



**HAL**  
open science

# Capteurs piézoélectriques souples à base de microfils de GaN en structure capacitive

Amine El Kacimi

► **To cite this version:**

Amine El Kacimi. Capteurs piézoélectriques souples à base de microfils de GaN en structure capacitive. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT073 . tel-01719719v2

**HAL Id: tel-01719719**

**<https://theses.hal.science/tel-01719719v2>**

Submitted on 21 Mar 2018

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Amine EL KACIMI**

Thèse dirigée par **Joël EYMERY** et  
codirigée par **Emmanuelle PAULIAC-VAUJOUR**

préparée au sein du **Laboratoire Autonomie et Intégration des  
Capteurs (CEA-LETI)**, en collaboration avec le **Laboratoire  
Nano-Physique et Semiconducteurs (CEA-INAC)**  
dans l'**École Doctorale d'Electronique, Électronique,  
Automatique et Traitement du signal (EEATS)**

## **Capteurs piézoélectriques souples à base de microfils de GaN en structure capacitive**

Thèse soutenue publiquement le **10 novembre 2017**,  
devant le jury composé de :

**Mme. Jumana, BOUSSEY**

Directrice de recherche, LTM Grenoble, Présidente du Jury.

**M. Marc, LETHIECQ**

Professeur, GREMAN Tours, Rapporteur.

**M. Olivier, THOMAS**

Professeur, IM2NP Marseille, Rapporteur.

**Mme. Noëlle, GOGNEAU**

Chargée de recherche, C2N Marcoussis, Examinatrice.

**Mme. Guylaine, POULIN-VITTRANT**

Chargée de recherche, GREMAN Tours, Examinatrice.

**M. Joël, EYMERY**

Chercheur CEA, CEA-INAC Grenoble, Directeur de thèse.

**Mme. Emmanuelle, PAULIAC-VAUJOUR**

Ingénieur-chercheur, CEA-LETI Grenoble, Encadrante.





---

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma chaleureuse gratitude envers mon directeur de thèse Joël EYMERY et mon encadrante Emmanuelle PAULIAC-VAUJOUR de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur un sujet qui me tenait à cœur. Je les remercie pour leur excellent encadrement et leur présence tout au long de ma thèse. Je tiens aussi à les remercier d'avoir mis à ma disposition leurs expertises et leurs savoirs scientifiques qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

Je remercie également tous les membres du jury : Mme Jumana BOUSSEY, Mme Noëlle GOGNEAU et Mme Guylaine POULIN-VITTRANT d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que Mr Marc LETHIECQ et Mr Olivier THOMAS pour leur travail d'évaluation.

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au CEA Grenoble à cheval entre le laboratoire LAIC du département DSYS du LETI, et l'équipe mixte CEA-CNRS-UJF Nano-physique et semiconducteurs de L'INAC.

Au LETI, je remercie Mme Stéphanie RICHE, chef du service SSCE, Mme Malvina BILLERES, directeur de laboratoire à mon arrivée, de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes. Je voudrais prendre le temps pour remercier toutes les personnes sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Je tiens donc à remercier Sébastien, Pierre et Jérôme pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour la caractérisation électrique de mes dispositifs. Je veux aussi remercier Elisabeth pour son soutien permanent et ses conseils. Je la remercie aussi de m'avoir aidé à acquérir le module semiconducteur et m'avoir mis en relation avec des experts pour discuter de mes travaux. Je remercie également, Laure et Cyril pour m'avoir aidé dans mes montages électroniques ainsi qu'Hubert, Aurélie et Virginie pour leurs disponibilités au quotidien et leur assistance pour les différentes tâches administratives.

Du côté de l'INAC, je remercie Jean-Michel GERARD, directeur du PHELIQS ainsi que Régis ANDRE et Bruno GAYRAL de m'avoir accueilli dans leur structure. Je remercie tout particulièrement Jean DUSSAUD d'avoir toujours veillé au bon fonctionnement du bâti de croissance MOVPE ainsi que Christophe DURAND pour tous ses conseils et les multiples discussions que nous avons eues ensemble. Je remercie également Yann GENUIST pour son aide en CAO et Philippe MONTMAYEUL pour l'usinage de pièces mécaniques. Je remercie également Eva MONROY, Bruno DAUDIN, Joël BLEUSE et Régis ANDRE pour leurs questions et remarques pertinentes lors de mes présentations. Une pensée particulière pour Samuel TARDIF avec qui j'ai pu découvrir l'univers du synchrotron et les expériences de  $\mu$ Laue. J'adresse d'ailleurs un grand merci à Joël EYMERY de m'avoir donné la possibilité d'assister à des expériences particulièrement intéressantes. Bien que ces mesures ne furent pas incluses dans mon manuscrit, elles m'ont permis d'approfondir la compréhension du fonctionnement de mes dispositifs et des phénomènes ayant lieu à l'échelle micrométrique.

