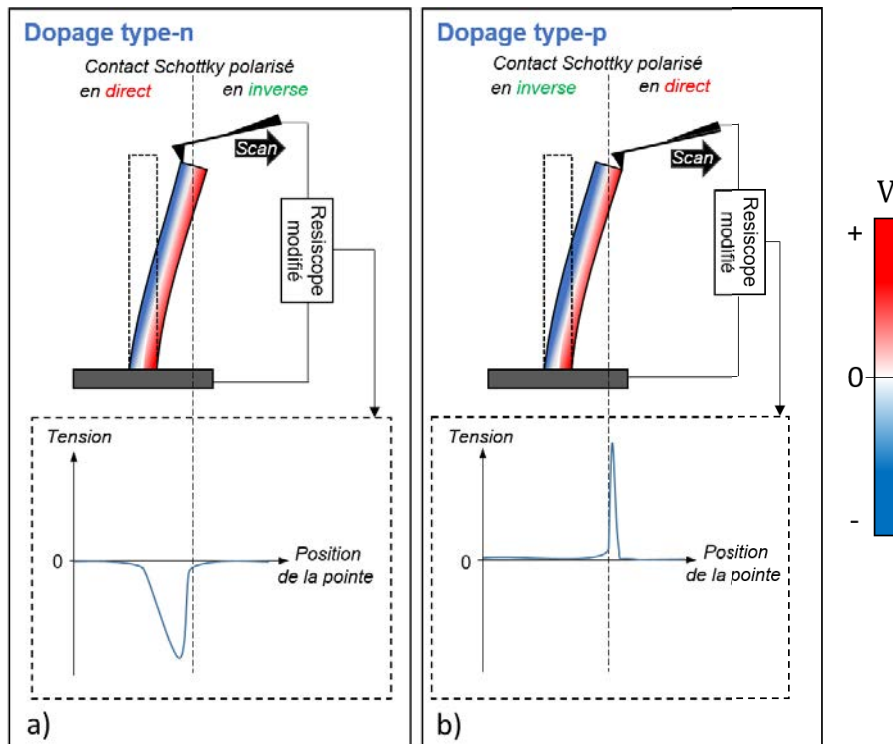


Figure 8 : Nanogénérateur formé par un nanofil piézoélectrique, de structure wurtzite et de polarité anionique, déformé latéralement par une pointe d'AFM métallique : a) cas d'un nanofil dopé-n et b) cas d'un nanofil dopé-p.

#### IV.2.2 Mesures de piézoconversion

L'échantillon utilisé pour caractériser l'impact de la diode Schottky sur l'efficacité de collection des tensions générées est issu de la même croissance de nanofils de GaN (Cf. chapitre IV.1.1) que l'échantillon utilisé pour l'acquisition des courbes I-V. Dans ce cas, la consolidation mécanique est moins forte de façon à pouvoir déformer latéralement les nanostructures et réaliser des mesures fiables. Ainsi les nanofils de GaN de type n et présentant une polarité azote ont été encapsulés dans une couche de PMMA laissant dépasser les nanostructures d'une hauteur de  $291 \pm 65$  nm. Le diamètre des nanofils est égal à  $74 \pm 16$  nm et leur densité est de l'ordre de  $8 \times 10^8$  NFs/cm<sup>2</sup>.

Les tensions piézogénérées par un même ensemble de nanofils de GaN (zone marquée en surface de l'échantillon) ont été caractérisées à l'aide de l'AFM équipé du module Résiscopie modifié [cf. II.3.4] en utilisant les trois mêmes types de pointes AFM étudiées précédemment : Diamant dopé p, PtSi et Pt/Ir. Les nanofils étant sollicités avec les trois pointes dans les mêmes conditions de balayage et pour les mêmes gammes de forces, nous pouvons considérer que les nanofils génèrent des piézopotentiels statistiquement équivalents. Dans ces conditions, les différences de tensions mesurées avec les trois pointes sont imputables aux différents nanocontacts Schottky formés.

Les nanofils ont été caractérisés par les trois différentes pointes pour des gammes de forces variant de 17 nN à 120 nN. La figure 9 présente une sélection des graphes tridimensionnels des tensions générées par le réseau de nanofils pour des forces normales constantes de  $20 \pm 5$  nN,  $50 \pm 5$  nN et  $90 \pm 8$  nN.



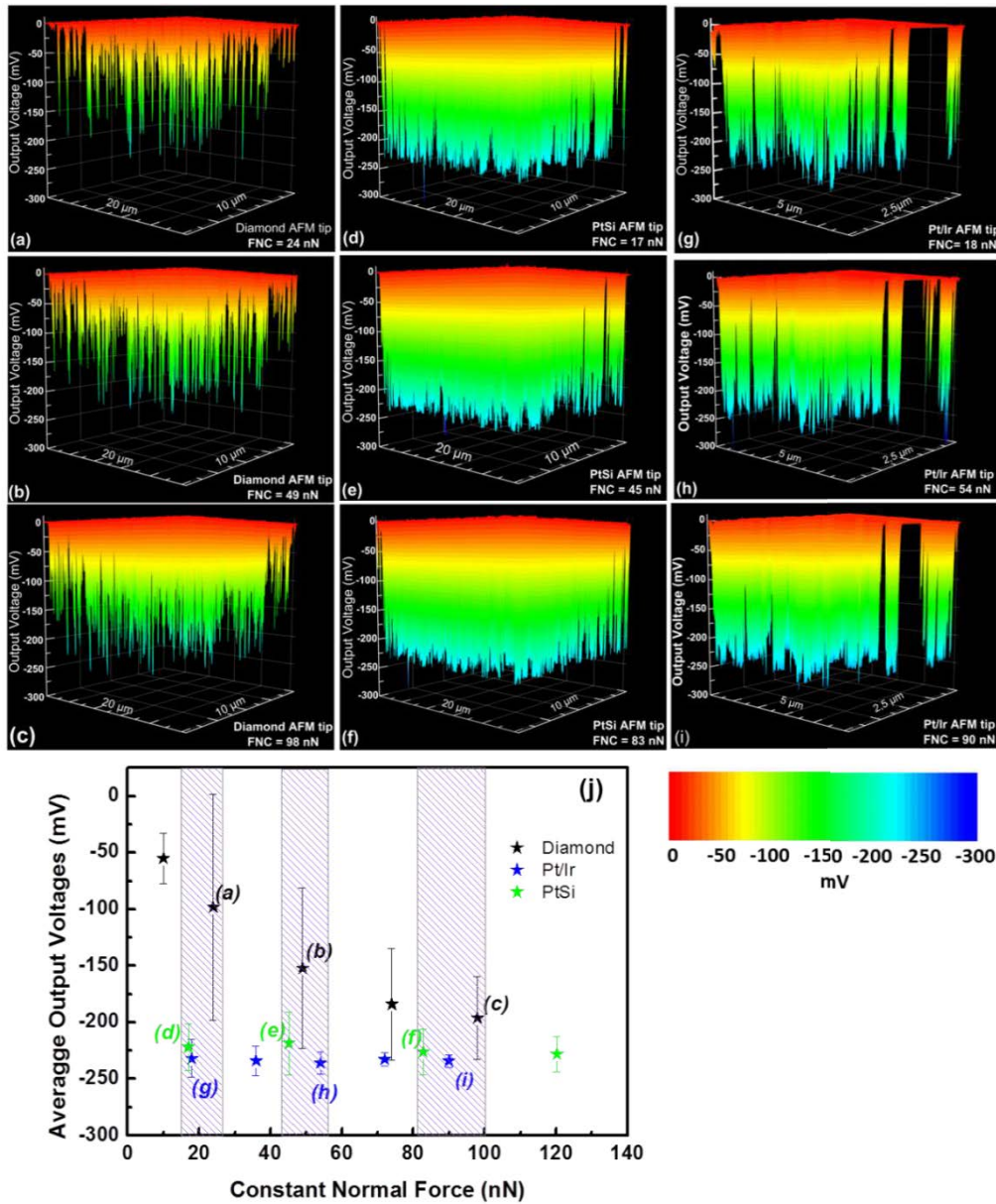


Figure 9 : a)-i) Graphes tridimensionnels des tensions générées par un réseau de nanofils de GaN dopés de type-n acquis par l'AFM Résiscope modifié, pour 3 forces normales constantes différentes :  $20 \pm 5$  nN,  $50 \pm 5$  nN, et  $90 \pm 8$  nN, en utilisant les 3 différentes pointes AFM : diamant (a-c), PtSi (d-f) et Pt/Ir (g-i). j) Variation de la tension moyenne générée par les nanostructures en fonction de la force normale constante et pour les 3 différentes pointes. Les parties hachurées correspondent aux domaines de forces explorés par les graphes (a-i).

Les tensions moyennes générées par les nanofils en fonction de la force normale constante et de la nature de la pointe sont reportées dans le tableau 3 pour les forces illustrées dans la figure 9.

Revêtement de la pointe / Force normale constante (nN)	Tension moyenne avec un revêtement de diamant dopé-p (mV)	Tension moyenne avec un revêtement de SiPt (mV)	Tension moyenne avec un revêtement de PtIr (mV)
$20 \pm 5$	$-98 \pm 100$	$-222 \pm 21$	$-231 \pm 16$
$50 \pm 5$	$-152 \pm 71$	$-219 \pm 28$	$-236 \pm 10$
$90 \pm 8$	$-196 \pm 37$	$-226 \pm 20$	$-234 \pm 6$

Tableau 3 : Tensions moyennes générées en fonction de la pointe utilisée et de la force normale constante.

Nous observons que les tensions moyennes mesurées par les pointes PtSi et Pt/Ir dépendent très peu de la force appliquée. Les tensions les plus élevées sont mesurées avec la pointe de Pt/Ir, qui est sensiblement plus efficace que la pointe de PtSi. Pour la pointe diamant, nous observons que les tensions moyennes enregistrées sont moins grandes et augmentent avec la force d'appui. L'augmentation de la tension moyenne générée avec la force d'appui pourrait être expliquée par l'augmentation du potentiel piézoélectrique dans les nanofils dû à l'augmentation de leur déformation. Toutefois, les nanofils étant sollicités identiquement par les trois pointes, nous devrions observer une variation similaire des tensions générées avec les pointes PtSi et Pt/Ir. Or, les tensions générées varient peu, quelle que soit la force de sollicitation appliquée. Une augmentation du champ piézoélectrique interne ne peut donc expliquer l'augmentation des tensions mesurées avec la force de déformation pour la pointe diamant.

Par contre, nous pouvons lier l'augmentation de la tension moyenne mesurée par la pointe diamant avec la force d'appui aux spécificités des nanocontacts. Nous avons observé dans la partie IV.1 traitant des courbes I-V, qu'il existe une force d'appui minimale qu'il est nécessaire de dépasser pour assurer la stabilité du contact, phénomène également mis en évidence par Pérez-Garcia et al. sur des nanopiliers de ZnO [121]. L'hypothèse que les instabilités de contact jouent un rôle sur la capacité de récupération des énergies générées est d'autant plus vraisemblable que nous observons une diminution des écarts-types des tensions moyennes mesurées en fonction de la force appliquée par la pointe de diamant nettement supérieure à celles correspondantes aux autres pointes. Il s'agit d'un autre argument en faveur d'une instabilité de contact qui induit une dispersion dans les tensions mesurées.

Mais dans ce cas, comment expliquer que ces instabilités affectent plus les mesures faites avec une pointe diamant qu'avec les autres pointes ? Dans le mode dynamique de piézoconversion, le nanocontact est établi pendant un temps très court du fait du balayage de la pointe, et il est d'autant plus tributaire de la forme de la pointe. La pointe diamant étant constituée de grains de taille irrégulière, et non lisse comme les pointes PtSi et Pt/Ir, l'établissement d'un contact stable est d'autant plus difficile. Il en résulte une collection des énergies générées plus difficile, d'où la variation des tensions observée selon les pointes utilisées.

La saturation des tensions mesurées avec les pointes PtSi et Pt/Ir à des valeurs égales à -226 mV et -236 mV respectivement, quelle que soit la force normale constante appliquée, peut être expliquée par une saturation du piézopotential au sein des nanostructures induite par la saturation de la rotation des dipôles [12][116]. Les tensions moyennes mesurées par la pointe Pt/Ir sont systématiquement un peu plus élevées que les tensions moyennes enregistrées par la pointe PtSi, elles-mêmes plus élevées que les tensions mesurées par la pointe diamant. Ainsi pour une force normale constante de  $90 \pm 9$  nN, les tensions moyennes mesurées par les pointes sont :

$$\begin{aligned}\bar{V}_{Diamant-GaN}^{90nN} &= -196 \pm 37 \text{ mV} \\ \bar{V}_{PtSi-GaN}^{90nN} &= -226 \pm 20 \text{ mV} \\ \bar{V}_{Pt/Ir-GaN}^{90nN} &= -234 \pm 6 \text{ mV}\end{aligned}$$

Cette dispersion des énergies maximales mesurées peut être directement corrélée aux hauteurs de barrière Schottky effectives dans le cas des nanocontacts. En effet, nous observons que la diode la plus efficace pour la récupération des charges est la diode *Pt/Ir-GaN* et que la moins efficace est la diode *diamant-GaN*. La diode *PtSi-GaN* présente une efficacité intermédiaire. Nous retrouvons ainsi la même tendance, observée en partie 1, en terme de propriétés de conduction à l'interface. Ainsi, le débit de charge traversant l'interface était plus important dans le cas d'un nanocontact *Pt/Ir-GaN* ( $\phi_{Eff}^{PtIr} = 0,38 \text{ eV}$ ), que dans le cas d'un nanocontact *PtSi-GaN* ( $\phi_{Eff}^{PtSi} =$

0,61 eV), lui-même moins important que dans le cas du nanocontact *diamant-GaN* ( $\phi_{Eff}^{Diamond} = 0,88$  eV). De façon similaires aux mesures I-V, le comportement des diodes Schottky formées dans le cas d'un nanogénérateur semble être gouverné par la dimension nanométrique des interfaces (par le rayon de courbure des pointes) plutôt que par la nature des matériaux en contact. En effet, si les diodes formées avaient eu un comportement macroscopique, l'interface *PtSi-GaN* serait la plus efficace pour la récupération de l'énergie électrique générée par les nanofils, car sa hauteur de barrière serait la plus petite, or ce n'est pas ce que nous observons.

Ce régime de nanocontact, permettant une réduction de la barrière Schottky et de la tension seuil des diodes formées entre pointe AFM et nanostructures, apparaît donc comme un mécanisme clé dans le processus de récupération de l'énergie piézoélectrique générée par les nanofils.

### IV.3 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré qu'une diode Schottky formée entre une pointe d'AFM métallique et un solide de taille nanométrique, tel qu'un nanofil de GaN, présente un comportement différent de celui prédit par l'émission thermoionique. Les faibles dimensions des interfaces (inférieur à la longueur de Debye du matériau considéré) conduisent à la formation de nanocontacts Schottky. Ces nanocontacts sont notamment caractérisés par l'existence d'une force d'appui minimale pour avoir un contact électrique stable, aussi bien pour l'acquisition des courbes I-V que dans le modèle du nanogénérateur, des facteurs d'idéalité importants et des hauteurs de barrières effectives et des valeurs de résistance série qui sont fonctions de leur surface.

Nous avons également établi que les caractéristiques des nanocontacts sont fonction de l'électrode métallique utilisée. Ainsi, dans un régime de nanocontact, l'interface *Pt/Ir-GaN* est plus propice à la récupération des charges piézogénérées par les nanofils, que les interfaces *PtSi-GaN* et *diamant-GaN*.

Pour l'étude des propriétés piézoélectriques de nanofils uniques sous pointe AFM, il est donc important de considérer la forme et le rayon de courbure de la pointe métallique utilisée pour la réalisation du contact Schottky, et pas seulement sa structure de bande. Il est également indispensable de tenir compte de la longueur de Debye du matériau étudié afin d'estimer si la pointe touche ce dernier dans un régime de nanocontact, conduisant alors à une réduction de la hauteur de barrière de la diode et donc à une meilleure conduction.

D'autre part, lors de la fabrication de dispositifs piézogénérateurs à base de nanofils piézoélectriques, il sera important de déterminer si les contacts métalliques réalisés sur les nanostructures sont assimilables à des nanocontacts ou à des contacts au comportement macroscopique. Il sera donc nécessaire de considérer le diamètre des nanofils par rapport à leur longueur de Debye. La longueur de Debye des nanofils de GaN étant comprise entre 20 et 80 nm (selon leur type et leur niveau de dopage) et leur diamètre étant typiquement compris entre 30 et 80 nm, les deux cas de figure, contact macroscopique et contact nanométrique, peuvent être envisageables. Les nanocontacts induisant une augmentation de la conduction à l'interface, il sera préférable de les favoriser, afin de maximiser la récupération des charges piézogénérées par les nanofils et ainsi d'accroître l'efficacité du piézogénérateur fabriqué.

## Chapitre V

# Intégration des nanofils dans un piézogénérateur

## V.1 Quel Désign pour un piézogénérateur efficace ?

De nombreuses études ont été menées ces dernières années sur l'intégration de nanofils piézoélectriques en tant que matériau actif au sein de microdispositifs piézogénérateurs. Ces études ont abouti à différents designs, où les nanofils peuvent être alignés verticalement ou horizontalement et sollicités en flexion ou en tension (cf. Chapitre I). Elles ont également révélé que le choix du désign est un paramètre primordial pour l'efficacité du piézogénérateur.

Deux types de piézogénérateurs sont considérés dans la littérature : les piézogénérateurs capacitifs, où au moins une électrode est déposée sur une couche de matériau isolant (cf. I.3.4), et les piézogénérateurs dans lesquels les énergies générées sont récoltées via un contact Schottky. C'est ce dernier type de dispositif que nous avons considéré tout au long de la thèse, nous permettant de faire un parallèle entre les mesures de piézoconversion sous pointe AFM et les mesures des dispositifs intégrant les ensembles de nanofils.