Je remercie Mme Catherine PUDDA pour m'avoir permis d'accéder au bâti de dépôt de parylène, Mme Marie ESCUDE pour avoir accepté de m'accueillir au sein du labo dont elle est responsable pour les expériences de chimie, Olivier DELLEA pour l'assemblage des fils sur des substrats de grande surface par le procédé BOOSTREAM®, Jamal TALLAL pour l'impression des électrodes d'argent au LITEN, Didier GALLAIRE pour avoir bien voulu me fournir des substrats PET, Thierry CHEVOLLEAU pour la formation salle blanche, Thierry LUCIANI, Corine PERRET et Frédéric GUSTAVO pour les formations au dépôt PVD, et puis Christophe LEMONIAS pour la formation MEB. Je tiens également à remercier Messieurs Engin MOLVA et Jean-Christophe GABRIEL du programme transverse Nanosciences pour leur soutien financier.

---

Outre l'aspect technique, mes trois années de thèse furent extrêmement enrichissantes sur le plan personnel et relationnel. J'ai eu la chance de connaître et côtoyer des gens exceptionnels. Je remercie pour l'occasion Charles LEROUX et Niccolo CASTELLANI pour les discussions philosophiques, existentielles et métaphysiques que nous avons entretenues lors de nos rencontres avec, bien-sûr, mon compagnon de route Iliass. Je remercie également tous les thésards et post-docs avec qui j'ai partagé repas, sorties et match de foot. Merci à Edgar, Matthias G., Matthias P., Tibor, Vitalia, Andrès, Kersane au LETI et puis Akhil, David, Caroline, Joanna, Thibault, Matthias, Mada, Marion, Anna, Martin, Akanksha, Agnès, Luca, Romain, Maria pour la bonne ambiance au labo.

Finalement, je souhaite remercier tout particulièrement ma famille pour leur soutien infailible durant mes trois années de thèse et je leur dédie ce manuscrit.



*Pour ma mère, mon père et mon petit frère*

---

# Abstract

Nanomaterials such as nanowires, nanoparticles and nanofibers have arisen in past few years as a novel solution for next generation electronics thanks to their outstanding physical properties sustained by the capability of being integrated onto microchips using conventional CMOS processes. Within the frame of this thematic, piezoelectric wires are one of the subjects that have been studied most recently. They have been used as an active material for electromechanical energy harvesting or sensing applications.

This work studies GaN wire-based flexible piezoelectric sensors developed into vertical and horizontal architectures. We present a complete overview of the device fabrication and design starting from wire growth by MOVPE to the final electrical characterization of the sensors. Using Finite Element Modelling, we have explored the working principles of both architectures in order to understand in depth the potential generation mechanisms occurring at the wire level. This method was also used to help us establish the main design rules which provided guidance for the fabrication: the effects of wire geometrical parameters and device dimensions on the electrical performances of the devices were studied from a theoretical point of view to figure out the optimal geometry to be targeted by the process and adapt it accordingly. Finally, electrical characterization has been carried out on several devices in order to corroborate and approve the design rules experimentally. An appropriate automated mechanical bench was used and a proper readout circuit was developed to be able to precisely detect the actual piezoelectric signal provided by the sensors.

## Keywords

Piezoelectric (nano)wires, sensors, Modelling, COMSOL Multiphysics®, microfabrication, characterization.

---

# Résumé

Les études portant sur les nanomatériaux tels que les nanofils, les nanoparticules ou les nanofibres ont connu un progrès significatif durant ces dernières années. Le développement de ces structures fut soutenu par les avancées réalisées dans le domaine des technologies de microfabrication qui permettent de nos jours, l'intégration des nanostructures sur les puces électroniques par le biais des procédés CMOS conventionnels.

Ces travaux de thèse portent sur l'étude et le développement de capteurs piézoélectriques souples à base de fils de nitrure de gallium (GaN) assemblés selon deux architectures : horizontale et verticale. Ces deux géométries furent étudiées dans le cadre d'une approche globale qui traite à la fois de la croissance des fils, de la fabrication des capteurs et de la caractérisation électrique. En se basant sur des calculs en éléments finis, nous nous sommes d'abord penchés sur la compréhension des mécanismes de fonctionnement des dispositifs dans les deux cas de figures. Nous avons également utilisé cet outil pour établir des règles de design des composants. Les effets des paramètres géométriques des fils et des dimensions des capteurs ont été étudiés par des calculs afin d'adapter les procédés de fabrication et optimiser la génération de potentiel en ciblant les géométries optimales. Finalement, des caractérisations électriques ont été réalisées sur les capteurs fabriqués ; elles ont pu valider les règles de design d'un point de vue expérimental. Dans ce contexte, une électronique appropriée a été développée pour la lecture des signaux piézoélectriques issus des capteurs sollicités en compression sur un banc de test automatisé.