Le désign d'un piézogénérateur à base de nanofils doit tenir compte de plusieurs paramètres dont les plus importants sont : le type de sollicitation mécanique des nanostructures (déformation latérale, compression, extension...), les mécanismes de piézogénération mis en jeu dans les nanostructures, la position des contacts électriques, la transmission de la déformation du microdispositif aux nanofils... Ces paramètres sont à choisir en accord avec les propriétés intrinsèques de nos nanostructures dans le but de désigner un piézogénérateur optimisé et technologiquement réalisable.

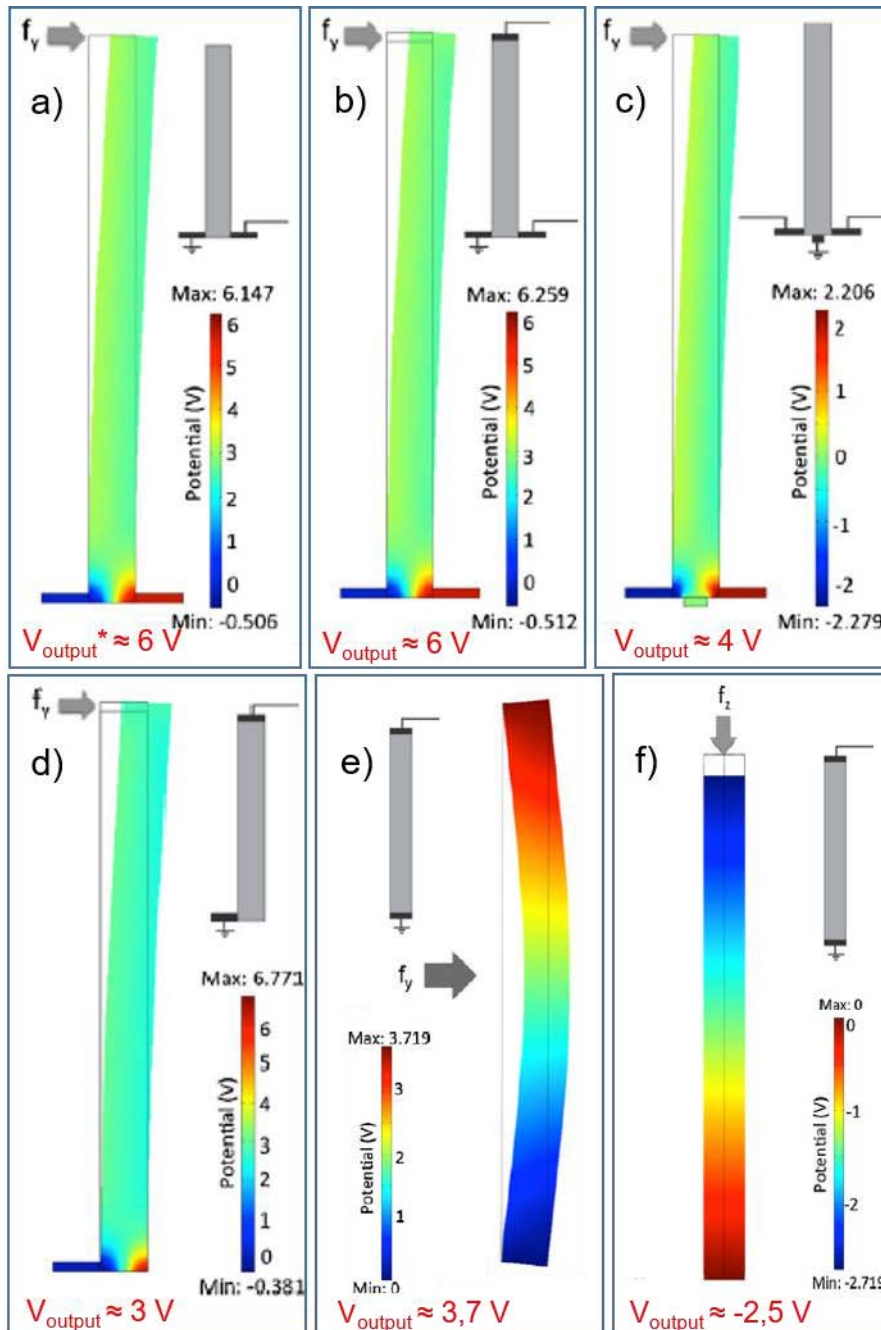
### V.1.1 Configuration du piézogénérateur

Falconi et al. [143] ont étudié, par le biais de simulations, différentes configurations de piézogénérateurs en changeant la localisation des contacts métalliques et le type de sollicitation. Ils ont considéré un nanofil de ZnO de section carré de 50 nm de côté et de 600 nm de haut. Notons que dans ces études, la polarité de la structure wurtzite du ZnO ainsi que la conductivité des nanostructures sont ignorées. Le but de Falconi et al. est de comparer l'impact des différentes configurations plutôt que de faire une étude quantitative du piézopotential établi dans les nanostructures. La force qui déforme le nanofil est de même intensité pour toutes les simulations.

Plusieurs des configurations étudiées sont présentées en figure 1. Notons que les configurations simulant un nanofil sollicité latéralement et connecté par un couple d'électrodes métalliques, une couvrant toute sa base et l'autre tout son sommet, ne sont pas présentées ici. Dans ces configurations, les simulations mettent en évidence qu'un tel couple de contacts induit une neutralisation du piézopotential aux interfaces du nanofil avec les électrodes, conduisant alors à une tension nulle entre ces dernières. Ces simulations sont cohérentes avec les observations de Wang et al., qui a démontré expérimentalement que lorsque les sommets des nanofils d'un nanogénérateur sont coiffés par une goutte d'or, aucune tension n'est mesurée [2]. Ce phénomène s'explique par une neutralisation du piézopotential par les charges du circuit extérieur au fur et à mesure de la déformation de la nanostructure.

Les simulations de Falconi et al. montrent que les configurations qui offrent le maximum de différence de potentiel entre les deux contacts métalliques ( $V_{\text{output}}$ ), entre 4 et 6 V, sont celles qui impliquent un nanofil sollicité latéralement et deux contacts métalliques, placés de part et d'autre du nanofil [Figure 1, a)-d)]. Toutefois, dans la pratique, il est technologiquement difficile de réaliser des électrodes contactant un seul bord des nanofils à la fois. Le premier prototype de piézogénérateurs à base de nanofils de ZnO, réalisé par Le groupe du professeur Wang, a tenté d'émuler le procédé du nanogénérateur (cf. I.3.4 et III.1). Dans ce prototype, la pointe AFM a été remplacée par une

électrode dentelée revêtue de platine. Cependant, les faibles puissances de sortie mesurée, typiquement de l'ordre de  $2,5 \text{ nW.cm}^{-2}$  [6], montrent la difficulté d'utiliser une telle configuration. En effet, bien que la sollicitation latérale des nanofils maximise leur piézopotential, contacter un ensemble de nanofils de dimensions nanométrique par un seul de leur bord tout en leur appliquant une déformation latérale est difficilement réalisable. Finalement, dans le dispositif décrit précédemment, seule une faible proportion des nanostructures participent à la piézogénération, ce qui induit une performance suboptimale du piézogénérateur.



\* $V_{\text{output}}$  correspond à la tension obtenue entre les électrodes

Figure 1 : Figure modifiée issue de [143]. Simulation d'un nanofil de ZnO de section carré de 50 nm de côté et 600 nm de haut, déformés par une même force avec différentes configurations d'électrode et de sollicitation mécanique : a)-d) Déformation latérale et électrodes réparties au sommet et de part et d'autre de la base du nanofil ; e) Nanofil sollicité en extension, contacté à sa base et à son sommet, f) Nanofil sollicité en compression, contacté à sa base et à son sommet.

Falconi a également simulé le cas où le nanofil de ZnO est sollicité en extension [Figure 1(e)] ou en compression [Figure 1(f)] avec des contacts métalliques qui englobent sa base et son sommet. Les simulations montrent que ces deux cas de figure présentent des tensions du même ordre de grandeur, respectivement environ 3,7 V et -2,5 V. Contrairement aux configurations précédentes, celles-ci ont l'avantage d'être plus facilement réalisables, d'un point de vue technologique, pour la fabrication de microdispositifs piézo-générateurs. Ce sont les configurations que nous avons considérées.

Au regard des résultats présentés dans les chapitres III et IV, nous avons choisi de réaliser nos piézo-générateurs en y intégrant un réseau de nanofils de GaN intrinsèquement dopé-p et de polarité azote. De telles nanostructures déformées axialement présentent un piézopotential positif ou négatif à leurs sommets si elles sont sollicitées respectivement en compression ou en extension [Figure 2].

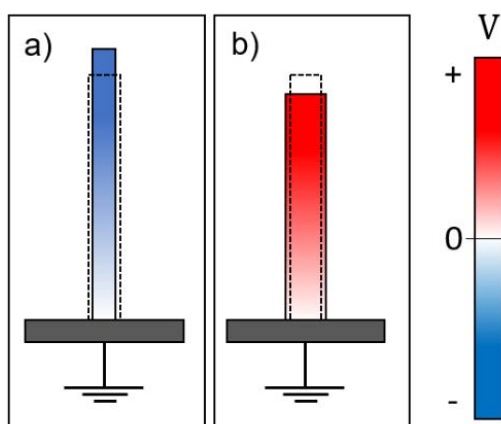


Figure 2 : Nanofil de GaN de polarité N, a) en extension, b) en compression

Comme nous l'avons décrit précédemment, la récupération de l'énergie électrique accumulée dans les nanostructures nécessite l'établissement de 2 contacts métalliques : Un contact ohmique et un contact Schottky, ce dernier nécessitant d'être polarisé en direct lors de l'établissement du piézopotential pour permettre le passage des charges électriques à son interface. Le contact à la base des nanofils, c'est-à-dire entre les nanofils, la couche tampon et le substrat, est considéré comme ohmique. Ainsi, un paramètre de la configuration de notre piézo-générateur est fixé par la croissance. Pour s'affranchir de ce contact imposé, il est nécessaire d'arracher du substrat le réseau des nanofils et de le reporter sur un autre substrat. Cette étape de « peeling » est actuellement en cours de développement. Le deuxième contact, formé au sommet des nanofils, est de type Schottky. Du fait du dopage intrinsèque de type-p des nanostructures, la diode Schottky est polarisée en direct lorsque le semi-conducteur est polarisé positivement. Ainsi, dans une configuration intégrant des nanofils de GaN verticaux dopés de type-p et caractérisés par une polarité N, seule leur mise en compression permet l'établissement d'un piézopotential positif à leur sommet, et ainsi la récupération de leur énergie électrique au travers de la diode Schottky.

### V.1.2 Sollicitation mécanique des nanofils

Afin de maximiser l'efficacité du dispositif, il est important que la contrainte de compression se fasse sur l'ensemble du réseau de nanofils. D'autre part, la qualité du contact métallique Schottky au sommet des nanofils est un paramètre important et il n'est technologiquement pas trivial de déposer des dépôts métalliques conformes de bonne qualité sur de tels objets. Pour y parvenir, nous allons encapsuler ces derniers dans une résine permettant de transmettre la contrainte, et donc présentant une bonne adhésion avec leurs facettes. Elle permet également de protéger les nanofils d'éventuelles contaminations et d'améliorer la robustesse du dispositif. De plus, cette résine doit permettre le dépôt des métaux, être gravée sélectivement et résister au HCl concentré qu'on utilise pour graver l'oxyde de Ga interfacial des nanofils. Pour répondre à ces critères, nous avons choisi d'utiliser une résine HSQ (hydrogen silsesquioxane) FOx25 de Dow Corning Co, qui peut être déposée par spin-coating. Cette résine, une fois recuite, présente une structure proche de la silice, constituée d'un réseau de chaînes H-Si-O<sub>2</sub> attachées entre elles par des liaisons covalentes [144], mais doté d'une plus grande élasticité avec un module de Young de 3,1 GPa [132 et 133]

La mise en compression du réseau de nanofil sera assurée par leur matrice de résine. Afin d'appliquer une contrainte homogène à l'ensemble du réseau, la compression des nanofils est induite par la flexion du dispositif. Lorsque le dispositif est déformé en flexion, comme présenté en figure 3, la couche de résine HSQ en tension s'allonge, et par conservation du volume, elle s'amincit et induit alors la compression des nanofils. Les contacts Schottky sont déposés sur le sommet des nanofils, qui dépassent de la résine gravée sélectivement, sous la forme d'un réseau de motifs ronds de 2 mm de largeur. Le métal qui forme ce contact Schottky est du Pt, qui a présenté des performances intéressantes à l'échelle du nanogénérateur.

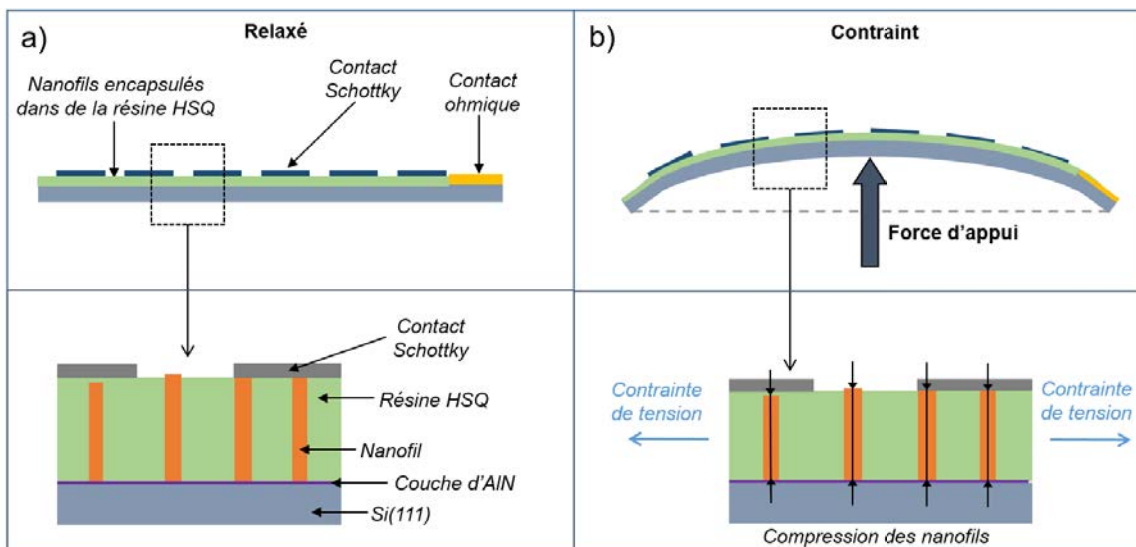


Figure 3 : Design du piézogénérateur, a) au repos, b) sous contrainte.



## V.2 Fabrication

Décrivons maintenant la procédure de fabrication du microdispositif. Les principales étapes sont présentées dans la figure 4. Elles sont ensuite détaillées individuellement.

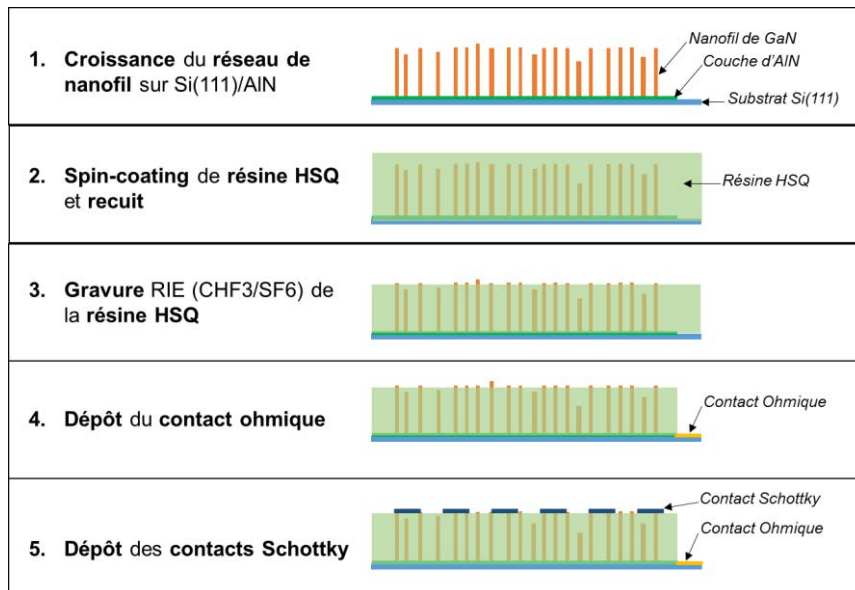


Figure 4 : Étapes de fabrication du piézogénérateur.

### V.2.1 Croissance de réseaux de nanofils

La première étape est la croissance d'un réseau de nanofils de GaN dopé-p et de polarité N, par EJM assisté par plasma. Comme nous le verrons plus loin, la densité des nanofils s'est révélée être un paramètre crucial pour l'étape de spin-coating de la résine. Pour mener à bien cette étape, il convient d'utiliser un réseau de nanofils dont la densité est inférieure à  $9 \times 10^9$  nanofils.cm<sup>-2</sup>. Nous avons donc ajusté nos conditions de croissances (température et rapport de flux) pour satisfaire ce critère. Les nanofils de GaN intégrés dans le dispositif piézogénérateur sont illustrés sur la figure 5. Les nanostructures présentent une section hexagonale dont les facettes sont formées par des plans {10-10}. Elles sont verticalement alignées, comme démontré par la figure de pôle acquise par diffraction de rayons X [Figure 5, c)] où l'intensité de diffraction maximale pour  $\alpha = 62^\circ$  établit que la direction de croissance des nanofils est normale à la surface du substrat. Les nanofils sont caractérisés par une hauteur de  $1100 \pm 120$  nm, mesurée par AFM en mode « tapping », un diamètre de  $45 \pm 20$  nm et une densité de  $3 \times 10^9$  nanofils.cm<sup>-2</sup>, déterminés à partir d'images de MEB du réseau de nanofils. La polarité N des nanofils a été confirmée par la gravure anisotrope de leur sommet par une solution diluée de KOH [Figure 5, d)]. Notons que, comme décrit dans la partie III.3, ces conditions de croissance conduisent à la nucléation d'une partie des nanofils sur les piédestaux d'AlN, or ces derniers présenteraient un comportement de type isolant. Dans ces conditions, seule une partie des nanofils seraient conducteurs et pourraient participer à la piézogénération. Il s'agit d'un point crucial à optimiser, qui pourrait être résolu par le transfert du réseau de nanofil vers un autre substrat ou par l'optimisation de la morphologie de la couche d'AlN.