## Mots-clés

(Nano)Fils piézoélectriques, capteurs, modélisation, COMSOL Multiphysiques®, microfabrication, caractérisation.



# Liste des abréviations

Nom	Signification	Traduction française
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>	Microscope à force atomique
BTO	<i>Barium Titanate</i>	Titanate de Baryum (BaTiO <sub>3</sub> )
CBED	<i>Convergent beam electron diffraction</i>	Diffraction d'électrons en faisceaux convergents
CCS	<i>Close-Coupled Showerhead</i>	Réacteur à douchette verticale
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>	Métal Oxyde Semiconducteur Complémentaire
CP <sub>2</sub> Mg	<i>Bis(cyclopentadienyl)magnesium</i>	Bis(cyclopentadiényl)magnésium
FEM	<i>Finite Element Method</i>	Méthode des éléments finis
GAA	<i>Gate All Around</i>	Grille enrobante
GaN	<i>Gallium Nitride</i>	Nitride de Gallium
HEMT	<i>High electron mobility transistor</i>	Transistors de puissance
IDB	<i>Inversion Domain Boundaries</i>	Inversion de domaines
IoT	<i>Internet of Things</i>	Internet des objets
IPA	<i>Isopropanol</i>	Isopropanol
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>	Oxyde d'Indium-étain
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>	Diode Electroluminescente
LING	<i>Laterally Integrated Nano Generators</i>	Nanogénérateur à structure horizontale
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>	Epitaxie par jet moléculaire
MEB	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Microscope Electronique à Balayage
MEMS	<i>Micro Electro-Mechanical Systems</i>	Micro systèmes électromécaniques
MOCVD	<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>	Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques
MOVPE	<i>Metal Organic Vapor Phase Epitaxy</i>	Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>	Polydiméthylsiloxane
PEN	<i>Polyethylene Naphtalate</i>	Polyéthylène Naphtalate
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i>	Polythéréphtalate d'éthylène
PMMA	<i>Poly(methyl methacrylate)</i>	Polyméthacrylate de méthyle
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>	Dépôt par pulvérisation physique en phase vapeur
PVDF	<i>PolyVinilidene Fluoride</i>	Difluorure de polyvinylidène
PZT	<i>Lead Zirconate Titanate</i>	Titano-zirconate de Plomb (Pb(Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> ))
SAG	<i>Selective Area Growth</i>	Croissance localisée sélective
SiH <sub>4</sub>	<i>Silane</i>	Silane
SLS	<i>Standard linear solid</i>	Solide linéaire standard
SoC	<i>System on a Chip</i>	Système sur une puce
TMAI	<i>Trimethyl-aluminium</i>	Triméthyl-aluminium
TeGa	<i>Triethyl-gallium</i>	Triéthyl-gallium
TMGa	<i>Trimethyl-gallium</i>	Triméthyl-gallium
TMIIn	<i>Trimethyl-indium</i>	Triméthyl-indium
VING	<i>Vertically Integrated Nanogenerators</i>	Nanogénérateur à structure verticale
VLS	<i>Vapor-Liquid-Solid</i>	Vapeur-liquide-solide
ZB	<i>Zinc Blende</i>	Blende de Zinc
ZnO	<i>Zinc Oxide</i>	Oxyde de zinc

# Table des matières

Remerciements.....	i
Abstract.....	iv
Keywords.....	iv
Résumé.....	v
Mots-clés.....	v
Liste des abréviations .....	vi
Introduction .....	9
<b>Chapitre 1</b> <b>Fils de nitrure de gallium : Propriétés et croissance .....</b>	<b>12</b>
1.1    La piézoélectricité dans les nanostructures .....	12
1.1.1    Origine physique de la piézoélectricité.....	12
1.1.2    Équations de la piézoélectricité .....	14
1.1.3    Classes de matériaux piézoélectriques.....	20
1.1.4    Les nanofils piézoélectriques .....	22
1.2    Le nitrure de gallium .....	24
1.2.1    Structures cristallines .....	24
1.2.2    Polarités du GaN et polarisation spontanée .....	26
1.2.3    Propriétés semiconductrices.....	28
1.2.4    Propriétés mécaniques et piézoélectriques.....	29
1.3    Croissance des nanofils de GaN par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE).....	33
1.3.1    Généralités.....	33
1.3.2    Le réacteur de la croissance .....	34
1.3.3    La physique de la croissance des fils de GaN.....	36
1.3.4    Propriétés électriques et structurales des fils de GaN crûs par MOVPE.....	44
1.4    Utilisation des fils piézoélectriques pour des applications capteurs et nanogénérateurs.....	48
<b>Chapitre 2</b> <b>Capteurs à fils horizontaux .....</b>	<b>51</b>
2.1    Introduction générale et état de l'art.....	51
2.2    Capteurs flexibles à base de fils de GaN intégrés horizontalement .....	56
2.2.1    Définition de la géométrie des microfils et des principaux paramètres.....	56
2.2.2    Principe physique du fonctionnement d'un dispositif capacitif avec des fils horizontaux .....	57
2.2.3    Etude de l'influence de la géométrie du fil.....	59
2.2.4    L'influence de la polarité et de l'orientation des fils sur le rendement des capteurs : Impact du procédé..	65
2.2.5    Les procédés de fabrication mis en place.....	71
2.3    Réalisations et caractérisations des capteurs .....	77
2.3.1    Fabrication des capteurs souples.....	77
2.3.2    Caractérisation des capteurs souples .....	79
2.4    Résumé et conclusions générales du chapitre .....	83
<b>Chapitre 3</b> <b>Capteurs à fils verticaux .....</b>	<b>85</b>
3.1    Introduction générale et état de l'art.....	85
3.2    Capteurs flexibles à base de fils de GaN intégrés verticalement .....	89
3.2.1    Procédé de fabrication .....	89

3.2.2	Mécanisme de fonctionnement des dispositifs .....	95
3.2.3	Dimensionnement du dispositif .....	97
3.2.4	L'influence des paramètres géométriques .....	100
3.2.5	L'impact de la densité de croissance sur le rendement des capteurs : calculs en éléments finis .....	104
3.3	Caractérisation électrique .....	107
3.3.1	Banc de caractérisation .....	107
3.3.2	Résultats des caractérisations électriques .....	109
3.4	Modèle électrique équivalent .....	116
3.4.1	Schéma électrique de base d'un matériau piézoélectrique .....	116
3.4.2	Schéma électrique élémentaire d'un capteur capacitif à base de matériau piézoélectrique .....	119
3.4.3	Conclusion .....	121
3.5	Résumé et conclusions générales sur la réalisation et les mécanismes physiques de capteurs à fils verticaux	122
<b>Chapitre 4</b>	<b>Le dopage dans les fils piézoélectriques .....</b>	<b>124</b>
4.1	Introduction et état de l'art .....	124
4.2	Physique du couplage semiconducteur-piézoélectrique dans les fils dopés n .....	128
4.2.1	Interprétation électrostatique .....	128
4.2.2	Modification du diagramme de bande par l'effet piézoélectrique .....	129
4.3	Modèle en éléments finis .....	130
4.3.1	Construction du modèle .....	130
4.3.2	Implémentation des équations et conditions aux limites .....	130
4.4	Effets du dopage sur la distribution des charges et du potentiel .....	132
4.4.1	Profil du potentiel piézoélectrique en l'absence de dopage .....	132
4.4.2	Zones d'accumulation et de déplétion des porteurs libres dans les fils dopés n .....	133
4.4.3	Écrantage et inversion du potentiel électrostatique dans les fils dopés n .....	134
4.4.4	Variation du potentiel électrostatique et de la distribution des charges en fonction de la géométrie du fil	136
4.5	Augmentation du niveau de dopage dans les nanofils piézoélectriques .....	138
4.5.1	Evolution de la distribution des porteurs libres et du potentiel en fonction de Nd .....	138
4.5.2	Cas du semiconducteur dégénéré .....	139
4.6	Cas de la déformation en compression .....	141
4.6.1	Modifications du diagramme de bande en compression .....	141
4.6.2	Effets du dopage sur la distribution des charges libres et du potentiel : cas de la compression .....	143
4.7	Résumé et conclusion .....	148
<b>Chapitre 5</b>	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>150</b>
<b>Références:</b>	<b>.....</b>	<b>155</b>
<b>Annexes :</b>	<b>.....</b>	<b>162</b>