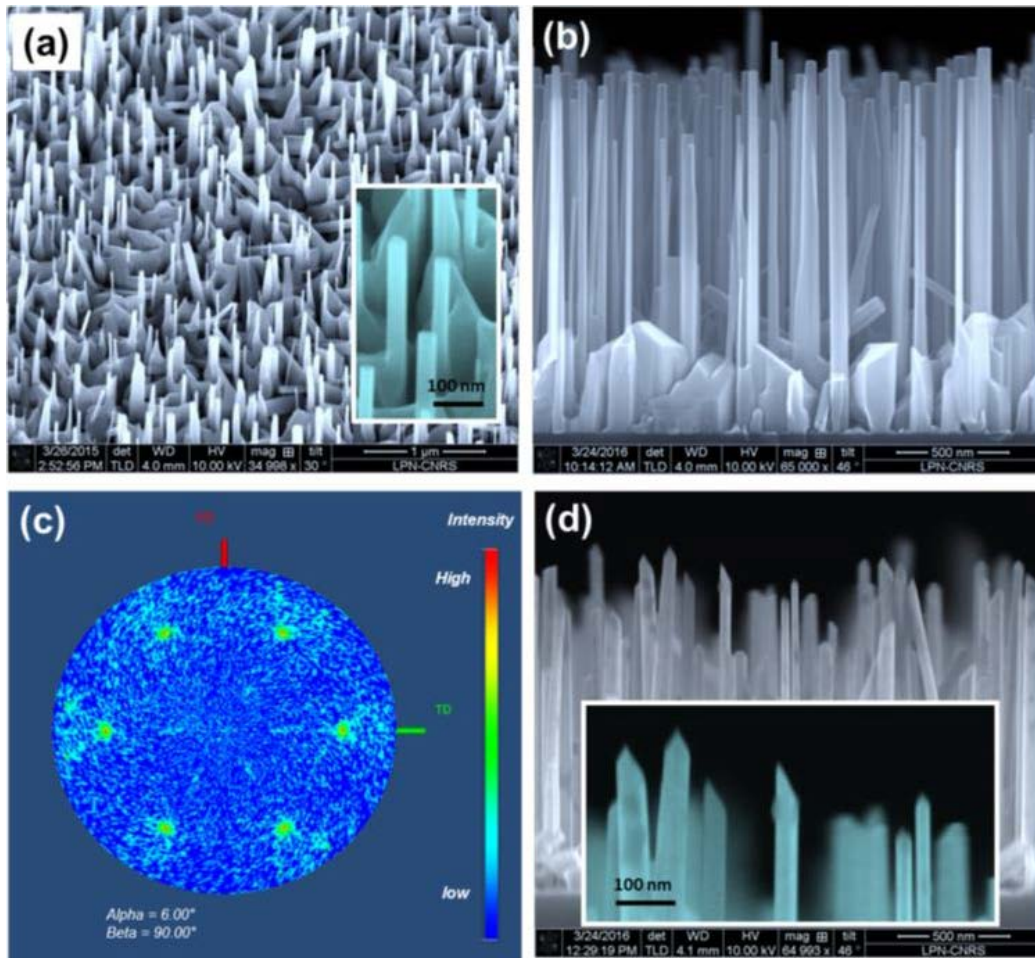


Figure 5 : Réseau de nanofils de GaN auto-assemblés de type-p et de polarité N. a) Image de MEB du réseau, avec un angle de 30°, b) Image de MEB du réseau en coupe, c) Figure de pôle du réseau acquise en utilisant la diffraction de Bragg des plans (10-11) du GaN, inclinés de 62° par rapport à sa direction [0001], d) Image de MEB du réseau gravé par une solution diluée de KOH.

Un morceau d'échantillon d'environ 20x8 mm est prélevé sur le quart de wafer par clivage [Figure 6]. Lors de la croissance, le quart de wafer est déposé en appui sur le support molybdoc. Ainsi les bords du wafer sont préservés de toute croissance et en conservant une partie de ces bords lors du clivage, nous pouvons déposer notre contact ohmique directement sur la face avant du microdispositif.

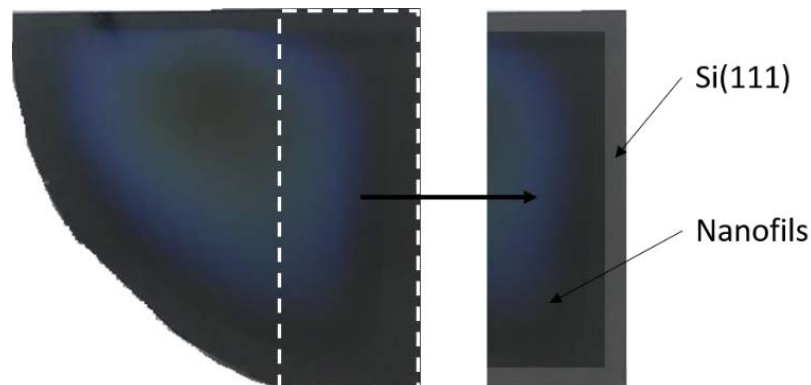


Figure 6 : clivage du quart de 2 pouces pour la fabrication du piézo-générateur.

### V.2.2 Encapsulation des nanofils

La résine utilisée pour encapsuler les nanofils de GaN est une résine de silsesquioxane d'hydrogène, dite HSQ, fabriquée par Dow Corning [Figure 7]. Elle est constituée d'oligomères en forme de cage [Figure 7, a)] de formule générale  $(\text{HSiO}_{1,5})_n$ , solvatés dans du methyl isobutyl ketone. Avant recuit, cette résine a la consistance d'un gel, qu'il est possible de déposer par spin-coating. Pour un recuit au-delà de 300°C, les réactions de condensation et de polymérisation entre les oligomères entraînent sa transformation en une structure proche de celle du verre. Le polymère inorganique résultant de ces réactions a un squelette de siloxane (-Si-O-Si) similaire à celui de la silice, mais avec une large proportion de liaison Si-R (>25%) qui ne permettent pas de se lier avec d'autres chaînes. Ces liaisons Si-R génèrent une nanoporosité dans la résine, qui la rend plus élastique que la silice [146].

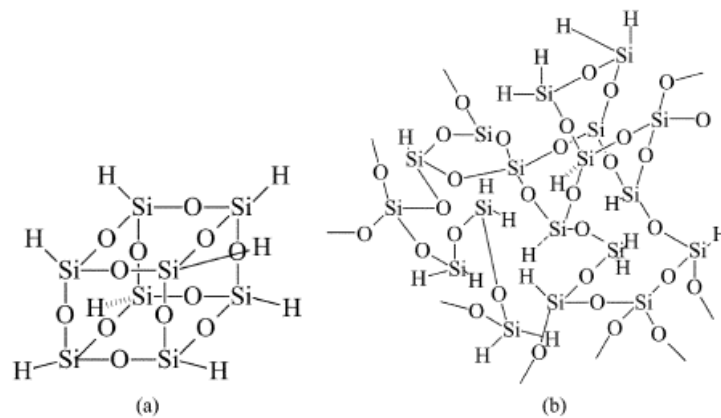


Figure 7 : Résine HSQ, a) Oligomère en forme de cage, b) Polymère de HSQ. Figure extraite de [144]

Les couches recuites sur substrat de silicium présentent toujours une contrainte de tension importante, due à leurs coefficients d'expansion thermique supérieurs à celui du silicium. Les propriétés de cette résine, c'est-à-dire la densité de la couche [145], son module de Young, sa dureté et sa contrainte de tension, dépendent de son degré de polymérisation qui est fonction de sa température et du temps de recuit. Entre 350 et 460°C, la déformation de la couche, par les différentes contraintes qu'elle subit, diminue lorsque la température de recuit augmente, bien que la contrainte dans la couche liée à la polymérisation s'intensifie. Le module de Young du polymère augmente de 2 GPa à 7 GPa entre 350 et 460°C et pourrait s'approcher de celui de la silice (72 GPa) en cas de polymérisation complète [146]. À partir d'un recuit d'une heure à 520°C, le film présente une structure proche de celle de la silice. D'ailleurs, le coefficient d'expansion thermique du polymère décroît drastiquement lorsque la température de recuit augmente, jusqu'à atteindre une faible valeur négative typique des couches de  $\text{SiO}_2$  déposées sur Si.

Pour encapsuler nos nanofils, nous avons utilisé de la Fox25. Cette résine est la plus concentrée en oligomère de toutes les HSQ et est dédiée à déposer des couches épaisses, entre 580 et 810 nm d'épaisseur pour une surface bidimensionnelle plane sur substrat de silicium. Elle est directement spin-coatée sur l'échantillon prélevé de la croissance de nanofils.

Cette étape d'encapsulation des nanofils dans la Fox s'est avérée délicate à cause des phénomènes de capillarité subits par les nanostructures lorsqu'elles sont mises en contact avec une résine liquide et qu'elles présentent une forte densité ( $> 9 \times 10^9$  NFs/cm<sup>2</sup>). En effet, le faible espacement entre les nanofils d'un réseau dense (de l'ordre de  $10^{10}$  NFs/cm<sup>2</sup>) [Figure 8, a)] favorise les forces capillaires induites par les résines déposées. Ces forces capillaires tendent à favoriser la mise en « fagot » des nanofils comme nous pouvons aisément le voir sur les figures 8, b) et c). Même si la résine est retirée, les nanostructures demeurent en contact. La présence d'une couche d'eau à la surface des nanofils induit des forces capillaires d'adhésion, comme décrit dans le chapitre II avec le

modèle de l'AFM. Ces forces d'adhésion, couplées aux interactions de Van Der Waal de proximité, sont suffisantes pour compenser l'énergie mécanique stockée dans les nanofils déformés et ces derniers restent regroupés en paquet.

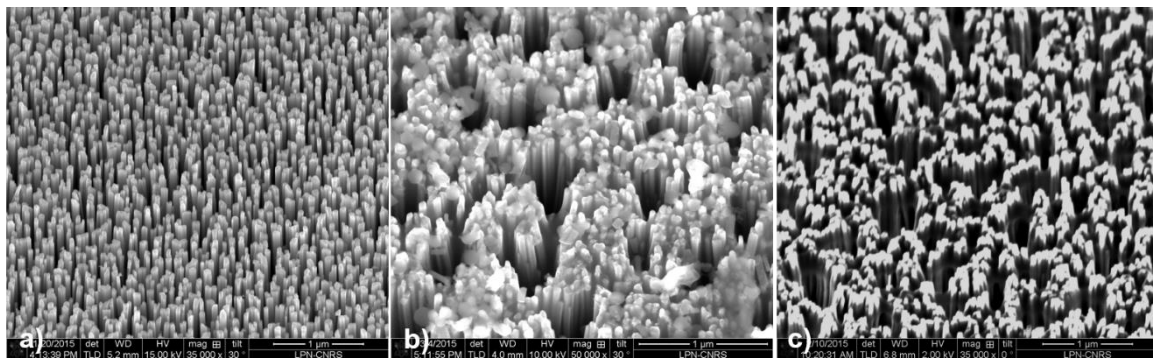


Figure 8 : Réseau dense de nanofils ( $1,2 \times 10^{10}$  NFs/cm<sup>2</sup> d'une hauteur moyenne de  $1120 \pm 120$  nm, a) après croissance, b) encapsulé dans de la résine HSQ, c) encapsulé dans du PMMA

Pour contrecarrer ces effets, différentes résines ont été essayées pour encapsuler les nanofils denses, telles qu'une résine HSQ de concentration différente en oligomères (FOx15), du Benzocyclobutène (BCB) et différentes résines de Polyméthacrylate de méthyle (PPMA) aux concentrations diverses. Les effets capillaires ont été observés dans toutes les situations, quels que soient les paramètres de spin-coating [Figure 8, b)]. Nous avons également tenté d'exposer la surface des nanofils par différents plasmas d'O<sub>2</sub> avant le dépôt de résine FOx25, mais sans succès.

La solution que nous avons adoptée pour éviter de favoriser les forces capillaires lors du dépôt de la résine consiste à utiliser un réseau de nanofils de densité réduite, en jouant sur les conditions de croissance. Dans ces conditions, les nanofils sont bien encapsulés dans la résine Fox 25 [Figure 9, b)]. Ils demeurent verticaux et bien isolés les uns des autres.

Il faut noter toutefois que l'étape d'encapsulation de nanofils très dense reste un point à améliorer. En effet, la densité de puissance délivrée par un piézogénérateur dépendant du volume de matériau piézoélectrique sollicité, il serait idéal de pouvoir y incorporer un réseau très dense de nanofils.

Les nanofils de GaN [Figure 9, a)] sont donc encapsulés dans une couche de résine Fox25 d'une épaisseur légèrement supérieure à la hauteur des nanofils [Figure 9, b)]. Cette couche est ensuite gravée sélectivement par un plasma de CHF<sub>3</sub> et de SF<sub>6</sub> dans un bâti de gravure ionique réactive afin de dégager le sommet des nanofils. Les conditions de gravure ont été adaptées afin de contrôler la hauteur des nanofils dépassant de la résine [Figure 9,c)].

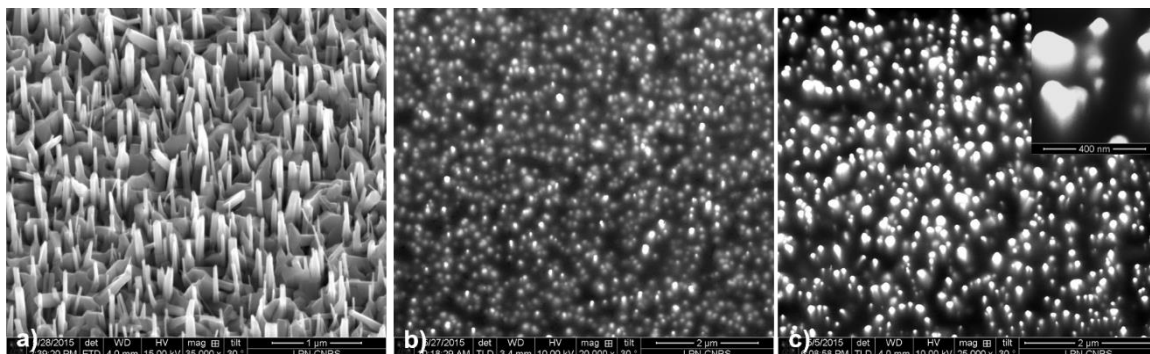


Figure 9 : Images de MEB d'un réseau de nanofils peu dense, a) après croissance, b) après dépôt et recuit de la résine HSQ, c) après gravure de la résine HSQ.

La résine HSQ a été choisie pour encapsuler les nanofils, car elle présente une forte adhérence avec les nanofils. Les images MEB montrent que les nanofils semblent bien solidaires du polymère, leurs bords étant en contact avec la matrice de polymère [Figure 9, c)]. Toutefois, pour nous en assurer, nous avons effectué des mesures de photoluminescence sur des échantillons de nanofils encapsulés par de la résine HSQ et recuite à différente température. Si le polymère est chimiquement lié au nanofils, la contrainte de tension biaxiale accumulée dans la couche devrait être transmise aux nanostructures. D'après le modèle de Robins et al. [147] basés sur les travaux de B. Gil [148] et Yamaguchi [149], les nanostructures soumises à une contrainte équibiaxiale ( $\rho_{xx} = \rho_{yy}$ ) dans leur plan voient l'énergie de leur exciton  $D^0X_A$  se déplacer vers les hautes énergies. Ce blue-shift, qui est aisément mesurable par photoluminescence, est relié à la contrainte biaxiale et à la déformation subie par les nanostructures par la relation suivante [147]:

$$\Delta E_A = \alpha \times \sigma_{xx} = \beta \times \varepsilon_c \quad (1)$$

Nous en déduisons alors :

$$\sigma_{xx} = \frac{\Delta E_A}{\alpha} \quad \text{et} \quad \varepsilon_c = \frac{\Delta E_A}{\beta} \quad (2)$$

Où  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  est la contrainte biaxiale dans le plan  $c$  du GaN,  $\Delta E_A$  est la différence entre l'énergie de l'exciton du GaN contraint et celle du GaN non contraint (GaN de référence), et  $\alpha = -0.0218$  (eV/GPa) et  $\beta = 15,8$  eV sont des constantes caractéristiques du GaN.

Les nanofils de GaN étudiés sont peu denses et présentent les mêmes caractéristiques que ceux utilisés pour réaliser les dispositifs piézo-générateurs. Ils ont été encapsulés dans la résine HSQ (Fox25) qui a été recuite pendant 60 min à différentes températures : 300°C, 400°C, 500°C et 600°C. La résine a été ensuite gravée pour dénuder les sommets des nanofils et ainsi nous mettre dans les mêmes conditions que les microdispositifs. Notons que un morceau de l'échantillon a été conservé sans résine HSQ pour déterminer l'énergie de l'exciton  $D^0X_A$  du GaN non contraint et ainsi servir de référence.

Les mesures de photoluminescence sont réalisées à température ambiante, avec un laser d'une longueur d'onde de 325 nm, d'une puissance de 1 mW et un temps d'intégration de 100 ms. Pour chaque échantillon, 5 mesures de photoluminescence entre 330 et 420 nm ont été réalisées. La figure 10 résume les résultats obtenus. Chaque spectre montre un unique pic large. Celui des nanofils de GaN non encapsulés est centré autour de 3,41 eV. Nous pouvons associer ce pic au gap du matériau qui correspond à la convolution de l'émission de plusieurs excitons, et en particulier à l'émission due à la recombinaison d'un exciton avec un porteur neutre  $D^0X_A$ . Nous notons ici une décroissance de l'intensité de photoluminescence avec la température de recuit. Ce comportement peut être expliqué par la dépendance des propriétés optiques de la résine avec son degré de polymérisation, qui augmente avec la température de recuit [144].