# Introduction

Les progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique depuis les années 60 ont considérablement amélioré les performances des puces électroniques au point de dépasser la fameuse loi de Moore, devenue de nos jours quasi obsolète avec l'introduction d'une nouvelle approche de progression du nom de « More than Moore » [1]. Ces progrès furent soutenus par le fort développement des procédés de fabrication et l'introduction de nouvelles techniques notamment en lithographie qui ont permis de lever des verrous technologiques majeurs concernant la fabrication des nœuds technologiques au-dessous des 28 nm. Par ailleurs, l'apparition de nouvelles méthodes top-down ou bottom-up [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9] ont consolidé l'émergence de nanomatériaux fonctionnels et ont permis leur intégration dans des systèmes (SoCs) hybrides afin d'exploiter leurs excellentes propriétés physiques. Cela est réalisé dans le but de poursuivre l'évolution des micro et nanosystèmes complexes et d'avancer davantage dans la course à l'innovation en combinant ou en ajoutant de nouvelles fonctionnalités aux circuits électroniques.

Les nanofils figurent parmi cette nouvelle génération de nanomatériaux. Ce sont des structures nanométriques unidimensionnelles caractérisées par un fort rapport d'aspect entre la longueur et le diamètre (>10). Grâce à leurs propriétés mécaniques, électriques, optoélectroniques et chimiques exceptionnelles, ces nanomatériaux sont utilisés dans diverses applications. Les nanofils de silicium ou de germanium se substituent désormais aux couches 2D pour la fabrication d'une nouvelle génération de transistors 3D (GAA transistors) ultra rapide grâce à leur excellente qualité cristalline, dépourvue de défauts étendus ; qui améliore nettement les propriétés de transports dans les matériaux semiconducteurs et permet d'atteindre des niveaux très bas de consommation [10], [11]. Les nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) ou de silicium (Si) sont aussi utilisés dans le domaine des micro systèmes électromécaniques (MEMS) [12] pour la fabrication de détecteurs de molécules [13] [14] et de substances chimiques [15] [16], en exploitant leur excellente sensibilité, ou des capteurs acoustiques et des systèmes bio-inspirés [17] [18]. Ces même structures sont introduites dans une nouvelle génération de cellules photovoltaïques qui atteignent des niveaux de conversion importants [19], [20] et dans des systèmes optoélectroniques qui utilisent leurs propriétés d'émission ou de détection [21], [22], [23]. D'autre part, l'exploitation des nanomatériaux piézoélectriques a ouvert de nouveaux horizons de recherche avec de nombreuses applications en perspectives notamment avec l'intégration des nanofils piézoélectriques dans des systèmes de type capteurs mécaniques [24] ou de récupérateurs d'énergie [25], [26].

En effet, de nos jours, nos appareils électroniques portables et sans fils contiennent des centaines de circuits et des milliards de transistors ce qui le rend de plus en plus énergivore. De plus, avec l'apparition de l'internet des objets (IoT), il devient de plus en plus nécessaire d'améliorer l'autonomie des appareils électroniques en vue de les rendre autonomes en énergie. Néanmoins, l'évolution des performances des batteries, sources d'alimentation principales de ces appareils, n'a malheureusement pas suivi le même rythme de développement. Ainsi, il est nécessaire de proposer des solutions alternatives pouvant soutenir les batteries afin de combler ce retard technologique.

Les systèmes de récupération d'énergie mécanique par effet piézoélectrique ont été proposés comme une alternative crédible pour équiper les nouvelles générations de dispositifs électroniques afin de les rendre autonomes en énergie. Cela pourrait être rendu possible grâce à la compatibilité de certains matériaux piézoélectriques avec les procédés de fabrication conventionnels CMOS.

Un premier prototype de récupérateur d'énergie basé sur des nanofils piézoélectriques de ZnO fut présenté en 2006 par l'équipe du Professeur Wang de Georgia Tech (USA) [27]. Depuis, les recherches dans ce

domaine ont connu une forte croissance et des acteurs industriels majeurs, notamment Samsung, se sont intéressés à ces technologies compte tenu de leurs applications potentielles.

Dans ce contexte, le CEA-LETI développe à son tour des dispositifs similaires à base de fils de GaN sur substrat flexible pour des applications de type capteur destinées à la fonctionnalisation de surface ou encore la surveillance de l'état des structures notamment dans le bâtiment ou l'aéronautique. Ce projet de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux qui ont été menés en rapport avec cette thématique au sein du laboratoire Autonomie et Intégration de Capteurs, anciennement LFAO (laboratoire de fonctionnalisation et autonomie des objets), du département Systèmes (DSYS) et du CEA-INAC au sein duquel l'élaboration des fils de GaN a été réalisée. Le savoir-faire et l'expertise de cette équipe dans le domaine de la croissance des fils par MOVPE (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy) et du développement de plusieurs autres nanocomposants à base de fils de GaN fut déterminant pour le choix du GaN comme matériau actif.

Les dispositifs en question consistent en une assemblée de fils de GaN encapsulés dans une matrice souple contactée de part et d'autre pour réaliser une structure capacitive [24]. Le signal récupéré au niveau de l'électrode au toucher du capteur est généré par les charges créées par effet piézoélectrique. Les mécanismes de génération de potentiel dans cette structure sont donc uniquement électrostatiques.

A l'entame de ces travaux de thèse, l'activité a été essentiellement orientée vers la mise au point d'une technique d'assemblage de fils de GaN destinés à être intégrés dans les capteurs. Les pistes d'assemblage par voie chimique ou encore sous champ magnétique furent explorées, pour retenir finalement la méthode d'assemblage par Langmuir-Blodgett. Cette dernière a été utilisée pour réaliser des capteurs souples sur des petites surfaces de l'ordre de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ .

Le but de cette thèse est de poursuivre les travaux de recherches qui avaient été réalisés jusque-là pour approfondir la compréhension des mécanismes de fonctionnement des dispositifs ; à commencer par la réponse piézoélectrique générée au niveau du fil seul en relation avec ses paramètres géométriques contrôlés par la croissance. Les objectifs sont donc doubles : déterminer la géométrie optimale et proposer des recettes de croissance et de procédé qui permettent de la réaliser. Il sera donc question de fabriquer et caractériser des dispositifs dans le dessein de valider les résultats des calculs prédictifs. Pour ce faire, des solutions devront être proposées pour lever les verrous technologiques actuels liés aux techniques d'assemblage. Dans ce même contexte, un modèle électrique permettant de reproduire les signaux piézoélectriques sera présenté. Ces études seront menées pour deux configurations de dispositifs :

- Des dispositifs *horizontaux* dans lesquels les fils de GaN sont disposés horizontalement au sein du diélectrique flexible. Dans cette géométrie, nous montrerons que la forme conique des fils est essentielle au fonctionnement du capteur. Pendant les travaux de thèse, ces dispositifs ont été développés dans le cadre d'un projet Carnot en collaboration avec le LITEN et l'INAC. L'assemblage des fils était réalisé au LITEN par la technique BOOSTREAM®. Le but était de réaliser un démonstrateur de grande taille pour prouver la faisabilité de cette technologie pour des applications grandes surfaces.
- Des dispositifs *verticaux* avec des fils de GaN intégrés verticalement dans une matrice souple. Les mécanismes de génération du potentiel sont différents dans cette géométrie et la conicité ne joue a priori aucun rôle décisif. D'autre part, en plus d'être plus simple et plus facile à réaliser, le procédé de fabrication de ces dispositifs permet de s'affranchir des problématiques posées par les méthodes d'assemblage par voie chimique, en l'occurrence la désorientation des fils. Ce procédé permet la réalisation de dispositifs de grandes surfaces (limités dans un premier temps à la taille des substrats de croissance).

Pour décrire ces deux approches, ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre on commencera par introduire les propriétés générales des fils à base de nitrures et du GaN en particulier. Ensuite, on abordera les problématiques liées à la fabrication de ces structures unidimensionnelles. Dans cette partie, on s'attardera sur la présentation du procédé de croissance par MOVPE sur substrat saphir utilisé dans cette thèse. On décrira l'équipement utilisé et le principe de la technique, puis on détaillera les différentes étapes de la croissance avec l'influence des paramètres physiques (température, pression,..) sur la morphologie des fils. Pour finir, on introduira l'utilisation des fils dans les capteurs piézoélectriques souples.

Le deuxième chapitre traitera des dispositifs horizontaux. En se basant sur des simulations en éléments finis réalisées avec le logiciel COMSOL Multiphysiques®, on étudiera de manière approfondie les mécanismes de génération de potentiel dans ces structures. Ces simulations seront exploitées pour étudier l'évolution du potentiel piézoélectrique en fonction des paramètres géométriques du fil. On présentera par la suite les différentes méthodes d'assemblage utilisées pour fabriquer les capteurs. On discutera des avantages et des inconvénients respectifs de ces procédés et on s'appuiera sur des calculs en éléments finis pour montrer leurs impacts sur l'efficacité des dispositifs. Dans la suite de ce chapitre, on présentera les résultats de la caractérisation électrique des dispositifs réalisés qui seront comparés à l'étude théorique.