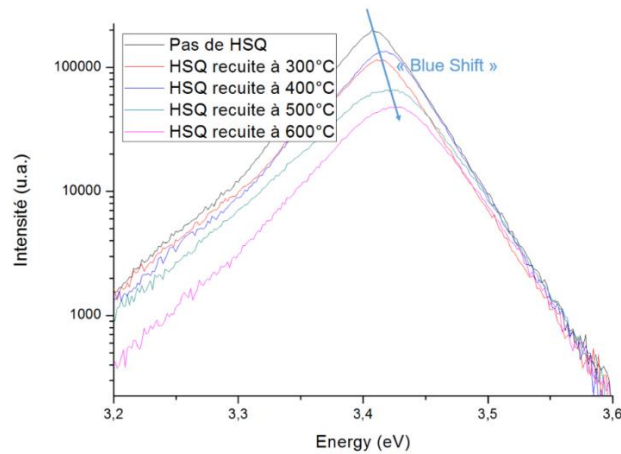


Figure 10 : Spectres de photoluminescence acquis à 300 K sur des échantillons de nanofils, encapsulés par de la résine HSQ recuite à différentes températures, avec un laser d'une puissance de 1 mW et d'une longueur d'onde de 325 nm.

Un blue-shift du pic large pic est observé lorsque la température de recuit de la résine augmente [Figure 10]. Ce décalage vers les hautes énergies indique que les nanofils subissent une contrainte biaxiale de plus en plus forte et est donc en faveur d'une bonne solidarité des nanofils avec le polymère. Les pics ont été « fittés » avec des pseudofonctions de Voigt pour déterminer leur énergie. Les valeurs présentées dans la figure 11 a) correspondent aux valeurs moyennes des 5 mesures effectuées par échantillon. Les barres d'erreur associées correspondent à l'incertitude composée de la mesure.

D'après la littérature, à 0 K pour du GaN de structure wurtzite non contraint, l'énergie de l'exciton  $D^0X_A$  est de 3,484 eV [150]. La dépendance de l'énergie des excitons à la température est décrite par l'équation de Varshni [151] :

$$E_{ex}(T) = E_{ex}(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3)$$

Où  $E_{ex}$  correspond à l'énergie de l'exciton (eV),  $T$  à la température (K) à laquelle est réalisée la mesure, et  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes associées aux GaN wurtzite avec  $\alpha = 9,09 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 830$  K.

Ainsi, d'après la relation (3), l'énergie de l'exciton  $D^0X_A$  à 300K est théoriquement de :

$$E_{D^0X_A}(T) = 3,484 - \frac{9,09 \times 10^{-4} \times 300^2}{830 + 300} = 3,41 \text{ eV} \quad (4)$$

Pour l'échantillon de nanofils non contraint, c'est-à-dire sans résine HSQ, la valeur moyenne du pic est estimée à  $4,407 \pm 0,002$  eV, ce qui est proche de sa valeur théorique. Cette valeur expérimentale a été utilisée pour déterminer le blue-shift de l'exciton ( $\Delta E = E_{D^0X_A}^{contraint} - E_{D^0X_A}^{non-contraint}$ ) en fonction de la température de recuit de la résine HSQ [Figure 11, a)].

La contrainte équibiaxiale subie par les nanofils dans le plan C du GaN peut être calculée en utilisant les relations (2), [Figure 11, b)]. Cette contrainte augmente avec la température de recuit de la résine. Elle atteint même une valeur maximale d'environ 0,6 GPa lorsque la résine HSQ est recuite à 600°C, c'est-à-dire lorsqu'elle présente une structure semblable à de la silice. La déformation relative des nanofils atteint un maximum de presque 0,1%, ce qui correspond à une compression dans l'axe C des nanofils de moins d'un nanomètre.

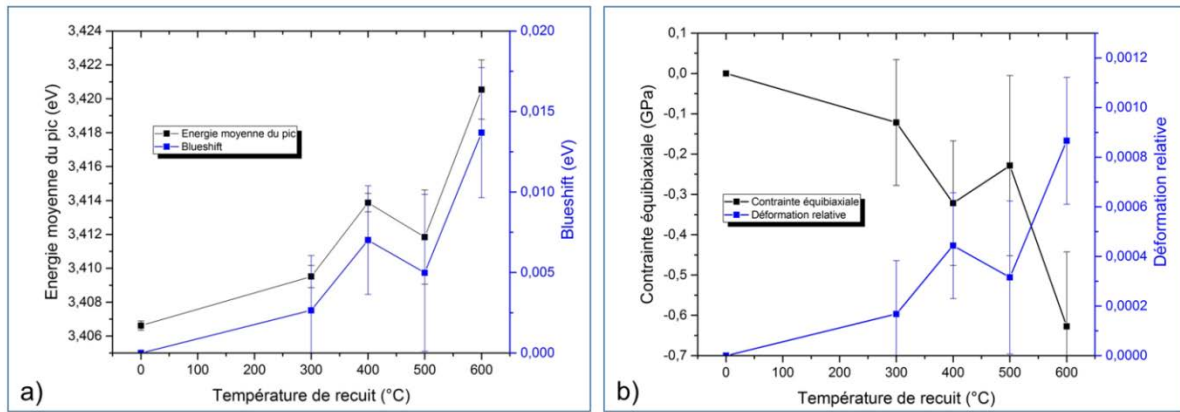


Figure 11 : a) Énergie moyenne des pics de photoluminescence et du blue-shift de ces pics en fonction de la température de recuit de la résine. b) Contrainte équibiaxiale et déformation relatives subies par les nanofils en fonction de la température de recuit de la résine.

Ces résultats témoignent de la très bonne adhérence entre les nanofils et le polymère les encapsulant. Les liaisons pourraient être de type covalentes ( $R_{\text{polymère-Si-O-Ga-R}_{\text{nanofil}}}$ ), toutefois ce point n'a jusqu'à présent pas été vérifié. De plus, la précontrainte des nanofils par le polymère pourrait promouvoir la piézogénération en participant à l'établissement d'un piézopotential positif au sommet des nanostructures. Ce piézopotential positif abaisserait la tension seuil de la diode Schottky qui contacte le sommet des nanostructures et permettrait le passage des charges pour une sollicitation mécanique du microdispositif moins intense.

Pour la réalisation du microdispositif piézogénérateur, nous avons décidé de recuire la résine HSQ à 400°C. Nous conservons ainsi son élasticité et évitons la présence de fissure dans la couche qui tendrait à fragiliser le dispositif lorsque celui-ci est soumis aux cycles de sollicitations mécaniques.

### V.2.3 Dépôt des contacts métalliques

Selon le désign des piézogénérateurs que nous avons choisi, il existe deux contacts métalliques. Un contact Ohmique formé à la base des nanofils et un contact Schottky au sommet des nanofils, au travers duquel sont collectées les énergies piézogénérées par les nanofils.

Dépôt du contact ohmique :

Nous avons retiré la résine HSQ sur le bord de l'échantillon avec de l'acide fluorhydrique pour y déposer un bicouche Ti(10nm)/Au(100nm), directement sur le silicium du bord de l'échantillon. Ce film métallique forme un contact ohmique avec le silicium dopé-n. Pour vérifier ce point, nous avons déposé deux de ces contacts de part et d'autre d'un substrat de silicium et réalisé une caractéristique I-V de ces deux contacts [Figure 12]. Ils présentent bien un comportement de contact ohmique.

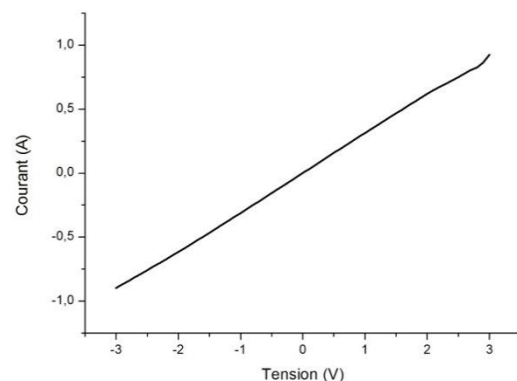


Figure 12 : Caractéristique I-V des contacts ohmiques sur Si

### Dépôt du contact Schottky :

Nous avons choisi d'utiliser une électrode en platine pour former le contact Schottky au sommet des nanofils de GaN [Figure 13]. Le choix du platine a été fait en tenant compte des résultats du chapitre IV. En effet, pour des nanocontacts Schottky à base de platine, la récupération des énergies piézo-générées était la plus favorable.

Pour promouvoir l'adhésion du métal sur le polymère inorganique et les nanofils, préalablement au dépôt du platine, nous avons déposé une fine couche de chrome d'une épaisseur de 5 nm. Les deux dépôts ont été faits consécutivement.

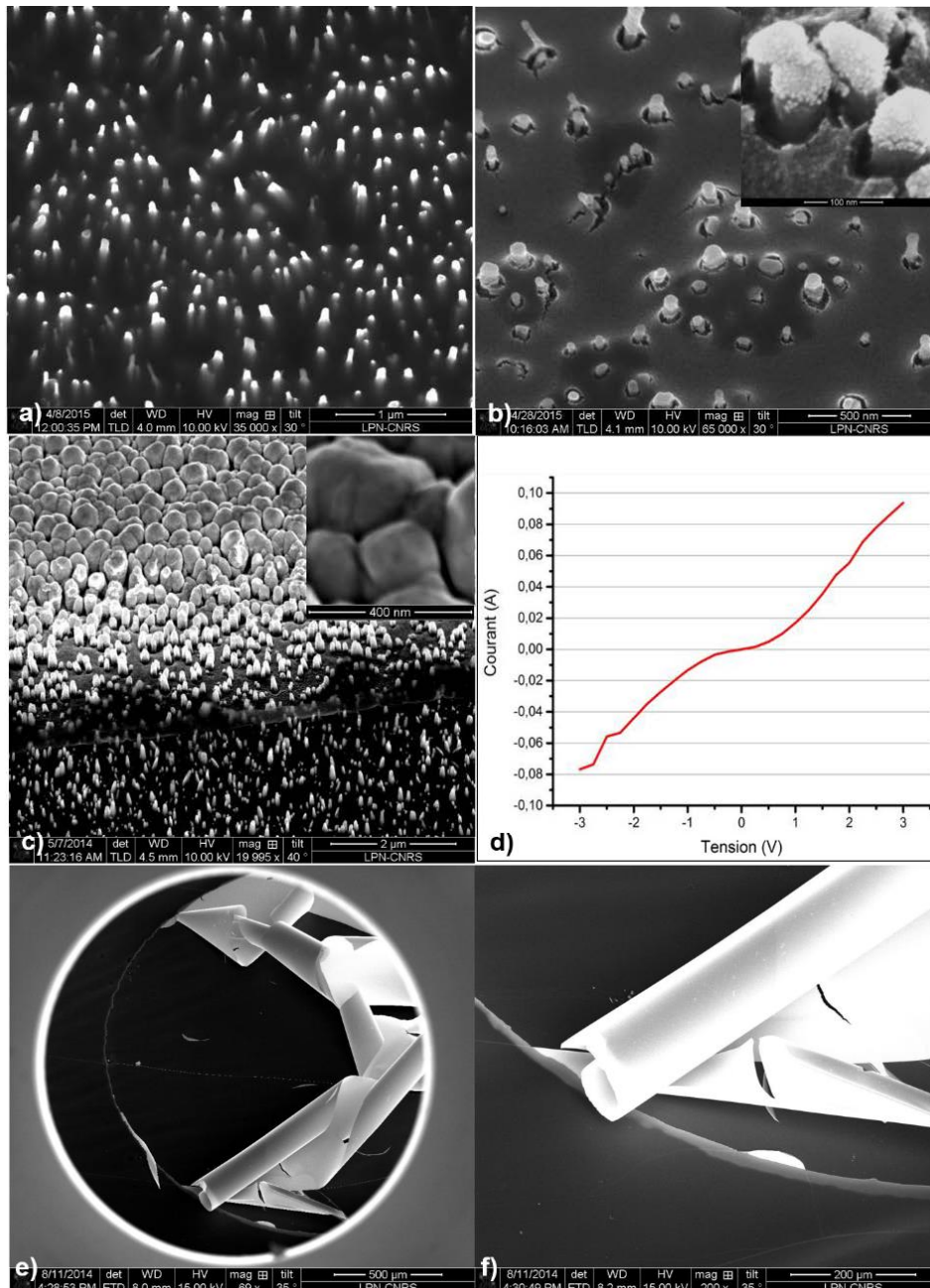


Figure 13 : Images de MEB ; a) Nanofils de GaN encapsulé dans de la FOx25 recuite et gravée. Les nanofils dépassent de la surface d'une hauteur allant jusqu'à 300 nm. b) et c) Dépôts de Cr(5nm)/Pt(200nm) sur des sommets de nanofils dont la hauteur dépasse 150 nm. e) et f) Décollement d'un dépôt métallique d'épaisseur supérieure à 200 nm. d) Courbe I-V typique d'un contact métallique présentant la morphologie présentée en b) et c), acquise entre le contact ohmique du microdispositif et un de ses contacts Schottky

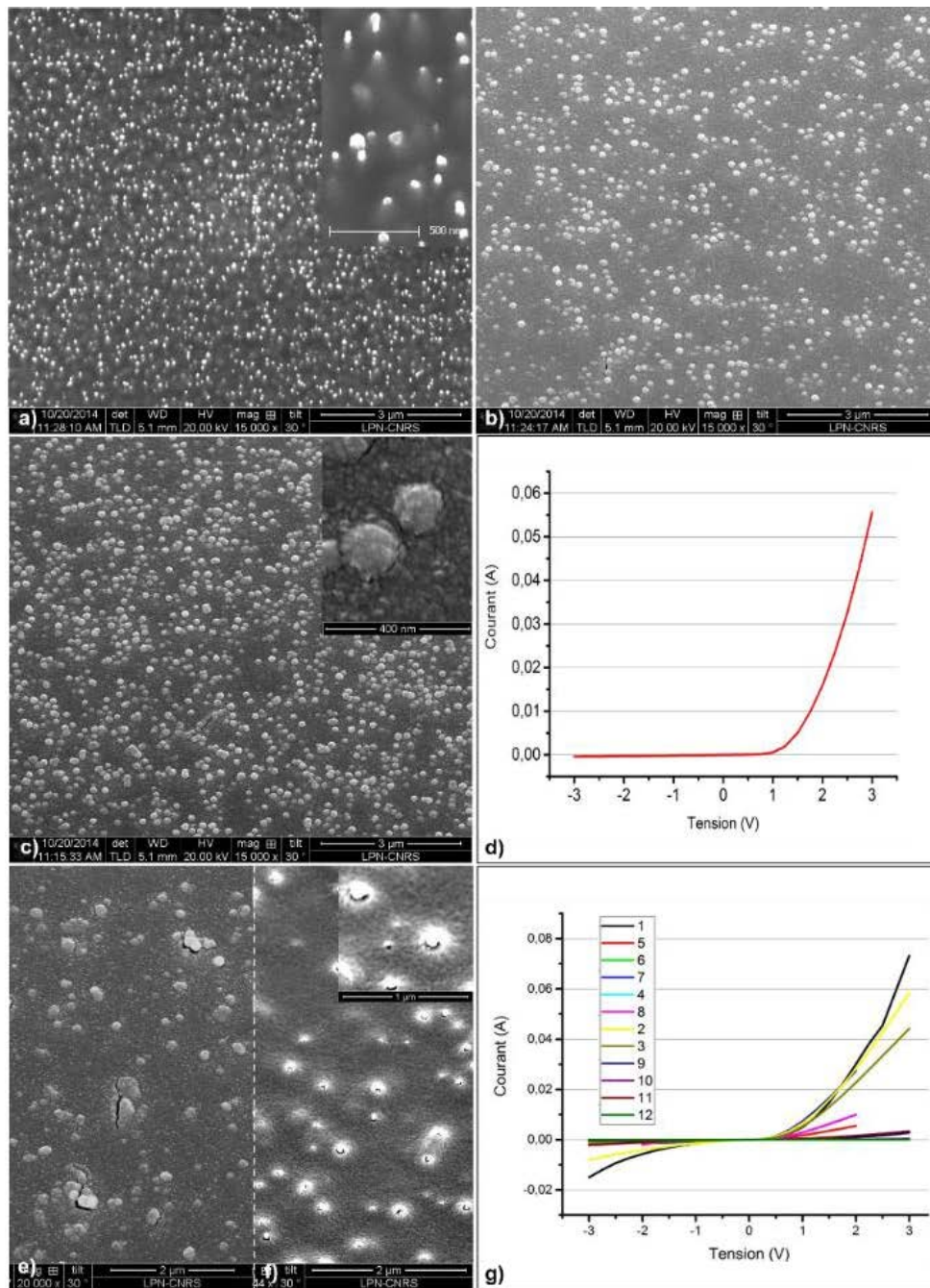


Le dépôt des contacts métalliques Schottky au sommet des nanofils n'est pas trivial technologiquement. En effet, la plupart des techniques de dépôt métalliques (PVD, CVD) sont adaptées pour le dépôt de couches minces et conformes sur des surfaces lisses et planes. Or, ce n'est pas le cas de nos échantillons. En effet, nos échantillons sont des nanofils de GaN encapsulés dans une résine. Celle-ci a été gravée de façon à laisser libre le sommet des nanofils. Toutefois, ces derniers ayant été épitaxiés selon la méthode auto-assemblée, ils présentent donc une dispersion de hauteur dont il faut tenir compte lors du dépôt de l'électrode supérieure.