Dans le chapitre 3, il sera question des dispositifs verticaux. Tout d'abord, nous justifierons notre choix de travailler sur ces structures en présentant les raisons qui ont motivé cette décision. Nous énumérerons les avantages que présentent ces dispositifs par rapport aux dispositifs horizontaux en termes de procédé de fabrication et d'efficacité. A l'image de l'étude réalisée pour les dispositifs horizontaux, nous éluciderons les mécanismes de fonctionnement et nous étudierons par des simulations en éléments finis l'impact des paramètres géométriques des fils et leur densité, contrôlés par la croissance, sur le rendement des capteurs. Nous présenterons par la suite les résultats de caractérisation électrique des dispositifs que nous avons fabriqués et nous les confronterons aux conclusions des calculs théoriques. Un modèle électrique sera ensuite présenté dans le but d'approfondir la compréhension du fonctionnement du dispositif en dynamique.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude des effets de la présence de porteurs libres, introduits par le dopage, dans les fils piézoélectriques. L'étude de cette problématique, qui a rarement été abordée dans la littérature, est essentielle à la compréhension des mécanismes de génération dans les matériaux piézoélectriques semi-conducteurs à cause des phénomènes d'écrantage qui peuvent avoir lieu dans le matériau du fait de l'introduction de charges libres supplémentaires, et qui sont susceptibles de modifier la réponse piézoélectrique en raison du couplage des phénomènes de transport et de la piézoélectricité. Dans ce contexte, nous commencerons par introduire la problématique et présenter les différentes études qui ont été réalisées à ce sujet ainsi que les points originaux qui restent à aborder. Nous donnerons aussi des explications physiques du phénomène de couplage piézoélectrique-semi-conducteur du point de vue de l'électrostatique et de la physique du solide. En un deuxième temps, nous présenterons la construction du modèle en éléments finis mis en place pour cette étude ainsi que les équations résolues et les conditions aux limites implémentées qui ont permis l'étude de l'évolution de la distribution des charges et du potentiel piézoélectrique au sein d'un fil en fonction de sa géométrie (longueur, diamètre) et du niveau de dopage pour une déformation en flexion. Ces résultats seront comparés à ceux de la littérature. Ensuite, nous étudierons le cas important des fils fortement dégénérés et nous finirons par présenter le cas de la déformation en compression.

# Chapitre 1 Fils de nitrure de gallium : Propriétés et croissance

## 1.1 La piézoélectricité dans les nanostructures

### 1.1.1 Origine physique de la piézoélectricité

La piézoélectricité est définie comme la capacité de certains matériaux, dits piézoélectriques, d'acquérir une polarisation électrique interne sous l'effet d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct) ou inversement de se déformer dès lors qu'un champ électrique externe leur est appliqué (effet piézoélectrique indirect). La déformation du cristal sous l'effet d'une contrainte mécanique engendre le déplacement des atomes de leurs positions d'équilibre électrostatique qui correspond à l'état initial électriquement neutre (*Figure 1(a)*). Cette déformation engendre une variation des distances de liaisons entre les atomes du cristal ce qui se traduit par l'apparition de charges électrostatiques sous forme de dipôle au niveau de chaque maille cristalline (*Figure 1(b)*). Pour que ce phénomène puisse se produire au niveau du cristal, la maille cristalline de ce dernier ne doit pas présenter de symétrie d'inversion et doit être constituée d'au moins deux éléments (différence d'électronégativité) liés par une liaison ionique [28].

L'effet piézoélectrique direct a été démontré par Pierre et Jacques Curie de la Faculté des sciences de Paris en 1880 dans le cadre de leurs travaux portant sur l'étude des propriétés pyroélectriques des matériaux en particulier sur des cristaux de quartz et de tourmaline<sup>1</sup>. Un an plus tard, Gabriel Lippmann prédit l'existence d'un effet inverse en se basant sur des calculs thermodynamiques. L'appellation « piézoélectrique » a été suggérée par Hankel en 1881. Elle fut inspirée du mot grec « piezen » qui signifie « presser ».

Par la suite, plusieurs études furent menées pour identifier et étudier les cristaux piézoélectriques qui existent dans 20 classes cristallines de symétrie. Les études réalisées dans les domaines de la thermodynamique et de la physique du solide, appuyées par la progression du savoir-faire lié au calcul tensoriel, ont abouti aux premiers calculs des coefficients piézoélectriques macroscopiques ce qui a permis de décrire quantitativement les relations complexes existant entre les quantités mécaniques, thermodynamiques et électrostatiques. L'aboutissement de ces travaux menés par plusieurs scientifiques fut la publication par Voigt en 1910 d'un article intitulé « Lerbruch der Kristallphysik » qui devint une publication de référence dans la piézoélectricité.