Nous observons que la qualité et la conformité du dépôt métallique sont dépendantes de la hauteur de nanofils dépassant de la résine. Si les nanostructures dépassent de plus d'une centaine de nm du polymère [Figure 13, a)], la couche métallique n'est pas continue. Le métal forme des grappes au sommet des nanofils et n'est pas en contact avec le reste de la couche déposée sur le polymère [Figure 13, b) et c)]. Dans ces conditions, de nombreux nanofils sont isolés électriquement et ne participent pas à la piézogénération. De plus, le contact électrique à un comportement proche d'un contact ohmique [Figure 13, d)] qui n'est pas favorable aux mécanismes de piézogénération [2]. Enfin, le dépôt de Pt étant caractérisé par une contrainte en tension lorsqu'il est déposé, il n'est pas envisageable d'épaissir la couche de Platine au-delà de 200 nm pour contacter tous les nanofils, car une telle épaisseur induit le décollement du film et donc la détérioration du contact [Figure 13, e) et f)].

Compte tenu de ces contraintes technologiques, le dépôt métallique Cr(5nm)/Pt(200nm) est réalisé au sommet de nanofils dépassant de la résine d'une hauteur inférieure à 100 nm [Figure 14, a)]. Ce dépôt est réalisé par PVD (Physical Vapor Deposition) à faible vitesse de dépôt, avec un angle de 30° et la mise en rotation de l'échantillon. Ces contacts métalliques sont déposés à travers un « shadow-mask » constitué en un réseau de motifs circulaires de 2 mm de diamètre. Dans ces conditions, le dépôt métallique est relativement uniforme avec des reliefs au niveau du sommet des nanofils [Figure 14, b) et c)]. La courbe I-V de ce contact, réalisée entre le contact ohmique et un contact Schottky du microdispositif est présentée en Figure 14 d) et démontre le caractère redresseur du contact Schottky formé entre les nanofils de GaN et la couche métallique Cr/Pt.

Notons que, du fait de la dispersion de hauteur des nanofils autoassemblés, seuls les nanofils les plus longs dépassent de la résine et sont contactés par le métal. Seule cette proportion de nanofils va donc participer à la piézogénération du système. Notons également qu'il existe également une dispersion de hauteur liée à la position des nanofils sur le substrat, due au gradient de température entre son centre et ses bords. Ainsi, à l'échelle du microdispositif, en raison de cette double origine de dispersion en hauteur des nanofils, il est possible d'observer à l'échelle d'un même échantillon [Figure 14 e), f), g)] des dépôts métalliques conformes conduisant à un bon contact Schottky et dégradés, conduisant alors à un contact Schottky de mauvaise qualité. Afin de remédier à ces effets technologiques, la croissance localisée des nanofils en utilisant un masque déposé sur le substrat préalablement à la croissance est une solution. En permettant une croissance sélective et donc un contrôle de la morphologie des nanofils du réseau, nous pourrions réduire drastiquement la dispersion de hauteur des nanostructures et ainsi augmenter le nombre de nanofils participant à la piézogénération et donc d'augmenter l'efficacité du piézogénérateur. De plus, le contrôle de la morphologie du réseau permettrait également d'obtenir la densité optimale de nanofils, c'est-à-dire la densité maximale de nanofils qui permettent une encapsulation des nanostructures par la résine HSQ.



**Figure 14 : Images de MEB ; a) Nanofils de GaN encapsulé dans de la FOx25 recuite et gravée. Les nanofils dépassent de la surface d'une hauteur allant jusqu'à une centaine de nm. b) et c) Dépôts de Cr(5nm)/Pt(200nm) sur des sommets de nanofils dont la hauteur est inférieure à une centaine de nm. e) et f) présentent respectivement un dépôt métallique conforme et un dépôt métallique-non conforme sur un même microdispositif**  
**Courbe I-Vs acquise entre le contact ohmique du microdispositif et un de ses contacts Schottky. d) Courbe typique d'un contact métallique présentant la morphologie présentée en b), c) et e). g) Courbes acquises sur les différents contacts Schottky d'un même échantillon**

### V.2.4 Design final du piézogénérateur

Le piézogénérateur intégrant des nanofils verticaux de GaN est présenté en Figure 15. Il mesure environ 20 mm de long pour 8 mm de largeur. Les pastilles métalliques ont un diamètre de 2 mm, l'épaisseur de la couche active, c'est-à-dire les nanofils encapsulés, est de 1  $\mu\text{m}$ , et le substrat est d'une épaisseur de l'ordre de 350  $\mu\text{m}$ .

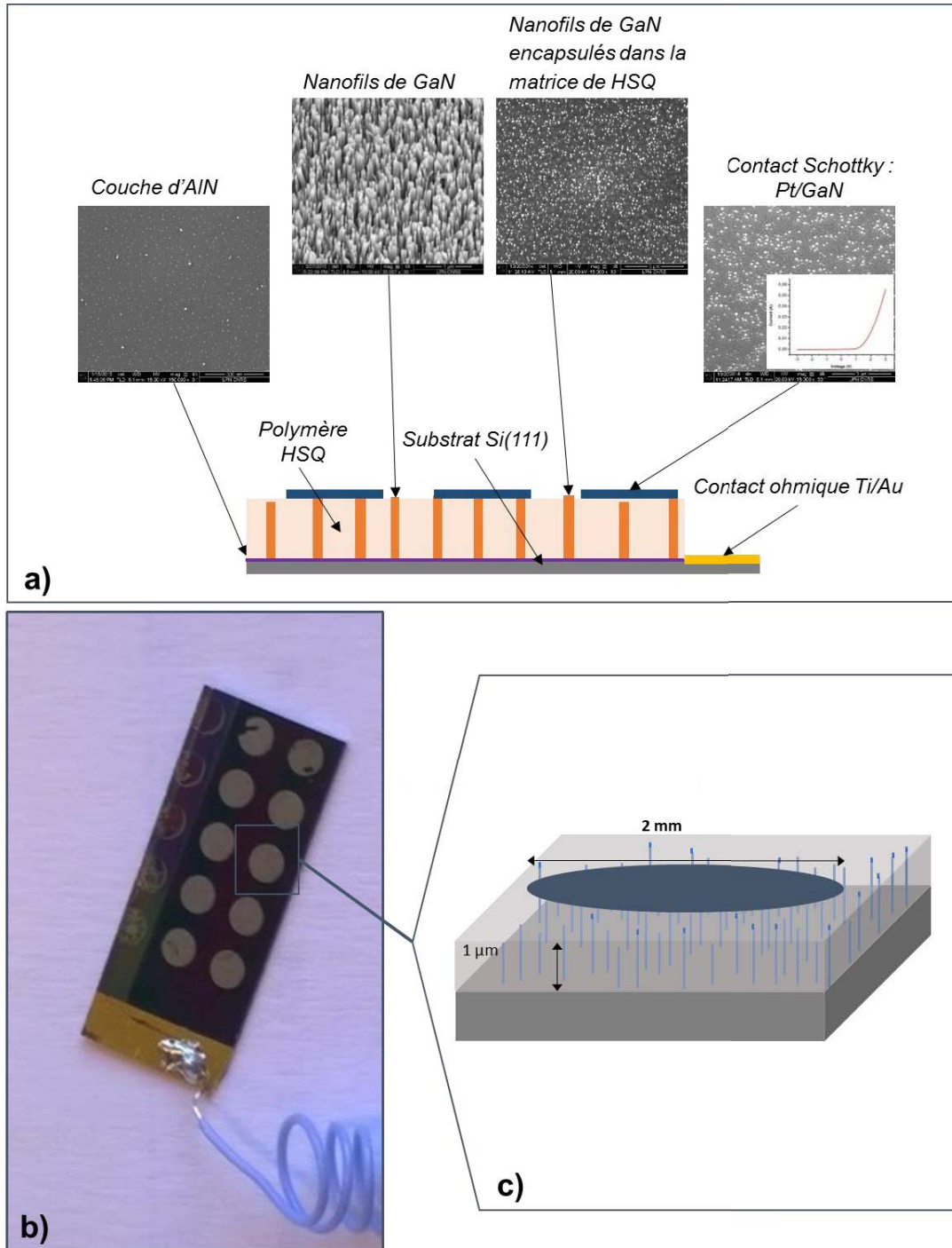


Figure 15 : a) Schéma du dispositif avec des images MEB des différentes parties, b) Photographie du piézogénérateur, c) Schéma de la cross-section du piézogénérateur

### V.3 Tests et performances du piézogénérateur

Les performances du piézogénérateur, dont le processus de fabrication a été décrit précédemment, ont été testées sur un banc de flexion illustré par la figure 16. Ce banc comprend un dispositif optique permettant de mesurer le déplacement du centre de l'échantillon, un actuateur se terminant par un cylindre qui appuie sur le centre de la face arrière du piézogénérateur et assure sa déformation, un oscilloscope qui permet le contrôle de l'actuateur et la mesure des différents signaux, et enfin le porte-échantillon. Ce dernier est constitué de deux cylindres qui bloquent les deux extrémités du microdispositif. Ainsi lorsque le piézogénérateur est soumis à l'action de l'actuateur en son centre, il est déformé. L'un des cylindres du porte-échantillon est connecté électriquement avec le contact ohmique du microdispositif lui-même relié électriquement à la masse de l'oscilloscope.

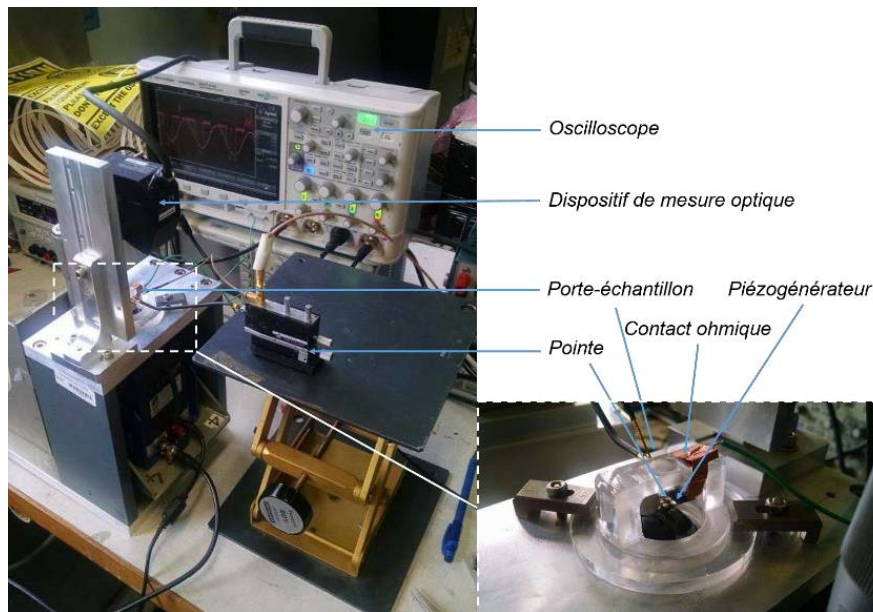


Figure 16 : Banc de mesure développé pour notre piézogénérateur.

Le positionnement des trois rouleaux (cylindres et actuateur) assure une déformation homogène du piézogénérateur, comme nous pouvons le voir sur le schéma de la figure 17. Le mouvement vertical de l'actuateur est contrôlé par l'oscilloscope, tant au niveau de sa fréquence que de son accélération [Figure 17]. L'oscilloscope transmet une tension sinusoïdale à l'actuateur. La mesure de la déformation de l'échantillon est quant à elle assurée par un capteur laser qui enregistre la position du centre du microdispositif. Enfin, pour la mesure de l'énergie générée, une pointe en tungstène est mise en appui sur un des contacts Schottky du microdispositif et est reliée à l'une des entrées de l'oscilloscope.

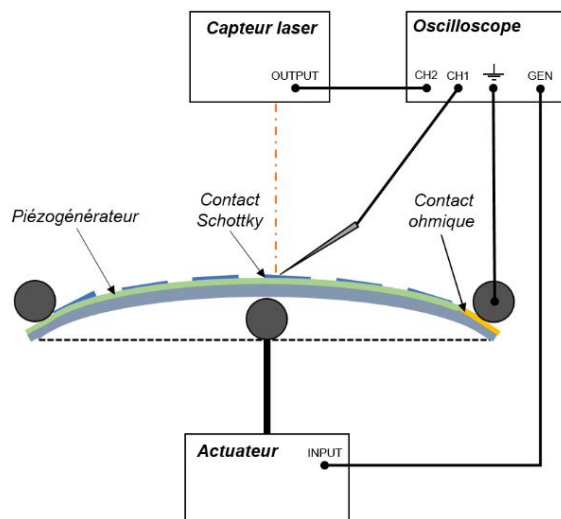


Figure 17 : Schéma représentant le piézogénérateur en flexion sur le banc de mesure.

La figure 18 présente la tension générée par le piézogénérateur à base de nanofils de GaN, synchronisée avec la force appliquée par l'actuateur (calculée à partir de la déformation du piézogénérateur). Le microdispositif a résisté à un grand nombre de cycles (quelques centaines), avec une fréquence allant de 1 à 6 Hz et force maximale d'environ 1,5 N. Il est important de noter ici que ces forces appliquées par l'actuateur pour déformer le microdispositif n'induisent pas de dommages notables sur la matrice de polymère, les contacts électriques ou le substrat de silicium. Aucune fissure ou dégradation n'ont été observées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage, sur un microdispositif ayant subi quelques centaines de cycles de flexion. De plus, les propriétés électriques du piézogénérateur ne semblent pas se dégrader au cours de la mesure.

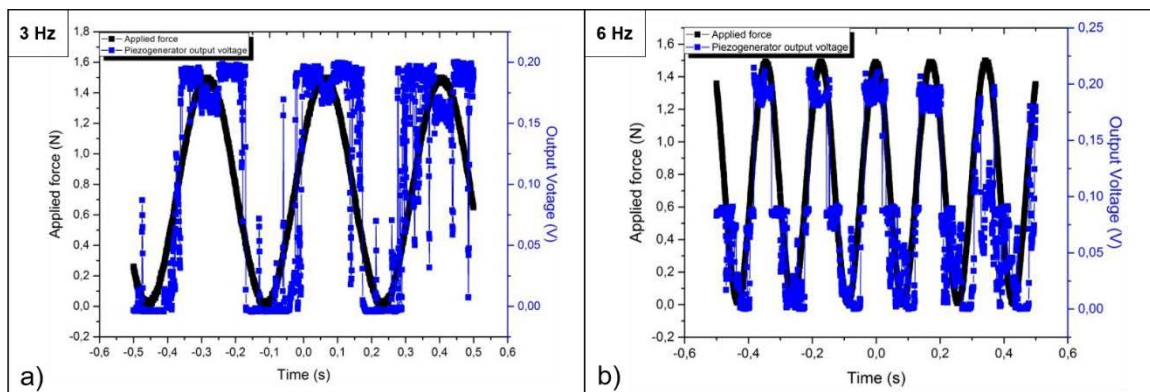


Figure 18 : Tension générée par le piézogénérateur, a) avec une fréquence de sollicitation de 3 Hz, b) avec une fréquence de sollicitation de 6 Hz.

Notons que sous ces conditions de sollicitation, il n'est pas possible d'exclure que les nanofils soient légèrement déformés latéralement lors de la mise en tension de la couche de polymère, en plus d'être comprimés. Cette déformation latérale induit un piézopotential évoluant entre une valeur positive sur le côté comprimé et une valeur négative sur le côté en tension. Comme le contact métallique couvre la totalité du sommet des nanostructures, le piézopotential serait neutralisé, comme discuté en partie V.1.1, et aucune tension ne serait mesurée. Ainsi, nous pouvons considérer que même si cette déformation latérale existe, elle ne participe pas au processus de piézogénération.

Le piézogénérateur délivre une tension continue, aussi bien lors de la flexion du dispositif que lors de sa relaxation. Ce comportement diffère des piézogénérateurs de la littérature, qui génèrent généralement une tension et un courant alternatif. Le principe de fonctionnement de ce piézogénérateur est en cours d'investigation.

La forme en créneau du signal généré par le microdispositif peut être expliquée par le couplage des mécanismes piézoélectriques et du contact Schottky. Au début du cycle de flexion, la compression des nanostructures est insuffisante pour induire un piézopotential suffisamment élevé pour permettre aux porteurs libres de traverser la barrière Schottky. Pour une déformation plus importante, le piézopotential devient suffisamment important pour traverser la barrière. La diode Schottky est polarisée en direct et le piézogénérateur génère de la tension. Néanmoins, nous pouvons observer que cette génération de tension augmente plus vite que la déformation jusqu'à atteindre une saturation. Ce phénomène résulte de la création dans les nanofils de GaN du potentiel piézoélectrique positif. En effet, comme démontré par Xu [114], ce potentiel positif créé au niveau du semi-conducteur et qui augmente proportionnelle avec la déformation des nanofils, réduit la hauteur de barrière Schottky formée à l'interface métal/GaN. Il en résulte une augmentation de l'énergie traversant l'interface, d'où l'augmentation de l'énergie collectée par la diode avec les forces appliquées.

La saturation observée peut être quant à elle expliquée soit par une saturation du champ piézoélectrique interne dans les nanofils, en raison d'une rotation complète des dipôles électriques [116], soit par une éventuelle limitation des énergies récoltées par le contact Schottky comme nous avons pu l'observer dans le chapitre IV. D'autres investigations sont en cours pour clarifier ce point.

Si nous observons désormais en détail la forme en créneau du signal généré, nous pouvons observer une chute de tension lorsque la force de déformation atteint son maximum. Ce comportement pourrait être expliqué par le fonctionnement même du piézogénérateur, qui ne fournit de la tension que pendant les états transitoires. Lorsque la déformation atteint son maximum et s'apprête à diminuer,  $d\epsilon/dt$  est ponctuellement nul et le microdispositif ne délivre pas de tension. Cette hypothèse est d'autant plus renforcée que la chute de tension est plus prononcée à 3 Hz qu'à 6 Hz. Davantage d'investigations et de modélisations sont actuellement en cours pour expliquer cette chute de tension.

Enfin, nous pouvons observer que, quelles que soient les conditions de sollicitation (nombre de cycles et fréquence), le piézogénérateur génère une tension maximale d'environ 200mV. En considérant la forme carrée de notre signal, nous déterminons les densités de puissance moyenne et maximale générées par notre microdispositif pendant un cycle de flexion en utilisant les relations suivantes :

$$P_{moy} = \frac{U^2}{2RV} \quad \text{et} \quad P_{max} = \frac{U^2}{RV}$$

Où  $U$  équivaut à la tension maximale générée par le microdispositif,  $R$  correspond à la résistance interne de l'oscilloscope aux bornes de laquelle est faite la mesure ( $1M\Omega$ ) et  $V$  représente le volume utile du piézogénérateur.

Le volume de piézogénérateur participant à la génération de tension peut être représenté par un cylindre de 2 mm de large (largeur des métallisations Cr/Pt) et 1  $\mu\text{m}$  de haut (épaisseur de la couche active) et vaut environ  $3,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ . En considérant ce volume actif, nous pouvons déterminer que  $P_{moy}$  et  $P_{max}$  valent respectivement 6,35 mW/cm<sup>3</sup> et 12,7 mW/cm<sup>3</sup>. Ces deux densités de puissance sont nettement supérieures à celles enregistrées précédemment dans la littérature, et établit le nouvel état de l'art pour des piézogénérateur basé sur des nanofils III-Nitrides.

## V.4 Conclusion

En considérant tous les points critiques entrant en jeu dans les mécanismes de piézogénération, nous avons désigné un piézogénérateur intégrant des nanofils verticaux de GaN dopés-p et de polarité azote, à l'état de l'art.

Avec des densités de puissance maximale de l'ordre de  $12,7 \text{ mW/cm}^3$ , nous ouvrons une voie très prometteuse à ces nouvelles sources d'énergie. Ainsi diverses applications pratiques peuvent être envisagées. En particulier, pour certaines applications médicales telles que les implants actifs, l'utilisation de telles sources d'énergie en remplacement des piles serait très avantageuse, car elles apporteraient une importante extension de la durée de vie des implants. Les faibles besoins en terme de puissance des implants actifs, environ  $1 \text{ mW}$  pour la dernière génération de pacemakers, font que nous n'utiliserions que  $0,157 \text{ mm}^3$  de matériau actif à base de nanofils nitrures. Comme nous le voyons ici, ce type de nanofils sont capables de générer des tensions d'alimentation à de très basses fréquences mécaniques, ce qui en fait un matériau actif parfaitement compatible avec l'activité humaine.

## Conclusion



Le principal objectif de cette thèse était d'étudier la potentialité des nanofils de GaN synthétisés par épitaxie par jets moléculaires, pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique et pour la réalisation de dispositifs piézo-générateurs performants. L'optimisation de la croissance de NFs, l'évaluation du potentiel piézoélectrique des nanofils conduisant à une conversion mécanique-électrique efficace aux échelles nanométriques et l'étude de la récupération des énergies piézo-générées au travers de la diode Schottky ont été combinés pour réaliser un piézo-générateur de démonstration efficace.

La génération d'énergie électrique à partir de la conversion d'énergie mécanique par des nanofils piézoélectriques est un concept très prometteur qui ouvre de nouvelles perspectives pour la réalisation de dispositifs électroniques auto-alimentés. Cependant, en dépit des efforts de recherche actuels menés sur les nanomatériaux et le développement de récents prototypes de générateurs à base de nanofils, permettant de générer des densités de puissance de l'ordre des  $\mu\text{W}$ - $\text{mW}$ , les piézo-générateurs ne sont pas optimisés et sont donc encore loin d'être commercialisés.

Dans le but de fabriquer des systèmes optimisés, nous avons abordés plusieurs aspects technologiques critiques.

Les performances des systèmes de récupération d'énergie sont intrinsèquement liées aux matériaux utilisés. Les nanofils de GaN ont été privilégiés. Ce choix a été motivé par les fortes propriétés piézoélectriques et par les tensions générées (jusqu'à 440 mV par nanofil) offertes par ces nanofils, qui dépassent celles obtenues pour des nanofils de ZnO, aujourd'hui les plus utilisées pour fabriquer des piézo-générateurs à base de nanofils. Les nanofils de GaN seront synthétisés sur des substrats de Silicium (111) par épitaxie par jets moléculaires assistée par Plasma. Cette technique est particulièrement adaptée puisque grâce à son faible taux de croissance et des conditions ultravide, nous pouvons contrôler parfaitement la géométrie des nanofils.

Afin de quantifier les propriétés de piézoconversion des nanofils de GaN, je me suis basé sur le concept de nanogénérateur qui définit la capacité d'un nanofil unique à convertir une déformation mécanique en énergie électrique. Pour se faire, j'ai utilisé un microscope à force atomique (AFM) équipé d'un module Résiscope modifié. Deux types de nanofils ont été étudiés : Des nanofils de GaN dopés de type n et des nanofils de GaN dopés de type p. Quel que soit le type de dopage des nanofils de GaN (n ou p), j'ai pu démontrer que ces nanostructures présentent un très fort potentiel pour la piézoconversion. Ainsi, j'ai pu mesurer des tensions générées qui peuvent atteindre plusieurs centaines de mV par nanofil unique. A partir de tels résultats expérimentaux, les densités de puissance maximales que peuvent atteindre les nanofils de GaN ont été estimées à plusieurs dizaines, voire une centaine de  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Ces densités laissent présager de la grande capacité de ces nanostructures à alimenter des dispositifs tels que des capteurs.

Bien que les nanomatériaux tels que les nanofils présentent de grands avantages pour améliorer le rendement de conversion d'énergie, il est indispensable de bien comprendre les mécanismes piézoélectriques mis en jeu dans les nanostructures pour développer des piézo-générateurs performants. En analysant la distribution du potentiel piézoélectrique dans les nanofils, issu de leur déformation par une pointe d'AFM conductrice, j'ai observé des mécanismes de piézoconversion conformes aux prédictions. Ainsi j'ai confirmé la relation très étroite qu'il existe entre la polarité des nanofils, leurs dopages et le type de déformations auxquelles les nanostructures sont soumises. Pour exemple, j'ai montré que pour des nanofils de GaN intrinsèquement dopé-p et de polarité azote, la piézoconversion sera détectée au travers de la diode Schottky de collection uniquement si un piézopotential positif est créé dans les nanostructures, donc uniquement si ces-dernières sont soumises à une force de compression.

Les propriétés piézoélectriques des nanofils peuvent être affectées par les couches sous-jacentes sur lesquelles ils sont synthétisés. En corrélant les paramètres de croissance et la morphologie du réseau de nanofils épitaxiés sur une couche d'AlN, j'ai mis en évidence qu'il existe deux sites de nucléation préférentiels pour les nanofils : Les piédestaux d'AlN et le bord de marche AlN/SiN. J'ai également montré que les sites de nucléation des nanofils peuvent être aussi affectés par l'épaisseur et la structuration de la couche d'AlN. Les mesures électriques réalisées sur diverses couches d'AlN suggèrent que les nanofils de GaN dopés de type-p peuvent présenter des comportements électriques différents selon leur site de nucléation. Ainsi ils peuvent présenter un comportement isolant lorsqu'ils sont formés au sommet des piédestaux d'AlN, alors qu'ils peuvent présenter un comportement conducteur lorsqu'ils nucléent au bord de marche AlN/SiN. Des analyses complémentaires sont en cours pour confirmer ce comportement.

L'étude de la capacité de piézoconversion des nanofils de GaN est une étape importante pour réaliser des générateurs piézoélectriques performants. Mais il existe un autre paramètre tout aussi important à prendre en compte : La capacité de récupération de ces énergies. Dans les dispositifs piézogénérateurs utilisant une diode Schottky en contact direct avec les nanofils pour collecter les énergies produites, le choix de la diode est crucial. A partir de mesures AFM utilisant un module Résiscope et de mesure AFM utilisant un module Résiscope modifié, et en ayant recouru à différentes pointes AFM conductrices, formant des diodes Schottky distinctes avec le GaN, j'ai mis en évidence la grande influence de la diode Schottky, et tout particulièrement l'effet de ses dimensions, sur l'efficacité de collection du système. Ainsi, lorsque la diode Schottky formée à l'interface métal/GaN est caractérisée par une dimension inférieure à la longueur de Debye des nanofils de GaN, alors un nanocontact est formé. Ce contact présente un comportement différent de celui prédit par l'émission thermoionique. Les dimensions nanométriques des interfaces conduisent notamment à l'abaissement de la hauteur de barrière Schottky effective. Il en résulte une conduction à l'interface métal/semi-conducteur accrue en raison de la forte contribution de l'émission tunnel et donc une meilleure collection de l'énergie piézogénérée par les nanofils de GaN. La mise en évidence de l'influence d'un nanocontact Schottky sur l'efficacité de collection apparait comme un mécanisme clé pour la réalisation de piézogénérateurs de haute efficacité.

Le design d'un piézogénérateur à base de nanofils doit tenir compte de plusieurs paramètres tels que les propriétés piézoélectriques des nanofils intégrés, les mécanismes de piézogénération mis en jeu dans les nanostructures, le type de sollicitation mécanique des nanostructures, la position des contacts électriques, la transmission de la déformation du micro-dispositif aux nanofils ... Ces paramètres doivent être judicieusement choisis pour fabriquer un piézogénérateur optimisé. En accord avec les résultats précédemment décrits, j'ai designé un piézogénérateur, de dimensions 20 mm x 9 mm x 1,2  $\mu\text{m}$ , intégrant des nanofils verticaux de GaN dopés-p et fonctionnant sous compression. Ainsi, les nanofils sont synthétisés sur un substrat de silicium Si(111) qui sert d'électrode inférieure. Ils sont encapsulés dans une matrice de HSQ (silesquioxane d'hydrogène) qui présente une forte adhésion avec les nanofils. Elle a été recuite et gravée de façon à libérer les sommets des nanofils et y déposer un contact Schottky de platine. Afin d'assurer une déformation homogène des nanofils, leur compression est assurée par la flexion de l'ensemble du dispositif. J'ai démontré que le prototype piézogénérateur est capable, pour chaque cycle de compression, de générer des tensions de sortie maximales d'environ 200 mV, ce qui correspond à une densité de puissance d'environ 12,7  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Cette valeur établit le nouvel état de l'art pour les piézogénérateurs intégrant des ensembles de nanofils III-N, et offre des perspectives prometteuses pour l'utilisation de ces nanostructures de GaN pour la réalisation de dispositifs piézogénérateurs ultracompacts et efficaces capables d'alimenter des dispositifs nomades. Ainsi diverses applications pratiques peuvent être envisagées, comme l'alimentation de capteurs environnementaux ou

d'implants médicaux actifs. L'utilisation de piézogénérateurs à base de nanofils de GaN comme sources d'énergie en remplacement des piles serait très avantageuse, car ils apporteraient une importante extension de la durée de vie des micro-systèmes.

Les travaux de cette thèse ont permis de fabriquer un dispositif piézogénérateur à base de nanofils de GaN délivrant une densité de puissance de  $12,7 \text{ mW/cm}^3$ , cette valeur établit le nouvel état de l'art pour les piézogénérateurs à base de nanofils Nitrures. La prochaine étape vise à développer une nouvelle génération de générateurs piézoélectriques capables de convertir très efficacement l'énergie mécanique en électricité ambiante. Pour améliorer l'efficacité de piézoconversion des générateurs, plusieurs aspects peuvent être considérés. Au niveau des nanofils, une première approche à développer consiste à intégrer des nanofils ordonnés (via la croissance localisée). Ces derniers présentant des dimensions équivalentes contribueraient de la même façon à la conversion d'énergie ce qui se traduirait par une augmentation de la piézoconversion. Une seconde approche envisageable serait de réduire le diamètre des nanofils. Ainsi la flexibilité du système serait renforcée, nous permettant d'atteindre le maximum de conversion pour une moindre sollicitation. La réduction du diamètre nous permettrait également de tirer parti des effets de charge de surface, qui sont connus, pour un diamètre de nanofil inférieur à une valeur critique (fonction du niveau de dopage NW), pour réduire la concentration de porteurs libres qui écrantent les charges piézoélectriques. Les piézopotentiels créés dans les nanostructures déformées seraient alors accrus. Une dernière approche consisterait à développer des nanofils précontraints. Nous pourrions ainsi augmenter la capacité et l'efficacité de conversion. Au niveau du dispositif, la réalisation de piézogénérateurs flexible est une solution prometteuse et future. En effet, la flexibilité est le point clé permettant l'intégration conforme de générateurs dans divers environnements et sur différents objets de forme arbitraire. La flexibilité des dispositifs apporterait une plus grande sensibilité du générateur à la déformation subie.

## Bibliographie

- [1] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 449, pp. 885–890, 2007.
- [2] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays," *Science (80-. )*, vol. 312, no. April, pp. 242–247, 2006.
- [3] M. Zhao, Z. Wang, and S. X. Mao, "Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 587–590, 2004.
- [4] R. Agrawal and H. D. Espinosa, "Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. A first principles investigation," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 786–790, 2011.
- [5] M. Minary-jolandan, R. A. Bernal, H. D. Espinosa, and M. Engineering, "Strong piezoelectricity in individual GaN nanowires," *MRS Commun.*, vol. 1, pp. 45–48, 2011.
- [6] X. Wang, J. Liu, J. Song, and Z. L. Wang, "Integrated Nanogenerators in Biofluid," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 2475–2479, 2007.
- [7] H. Tong, B. L. Wang, and Z. C. Ou-Yang, "Electric potential generated in ZnO nanowire due to piezoelectric effect," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 9, pp. 2708–2710, 2008.
- [8] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, and Z. L. Wang, "Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 34, 2009.
- [9] B. Seung, N. Cha, J. Seo, S. M. Kim, H. J. Kim, Y. J. Park, S. Kim, and J. M. Kim, "Sound-Driven Piezoelectric Nanowire-Based Nanogenerators," *Adv. Mater.*, pp. 1–5, 2010.
- [10] X. Sun, Chengliang and Shi, Jian and Bayerl, Dylan J and Wang, "PVDF microbelts for harvesting energy from respiration," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 11, pp. 4508–4512, 2011.
- [11] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, "1.6 V Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting Using PZT Nanofibers," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 2133–2137, 2010.
- [12] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "Self-Powered System with Wireless Data Transmission," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 2572–2577, 2011.
- [13] B. Z. Li, G. Zhu, R. Yang, A. C. Wang, and Z. L. Wang, "Muscle-Driven In Vivo Nanogenerator," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 2534–2537, 2010.
- [14] G. Zhu, R. Yang, S. Wang, and Z. L. Wang, "Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 3151–3155, 2010.
- [15] Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "A Nanogenerator for Energy Harvesting from a Rotating Tire and its Application as a Self-Powered Pressure / Speed Sensor," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 4068–4071, 2011.
- [16] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 16, 1997.
- [17] W. S. Su, Y. F. Chen, C. L. Hsiao, and L. W. Tu, "Generation of electricity in GaN nanorods induced by piezoelectric effect," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 6, p. 63110, 2007.
- [18] N. Gogneau, P. Chrétien, E. Galopin, S. Guilet, L. Travers, J. Harmand, and F. Houzé, "GaN nanowires for piezoelectric generators," *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 5, no. 5, pp. 414–419, 2014.
- [19] B. C. Huang, J. Song, C. Tsai, W. Lee, D. Lien, Z. Gao, Y. Hao, L. Chen, and Z. L. Wang, "Single-

- InN-Nanowire Nanogenerator with Upto 1 V Output Voltage," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 4008–4013, 2010.
- [20] B. Pu, X. Gao, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, "Nanowire Piezoelectric Nanogenerators on Plastic Substrates as Flexible Power Sources for Nanodevices \*\*," *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 67–72, 2007.
- [21] M. Lu, J. Song, M. Lu, M. Chen, Y. Gao, L. Chen, and Z. L. Wang, "Piezoelectric Nanogenerator Using p-Type ZnO Nanowire Arrays," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1223–1227, 2009.
- [22] L. Lin, C.-H. Lai, Y. Hu, Y. Zhang, X. Wang, C. Xu, R. L. Snyder, L.-J. Chen, and Z. L. Wang, "High output nanogenerator based on assembly of GaN nanowires," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 47, p. 475401, 2011.
- [23] D. Liu, Guocheng and Zhao, Songrui and Henderson, Robert DE and Leonenko, Zoya and Abdel-Rahman, Eihab and Mi, Zetian and Ban, "Nanogenerators based on vertically aligned InN nanowires," *Nanoscale*, vol. 8, no. 4, pp. 2097--2106, 2016.
- [24] N. Jamond, P. Chrétien, F. Houzé, L. Lu, L. Largeau, and O. Maugain, "Piezo-generator integrating a vertical array of GaN nanowires," *Nanotechnology*, vol. 27, p. 325403, 2016.
- [25] T. Miyake, K. Haneda, N. Nagai, Y. Yatagawa, H. Onami, and S. Yoshino, "Environmental Science Enzymatic biofuel cells designed for direct power generation from biofluids in living organisms †," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 5008–5012, 2011.
- [26] H. Hom and H. Kong, "ceramic fibre / epoxy 1-3 composites," *Appl. Phys. A*, vol. 80, pp. 1531–1534, 2005.
- [27] H. Morkoc, *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth*. John Wiley & Sons, 2009.
- [28] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Electronic structure," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 3, pp. 1502–1505, 1994.
- [29] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride Elastic constants of gallium nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 6, p. 3343, 1996.
- [30] A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, U. Rossow, A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, and U. Rossow, "Composition dependence of polarization fields in GaInN / GaN quantum wells Composition dependence of polarization fields in GaInN Ö GaN quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 6, p. 1169, 2003.
- [31] K. Shimada, "First-Principles Determination of Piezoelectric Stress and Strain Constants of Wurtzite III – V Nitrides First-Principles Determination of Piezoelectric Stress and Strain Constants," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 4L, p. L358, 2006.
- [32] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, and N. G. Weimann, "Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn / GaN heterostructures Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn / GaN he," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 334–344, 2012.
- [33] B. Sen, M. Stroschio, M. Dutta, B. Sen, M. Stroschio, and M. Dutta, "Piezoelectricity in zincblende polar semiconductor nanowires : A theoretical study Piezoelectricity in zincblende polar semiconductor nanowires : A theoretical study," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 54514, 2014.
- [34] R. Agrawal, B. Peng, and H. D. Espinosa, "Investigation of ZnO nanowires Strength and Fracture," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4177–4183, 2009.

- [35] S. Niu, Y. Hu, X. Wen, Y. Zhou, F. Zhang, L. Lin, S. Wang, and Z. L. Wang, "Enhanced performance of flexible ZnO nanowire based room-temperature oxygen sensors by piezotronic effect.," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 3701–6, 2013.
- [36] R. Agrawal, B. Peng, E. E. Gdoutos, and H. D. Espinosa, "Elasticity Size Effects in ZnO Nanowires - A Combined Experimental-Computational Approach," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 3668–3674, 2008.
- [37] M. Y. Soomro, I. Hussain, N. Bano, E. Broitman, O. Nur, and M. Willander, "Nanoscale elastic modulus of single horizontal ZnO nanorod using nanoindentation experiment," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 146, pp. 1–5, 2012.
- [38] C. Hoffmann, S and Ostlund, Fredrik and Michler, Johann and Fan, HJ and Zacharias, M and Christiansen, SH and Ballif, "Fracture strength and Young ' s modulus of ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205503, 2007.
- [39] R. A. Bernal, R. Agrawal, B. Peng, K. A. Bertness, N. A. Sanford, A. V Davydov, and H. D. Espinosa, "Effect of Growth Orientation and Diameter on the Elasticity," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 548–555, 2010.
- [40] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, and M. Minary-jolandan, "A Review of Mechanical and Electromechanical Properties of Piezoelectric Nanowires," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 34, pp. 4656–4675, 2012.
- [41] M. He, P. Xiao, J. Zhao, S. Dai, F. Ke, J. Zhu, M. He, P. Xiao, J. Zhao, S. Dai, F. Ke, and J. Zhu, "Quantifying the defect-dominated size effect of fracture strain in single crystalline ZnO nanowires Quantifying the defect-dominated size effect of fracture strain in single crystalline ZnO nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, p. 123504, 2011.
- [42] J. Y. Huang, H. Zheng, S. X. Mao, Q. Li, and G. T. Wang, "In Situ Nanomechanics of GaN Nanowires," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 1618–1622, 2011.
- [43] M. G. Nanowires, R. Calarco, M. Marso, T. Richter, A. I. Aykanat, R. Meijers, T. Stoica, and H. Lu, "Size-dependent Photoconductivity in MBE-Grown GaN Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 981–984, 2005.
- [44] J. D. Prades, R. Jimenez-diaz, F. Hernandez-ramirez, L. Fernandez-romero, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-rodriguez, A. Cornet, J. R. Morante, S. Barth, and S. Mathur, "Toward a Systematic Understanding of Photodetectors Based on Individual Metal Oxide Nanowires," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 37, pp. 14639–14644, 2008.
- [45] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber, "Nanowire sensors for medicine and the life sciences," *nanomedicine*, vol. 1, no. 1, pp. 51–65, 2006.
- [46] R. S. Chen, C. Y. Lu, K. H. Chen, L. C. Chen, R. S. Chen, C. Y. Lu, K. H. Chen, and L. C. Chen, "Molecule-modulated photoconductivity and gain-amplified selective gas sensing in polar GaN nanowires Molecule-modulated photoconductivity and gain-amplified selective gas sensing in polar GaN nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 233119, 2009.
- [47] R. Calarco and T. Stoica, "Surface-induced effects in GaN nanowires," *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 17, pp. 2157–2168, 2011.
- [48] C. Wang, W. Liao, Z. Lin, N. Ku, and Y. Li, "Optimization of the Output Efficiency of GaN Nanowire Piezoelectric Nanogenerators by Tuning the Free Carrier Concentration," *Mater. views*, vol. 4, pp. 1–7, 2014.
- [49] R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche, D. Rèmesiens, M. Sulc, and R. Herdier, "Laser Doppler

- vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  on thin film," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, p. 93905, 2006.
- [50] Z. L. Zhou, Yu Sheng and Wang, Kai and Han, Weihua and Rai, Satish Chandra and Zhang, Yan and Ding, Yong and Pan, Caofeng and Zhang, Fang and Zhou, Weilie and Wang, "Vertically aligned CdSe nanowire arrays for energy harvesting and piezotronic devices," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6478–6482, 2012.
- [51] N. J. Ku, J. H. Huang, C. H. Wang, H. C. Fang, and C. P. Liu, "Crystal face-dependent nanopiezotronics of an obliquely aligned InN nanorod Array," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 562–568, 2012.
- [52] H. J. Fan, W. Lee, R. Hauschild, M. Alexe, L. Rhun, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, H. Kalt, A. Krost, M. Zacharias, and U. Gçsele, "Template-Assisted Large-Scale Ordered Arrays of ZnO Pillars for Optical and Piezoelectric Applications," *Small*, vol. 2, no. 4, pp. 561–568, 2006.
- [53] D. A. Scrymgeour and J. W. P. Hsu, "Correlated Piezoelectric and Electrical Properties in Individual ZnO Nanorods 2008," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2204–2209, 2008.
- [54] M. Minary-Jolandan, R. a. Bernal, and H. D. Espinosa, "Individual GaN Nanowires Exhibit Strong Piezoelectricity in 3D," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 970–976, 2011.
- [55] S. Dai and H. S. Park, "Journal of the Mechanics and Physics of Solids Surface effects on the piezoelectricity of ZnO nanowires," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 61, no. 2, pp. 385–397, 2013.
- [56] Y. Lin, J. Song, Y. Ding, S. Lu, Z. L. Wang, Y. Lin, J. Song, Y. Ding, S. Lu, and Z. L. Wang, "Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 22105, 2014.
- [57] J. Chang, M. Dommer, C. Chang, and L. Lin, "Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications," *Nano Energy*, vol. 1, no. 3, pp. 356–371, 2012.
- [58] M. Zhang, T. Gao, J. Wang, J. Liao, Y. Qiu, H. Xue, Z. Shi, Z. Xiong, and L. Chen, "Single BaTiO<sub>3</sub> nanowires-polymer fiber based nanogenerator," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 510–517, 2015.
- [59] B. X. Wang, J. Song, F. Zhang, C. He, Z. Hu, and Z. Wang, "Electricity Generation based on One-Dimensional Group-III Nitride Nanomaterials," *Mater. views*, vol. 22, pp. 2155–2158, 2010.
- [60] J. H. Jung, C. Chen, B. K. Yun, and N. Lee, "Lead-free KNbO<sub>3</sub> ferroelectric nanorod based flexible nanogenerators and capacitors," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 375401, 2012.
- [61] J. H. Jung, M. Lee, J. Hong, Y. Ding, C. Chen, L. Chou, and Z. L. Wang, "Lead-Free NaNbO<sub>3</sub> Nanowires for a High Output Piezoelectric," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 10041–10046, 2011.
- [62] Z. Zhou, H. Tang, and H. A. Sodano, "Scalable Synthesis of Morphotropic Phase Boundary Lead Zirconium Titanate Nanowires for Energy Harvesting," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, pp. 7547–7554, 2014.
- [63] Y. Qin, X. Wang, and Z. L. Wang, "Microfibre – nanowire hybrid structure for energy scavenging," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 451, no. February, p. 809, 2008.
- [64] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, "Self-powered nanowire devices," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, pp. 366–373, 2010.
- [65] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, and Z. L. Wang, "Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 v output voltage," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3086–3090, 2012.
- [66] C. Opoku, A. Singh, C. Oshman, F. Cayrel, G. Poulin-vittrant, D. Alquier, and N. Camara, "Fabrication of ZnO Nanowire Based Piezoelectric Generators and Related Structures," *Phys.*



*Procedia*, vol. 70, pp. 858–862, 2015.

- [67] S. Lee, R. Hinchet, Y. Lee, Y. Yang, Z. Lin, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, "Ultrathin Nanogenerators as Self-Powered / Active Skin Sensors for Tracking Eye Ball Motion," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1163–1168, 2014.
- [68] J. H. Yun, Byung Kil and Park, Yong Keun and Lee, Minbaek and Lee, Nuri and Jo, William and Lee, Seongsu and Jung, "Lead-free LiNbO<sub>3</sub> nanowire-based nanocomposite for piezoelectric power generation," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [69] S. Xu, Y. Yeh, G. Poirier, M. C. Mcalpine, R. A. Register, and N. Yao, "Flexible Piezoelectric PMN – PT Nanowire-Based Nanocomposite and Device," *Nano Lett.*, vol. 13, pp. 2393–2398, 2013.
- [70] P. Taylor, B. A. Joyce, and R. R. Bradley, "A study of nucleation in chemically grown epitaxial silicon films using molecular beam techniques I. — experimental methods," *Philos. Mag.*, vol. 14, no. 128, pp. 289–299, 1966.
- [71] A. Y. Cho, "Film Deposition by Molecular-Beam Techniques," *J. Vac. Sci. Technol.*, 1971.
- [72] W. Kim, Ö. Aktas, A. E. Botchkarev, A. Salvador, S. N. Mohammad, and H. Morkoç, "Reactive molecular beam epitaxy of wurtzite GaN : Materials characteristics and growth kinetics," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 7657, 1996.
- [73] H. Tang, J. B. Webb, H. Tang, and J. B. Webb, "Growth of high mobility GaN by ammonia-molecular beam epitaxy Growth of high mobility GaN by ammonia-molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 16, p. 2373, 1999.
- [74] M. Kamp, M. Mayer, A. Pelzmann, and K. J. Ebeling, "Fundamentals, Material Properties and Device Performances in GaN MBE using On-Surface Cracking of Ammonia," *RS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 2, p. e26, 1997.
- [75] A. Botchkarev, A. Salvador, B. Sverdlov, J. Myoung, and H. Morkoç, "Properties of GaN films grown under Ga and N rich conditions with plasma enhanced molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 9, pp. 4456–4458, 1995.
- [76] S. H. Cho, T. Maruyama, and K. Akimoto, "Photoluminescence of undoped GaN grown on c-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by electron cyclotron resonance molecular beam epitaxy," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 34, no. 12 A, pp. 1575–1578, 1995.
- [77] A. Ohtani, K. S. Stevens, M. Kinniburgh, and R. Beresford, "Analysis and Optimization of the Electron-Cyclotron-Resonance Plasma for Nitride Epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 150, no. 1–4, pp. 902–907, 1995.
- [78] W. C. Hughes, "Molecular beam epitaxy growth and properties of GaN films on GaN/SiC substrates," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 13, no. 4, p. 1571, 1995.
- [79] V. Kirchner, H. Heinke, U. Birkle, S. Einfeldt, D. Hommel, H. Selke, and P. Ryder, "Ion-induced crystal damage during plasma-assisted MBE growth of GaN layers," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 23, pp. 15749–15755, 1998.
- [80] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, "One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory," *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 198, no. 1053, pp. 205–216, 1949.
- [81] I. N. Stranski and L. Krastanow, "Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander," *Monatshefte für Chemie/Chemical Mon.*, vol. 71, no. 1, p. 76, 1937.
- [82] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Z. phys. Chem*, vol. 119, pp. 277–301, 1926.

- [83] R. Uyeda, "Cathode-ray Investigation of Thin Layers Formed on Some Single Crystals," *Nippon Sugaku-Buturigakkwai Kizi Dai 3 Ki*, vol. 22, no. 12, pp. 1023–1033, 1939.
- [84] R. C. Henderson and W. J. Polito, "Reflection high energy electron diffraction of silicon fractional order structures," *Surf. Sci.*, vol. 14, no. 2, pp. 473–477, 1969.
- [85] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, "Physics A ' n ' Dynamics of Film Growth of GaAs by MBE from Rheed Observations," *Appl. Phys. A*, vol. 31, pp. 1–8, 1983.
- [86] O. Schneegans, P. Chretien, and F. Houze, "French patent FR 10 01940," 2011.
- [87] J. Bai, M. Dudley, L. Chen, B. J. Skromme, B. Wagner, R. F. Davis, U. Chowdhury, and R. D. Dupuis, "Structural defects and luminescence features in heteroepitaxial GaN grown on on-axis and misoriented substrates Structural defects and luminescence features in heteroepitaxial GaN grown on on-axis and misoriented substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 116101, 2005.
- [88] and A. K. R. Liu, F. A. Ponce, A. Dadgar, "Atomic arrangement at the AlN / Si ( 111 ) interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 5, p. 860, 2003.
- [89] V. K. and P. K. L. P.R. Hageman, S. Haffouz, A. Grzegorzczk, "Growth of GaN epilayers on Si(111) substrates using multiple buffer layers," *MRS Proc.*, vol. 693, 2001.
- [90] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, I. Nagai, A. Ishitani, and H. Kuroda, "The formation of hydrogen passivated silicon singlecrystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 7, p. 3516, 1988.
- [91] W. Telieps and E. Bauer, "The (7x7) - (1x1) phase transition on si(111)," *Surf. Sci.*, vol. 162, pp. 163–168, 1985.
- [92] K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, and N. A. Sanford, "Nucleation conditions for catalyst-free GaN nanowires," *J. Cryst. Growth*, vol. 300, no. 1, pp. 94–99, 2007.
- [93] R. K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, and H. Lüth, "Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si ( 111 )," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 123117, 2007.
- [94] K. A. ã. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, and N. A. Sanford, "Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy \$," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 3154–3158, 2008.
- [95] T. Stoica, E. Sutter, R. J. Meijers, K. Debnath, R. Calarco, and H. Lu, "Interface and Wetting Layer Effect on the Catalyst-Free Nucleation and Growth of GaN Nanowires\*\*," *Small*, vol. 4, no. 6, pp. 751–754, 2008.
- [96] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin, "From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, pp. 91–94, 2007.
- [97] L. Largeau, E. Galopin, N. Gogneau, L. Travers, and F. Glas, "N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111)," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, no. 111, pp. 2724–2729, 2012.
- [98] A. A. Saranin, "Structure of domain walls in Al / Si ( 1 1 1 ) c -phase," *Surf. Sci.*, vol. 517, pp. 151–156, 2002.
- [99] J. J. Lander, J. Morrison, and B. T. Laboratories, "SURFACE REACTIONS OF SILICON The progress of reaction at any temperature could be monitored at all Transition states of various sorts were encountered in this work and in," *Surf. Sci.*, vol. 2, pp. 553–565, 1964.

- [100] M. Yoshimura, K. Takaoka, T. Yao, T. Sueyoshi, T. Sato, and M. Iwatsuki, "Si ( 111 ) surface : Growth dynamics b," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 12, p. 2434, 1994.
- [101] Y. Sugawara, S. Orisaka, and S. Morita, "Noncontact AFM imaging on Al-adsorbed Si(111) surface with an empty orbital," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 157, pp. 239–243, 2000.
- [102] K. Yasutake, A. Takeuchi, H. Kakiuchi, K. Yoshii, K. Yasutake, A. Takeuchi, H. Kakiuchi, and K. Yoshii, "Molecular beam epitaxial growth of AlN single crystalline films on Si ( 111 ) using radio-frequency plasma assisted nitrogen radical source Molecular beam epitaxial growth of AlN single crystalline films on Si „ 111 ... using radio-frequency plasma assiste," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, no. 4, p. 2140, 1998.
- [103] A. V Zotov, S. V Ryzhkov, A. B. Chub, and V. G. Lifshits, "LEED-AES reexamination of the Al/Si ( 111) 'γ-phase,'" *Surf. Sci. Lett.*, vol. 316, 1994.
- [104] J. Murray and A. McAlister, "The Al-Si (Aluminum-Silicon) System," *Bull. Alloy phase diagrams*, vol. 5, no. 1, pp. 74–84, 1984.
- [105] M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J. Harmand, L. S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, and F. Julien, "Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy : structural and optical characterization," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 38, p. 385306, 2007.
- [106] D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, Y. Fukuda, D. Li, M. Sumiya, and S. Fuke, "Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x- ray photoelectron spectroscopy Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, p. 4219, 2001.
- [107] S. Han, J. Kim, J. Y. Kim, K. Kim, H. Tampo, S. Niki, J. Lee, J. E. Soc, P. D-d, S. Han, J. Kim, Y. Kim, K. Kim, H. Tampo, S. Niki, and J. Lee, "Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V- / VI-Polar and III- / II-Polar GaN / ZnO Surfaces by Wet Etching service Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V- / VI-Polar and III- / II-Polar GaN / ZnO Surfaces by Wet Etching," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 1, 2010.
- [108] L. Largeau, D. L. Dheeraj, M. Tchernycheva, G. E. Cirlin, and J. C. Harmand, "Facet and in-plane crystallographic orientations of GaN nanowires grown on," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 155704, 2008.
- [109] M. D. Brubaker, I. Levin, A. V. Davydov, D. M. Rourke, N. a. Sanford, V. M. Bright, and K. a. Bertness, "Effect of AlN buffer layer properties on the morphology and polarity of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 5, p. 53506, 2011.
- [110] K. Hestroffer, "Croissance et caractérisation de nanofils de GaN et d ' hétérostructures filaires de GaN / AlN," *HAL*, 2012.
- [111] J. I. Pankove, H. Schade, J. I. Pankove, and H. Schade, "Photoemission from GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 1, p. 53, 1974.
- [112] J. Liu, P. Fei, J. Song, X. Wang, and C. Lao, "Carrier Density and Schottky Barrier on the Performance of DC Nanogenerator," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 328–332, 2008.
- [113] Y. Gao and Z. L. Wang, "Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. The fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 2499–2505, 2007.
- [114] X. Xu, A. Potié, R. Songmuang, J. W. Lee, B. Bercu, T. Baron, B. Salem, and L. Montès, "An

- improved AFM cross-sectional method for piezoelectric nanostructures properties investigation: application to GaN nanowires.," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 10, p. 105704, 2011.
- [115] Z. L. Chen, Chih-Yen and Zhu, Guang and Hu, Youfan and Yu, Jeng-Wei and Song, Jinghui and Cheng, Kai-Yuan and Peng, Lung-Han and Chou, Li-Jen and Wang, "Gallium Nitride Nanowire Based Nanogenerators and Light-Emitting Diodes," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5687–5692, 2012.
- [116] D. J. Leo, *Engineering analysis of smart material systems*. John Wiley & Sons, 2007.
- [117] Y. Chen, T. Araki, J. Palisaitis, P. O. Å. Persson, L. Chen, K. Chen, O. Holtz, J. Birch, Y. Nanishi, L. Chen, K. Chen, P. O. Holtz, J. Birch, and Y. Nanishi, "Nucleation of single GaN nanorods with diameters smaller than 35nm by molecular beam epitaxy Nucleation of single GaN nanorods with diameters smaller than 35 nm by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 203108, 2014.
- [118] K. Hestroffer, C. Leclere, V. Cantelli, C. Bougerol, H. Renevier, K. Hestroffer, C. Leclere, V. Cantelli, C. Bougerol, H. Renevier, and B. Daudin, "In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si ( 111 ) by plasma-assisted molecular beam epitaxy In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si ( 111 ) by plasma-assisted molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 212107, 2012.
- [119] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin, "From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 2007, pp. 1–4, 2007.
- [120] C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y. Fuh, and L. Lin, "Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 726–731, 2010.
- [121] B. Pérez-García, J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, J. Colchero, and E. Palacios-Lidón, "Formation and rupture of Schottky nanocontacts on ZnO nanocolumns," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 1505–11, 2007.
- [122] W. I. Park, G. Yi, J. Kim, S. Park, W. I. Park, and G. Yi, "Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 24, p. 4358, 2003.
- [123] G. D. J. Smit, S. Rogge, and T. M. Klapwijk, "Scaling of nano-Schottky-diodes," *arXiv Prepr. cond-mat*, no. 1, pp. 1–4, 2008.
- [124] G. Jacopin, A. D. L. Bugallo, L. Rigutti, P. Lavenus, and F. H. Julien, "Interplay of the photovoltaic and photoconductive operation modes in visible-blind photodetectors based on axial p-i-n junction GaN nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 23116, 2014.
- [125] O. Schneegans, L. Boyer, F. Houzé, R. Meyer, P. Chrétien, and P. Chre, "Copper sample analyzed with an n -doped silicon tip using conducting probe atomic force microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, no. 1929, pp. 1–7, 2002.
- [126] O. Schneegans, A. Moradpour, K. Wang, A. Leblanc, and P. Molinie, "Conducting-Probe AFM Nanoscale Joule Heating Yields Charge-Density-Wave Transition Detection," *J. Phys. Chem. B*, no. ii, pp. 9991–9994, 2006.
- [127] A. V. Eletskii, "Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials," *Physics-Uspekhi*, vol. 50, no. 3, pp. 225--261, 2007.
- [128] H. Koc, E. Deligoz, and A. M. Mamedov, "The elastic , electronic , and optical properties of PtSi and PtGe compounds," *Philos. Mag.*, vol. 91, no. 23, pp. 3093–3107, 2011.
- [129] M. Topfer and H. Knake, "High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group

- Metals," *Platin. Met. Rev.*, vol. 45, no. 2, pp. 74–82, 2001.
- [130] C. Kisielowski, J. Krüger, S. Ruvimov, T. Suski, J. Ager, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E. Weber, M. Bremser, and R. Davis, "Strain-related phenomena in GaN thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 24, pp. 17745–17753, 1996.
- [131] N. Gogneau, P. Chrétien, E. Galopin, S. Guilet, and L. Travers, "Impact of the GaN nanowire polarity on energy harvesting Impact of the GaN nanowire polarity on energy harvesting," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 213105, 2014.
- [132] P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, "Schottky barrier on n-type GaN grown by hydride vapor phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 19, pp. 2676–2678, 1993.
- [133] S. K. Cheung and N. W. Cheung, "Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 2, p. 85, 1986.
- [134] P. Deb, H. Kim, Y. Qin, R. Lahiji, M. Oliver, R. Reifenberger, T. Sands, and W. Lafayette, "GaN Nanorod Schottky and p – n Junction Diodes," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2893–2898, 2006.
- [135] M. S. P. Reddy, M. Kwon, H. Kang, and D. Kim, "Influence of Series Resistance and Interface State Density on Electrical Characteristics of Ru / Ni / n-GaN Schottky structure," *J. Semicond. Technol. Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 492–499, 2013.
- [136] H. Card and E. Rhoderick, "Studies of tunnel MOS diodes I . Interface effects in silicon Schottky diodes," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 4, no. 10, p. 1589, 1971.
- [137] L. J. Brillson, A. P. Young, T. M. Levin, G. H. Jessen, and J. Scha, "Localized states at GaN surfaces , Schottky barriers , and quantum well interfaces," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 75, pp. 218–223, 2000.
- [138] T. K. Zywiets, J. Neugebauer, M. Scheffler, and M. Scheffler, "The adsorption of oxygen at GaN surfaces The adsorption of oxygen at GaN surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 1695, p. 1695, 1999.
- [139] A. Goetzberger, V. Heine, and E. H. Nicollian, "Surface states in silicon from charges in the oxide coating," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 12, no. 95, 1968.
- [140] M. Ā. Diale and F. D. Auret, "Effects of chemical treatment on barrier height and ideality factors of Au / GaN Schottky diodes," *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 404, no. 22, pp. 4415–4418, 2009.
- [141] G. D. J. Smit, S. Rogge, and T. M. Klapwijk, "Enhanced tunneling across nanometer-scale metal – semiconductor interfaces Enhanced tunneling across nanometer-scale metal – semiconductor interfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 14, p. 2568, 2002.
- [142] S. M. Faraz, H. Ashraf, M. I. Arshad, P. R. Hageman, and M. Asghar, "Interface state density of free-standing GaN Schottky diodes," *semicond. sci. Technol.*, vol. 25, no. 95008, 2010.
- [143] C. Falconi, G. Mantini, A. D. Amico, and Z. Lin, "Studying piezoelectric nanowires and nanowalls for energy harvesting," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 139, pp. 511–519, 2009.
- [144] C.-C. Yang and W.-C. Chen, "The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 1138–1141, 2002.
- [145] Y. Toivola, J. Thurn, and R. F. Cook, "Structural, Electrical, and Mechanical Properties Development during Curing of Low-k Hydrogen Silsesquioxane Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 3, p. F9, 2002.
- [146] R. F. Cook, *MECHANICAL PROPERTIES OF LOW DIELECTRIC-CONSTANT ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS*, vol. 576. 1999.

- [147] L. H. Robins, K. a. Bertness, J. M. Barker, N. a. Sanford, and J. B. Schlager, "Optical and structural study of GaN nanowires grown by catalyst-free molecular beam epitaxy. II. Sub-band-gap luminescence and electron irradiation effects," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 11, p. 113506, 2007.
- [148] B. Gil and A. Alemu, "Optical Anisotropy of the Optical Response for Strained GaN Epilayers Grown Along the Direction," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 19, pp. 12446–12453, 1997.
- [149] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Chichibu, and S. Nakamura, "Brillouin scattering study of gallium nitride : elastic stiffness constants," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 1, p. 241, 1997.
- [150] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III – V compound semiconductors and their alloys Band parameters for III – V compound semiconductors and their alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, p. 5815, 2001.
- [151] D. C. Reynolds, J. Hoelscher, C. W. Litton, and T. C. Collins, "Temperature dependence of free excitons in GaN," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5596–5598, 2002.



ANNEXE  
Pointes d'AFM conductrice utilisées  
au cours de la thèse



Pour les mesures d'AFM Résiscope et Résiscope modifié, nous avons employé 3 types de pointes d'AFM conductrices différentes, toutes fabriquées par Nanosensors. Ces 3 pointes d'AFM ont été développées pour une utilisation en mode contact, leur hauteur est comprise entre 10 et 15  $\mu\text{m}$ . Elles possèdent de faible constante de force et un haut facteur de qualité leur conférant une bonne sensibilité. Elles sont constituées de silicium recouvert par différents films minces.

Les pointes diamant sont coniques. Elles sont caractérisées par un angle au sommet de  $30^\circ$ , et sont couvertes par un revêtement de diamant fortement dopé-p qui leur confère un comportement conducteur avec une résistance électrique inférieure à  $10\text{ k}\Omega$ , mesurée sur une surface de Pt. Sa rugosité est de l'ordre de  $10\text{ nm}$ . Le revêtement de diamant donne à cette pointe une bonne résistance mécanique. Enfin, son rayon de courbure nominal est de  $150\text{ nm}$ .

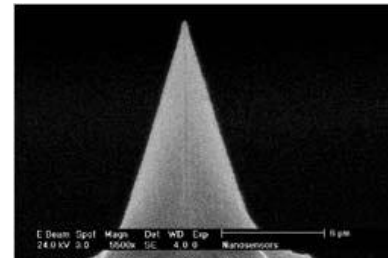


Figure A1 : Pointe Diamant

Les pointes PtSi sont de forme pyramidale. Leur revêtement de PtSi est chimiquement inerte et résistant à l'usure. Leur conductivité est proche de celle d'un métal et leur rayon de courbure nominal est de l'ordre de  $25\text{ nm}$ .

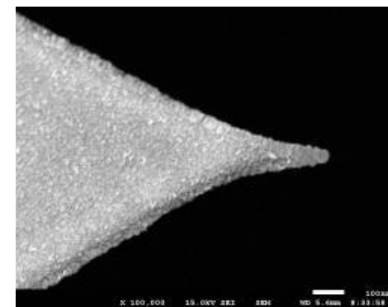


Figure A2 : Pointe PTSi

Les pointes Pt/Ir sont de forme pyramidale. Le revêtement de Pt/Ir est constitué par un film, d'environ  $25\text{ nm}$  d'épaisseur, formé par deux bicouches Cr/PtIr. Ce film a été élaboré de façon à réduire sa contrainte résiduelle et pour lui conférer une bonne résistance à l'usure. Le rayon de courbure nominal d'une telle pointe est de  $30\text{ nm}$ .

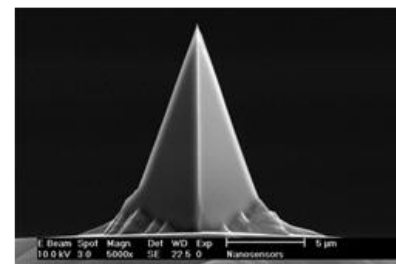


Figure A3 : Pointe Pt/Ir

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques des pointes AFM conductrices utilisées pour étudier les propriétés piézoélectriques du GaN NFs.

	Diamant dopé-p	PtSi	Pt/Ir
Travail de sortie [eV]	5,21*	5,03*	5,13*
Rayon de courbure [nm]	$144 \pm 2$	$25 \pm 2$	$21 \pm 2$
Constante de raideur [N/m] pour les mesures de piézogénération	0,3	2	2
Constante de raideur [N/m] pour les mesures I(V)	0,2	0,2	0,2

Tableau 1 : Grandeurs relatives au pointes d'AFM mesuré expérimentalement

### Mesure du travail de sortie des pointes AFM :

Le travail de sortie d'une pointe d'AFM conductrice n'est pas une caractéristique communément trouvée dans la littérature. Pour chaque matériau constitutif des pointes AFM, la forte dispersion des valeurs rapportées dans la littérature rend extrêmement difficile le choix des valeurs à utiliser dans nos discussions. Afin d'éviter un choix aléatoire, nous avons mesuré le travail de sortie de chaque pointe AFM utilisées.

Le travail de sortie d'une pointe AFM conductrice peut être déterminé en imageant le potentiel de surface (SP) d'une surface dont la valeur du travail de sortie est connue. Le mode SP, également appelé mode de Kelvin, est un mode spécifique de l'AFM. Ce mode est un outil puissant pour mesurer la distribution d'un potentiel électrique avec une résolution nanométrique. Cette technique détecte les interactions entre la pointe conductrice et l'échantillon à travers les forces Coulombiennes à longue portée pour créer l'image de SP.

Le potentiel de surface est relatif au travail de sortie de la couche. Il peut être défini comme :

$$e \cdot SP^{measured} = W_{tip} - W_{sample} \quad (1)$$

où  $W_{tip}$  et  $W_{sample}$  sont respectivement le travail de sortie de la pointe et de la surface imagée, et  $e$  est la charge élémentaire.

Nous avons imagé le potentiel de surface d'une couche d'or épaisse de 250 nm d'épaisseur déposée sur un substrat hôte. La figure A4-a) présente les images SP réalisées dans les mêmes conditions de la surface d'or avec les trois pointes AFM conductrices. Les profils de potentiel de surface correspondant selon l'axe des x sont indiqués sur la figure. A4-b). Selon l'éq. 1 et sachant que le travail de sortie d'une fine couche d'or est égal à 5,3 eV [S10], nous avons calculé les travaux de sortie suivants:

$$\begin{aligned} W_{p\text{-type doped diamond}} &\sim 5.21 \text{ eV,} \\ W_{SiPt} &\sim 5.03 \text{ eV} \\ W_{Pt/Ir} &\sim 5.13 \text{ eV} \end{aligned}$$

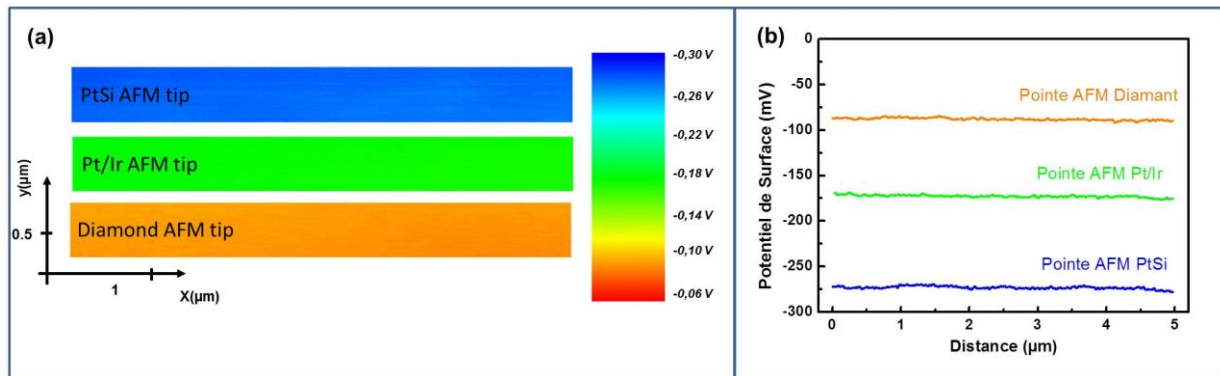


Figure A4 : (a) Cartographie du potentiel de surface de la couche d'Or imagée avec une pointe diamant dopée de type p, une pointe PtSi et une pointe Pt/Ir. (b) Profils correspondants selon l'axe x pour chacune des pointes AFM.

### Mesure du rayon de courbure des pointes AFM :

Le rayon de courbure de chaque pointe a été déterminé par microscope électronique à balayage en vue latérale. La figure A5 présente les images MEB et les images colorées pour la pointe diamant (Fig. A5 a-b), PtSi (Fig. A5 c-d) et Pt/Ir (Fig. A5 e-f)

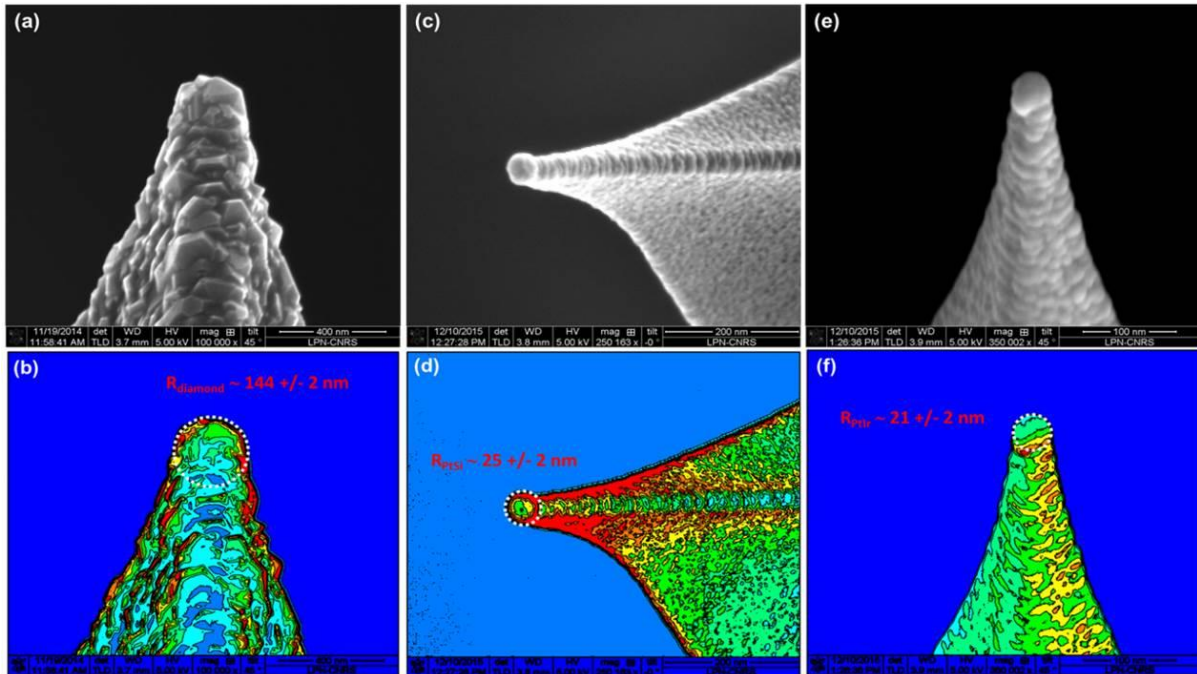


Figure A5 : Images MEB et images colorées des 3 pointes d'AFM conductrices utilisées au cours de la thèse : (a)-(b) Pointe diamant dopée-p, (c)-(d) Pointe PtSi, et (e)-(f) Pointe Pt/Ir