---

<sup>1</sup> Cette découverte s'inscrit dans la continuité des travaux d'Aepinus, datant du 18<sup>ème</sup> siècle, portant sur le phénomène de la pyroélectricité auquel les frères Curie se sont intéressés. Plus tard, au 19<sup>ème</sup> siècle, René Haüy a découvert ce qu'il appela alors « l'électricité de pression ». Ce phénomène se traduit par l'apparition de charges électriques de même signe sur un cristal en compression. Dans ce cas, il ne s'agit pas de la piézoélectricité : les frères Curie ont pu ensuite attribuer ce phénomène à des effets de surface dans leurs travaux.

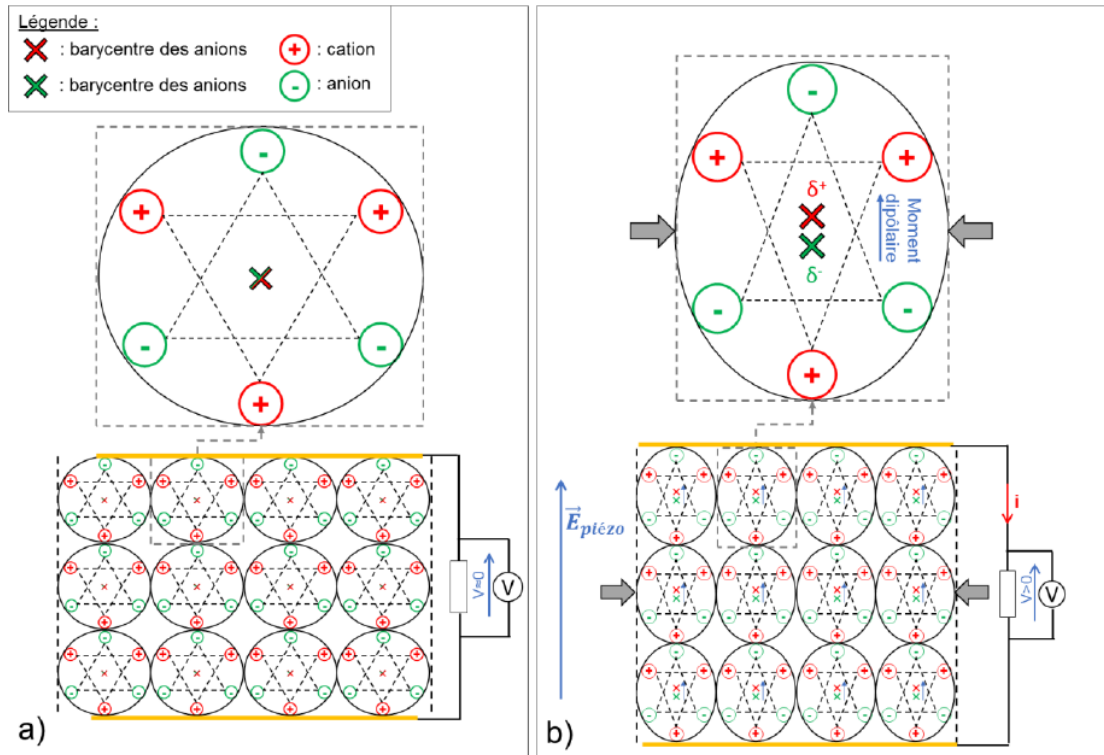


Figure 1. (a) Représentation de la disposition des atomes dans un solide piézoélectrique au repos. (b) Représentation sous l'effet d'une contrainte en compression. Les atomes de la liaison ionique sont représentés par des signes (+) et (-) pour les anions et les cations.  $\delta^+$  et  $\delta^-$  représentent le barycentre des charges positives et négatives respectivement [29].

La somme constructive des dipôles créés au niveau de chaque maille entraîne l'apparition d'une polarisation piézoélectrique macroscopique qui engendre à son tour une variation rapide du potentiel entre les surfaces opposées du matériau. Bien que la contrainte soit maintenue, il n'y aura pas davantage de création de charges. Le cristal recherche systématiquement la neutralité électrique dans cette nouvelle position d'équilibre mécanique déformée ce qui se traduit par un rééquilibrage des charges et un retour du potentiel à zéro. Ensuite, dès que la contrainte est relâchée, le même processus se déroule mais dans le sens inverse. En effet, le relâchement de la contrainte mécanique est assimilable à « une contrainte négative » exercée par la force de rappel mécanique du matériau. Cette sollicitation qui se produit dans le sens opposé à celui de la contrainte externe appliquée, engendre une création de charges dans le sens opposé et donc un signal électrique négatif. Au niveau macroscopique, cela se traduit par des cycles de charge et de décharge qui se succèdent, représentés sur la Figure 2. Ce processus sera détaillé plus tard dans le manuscrit.



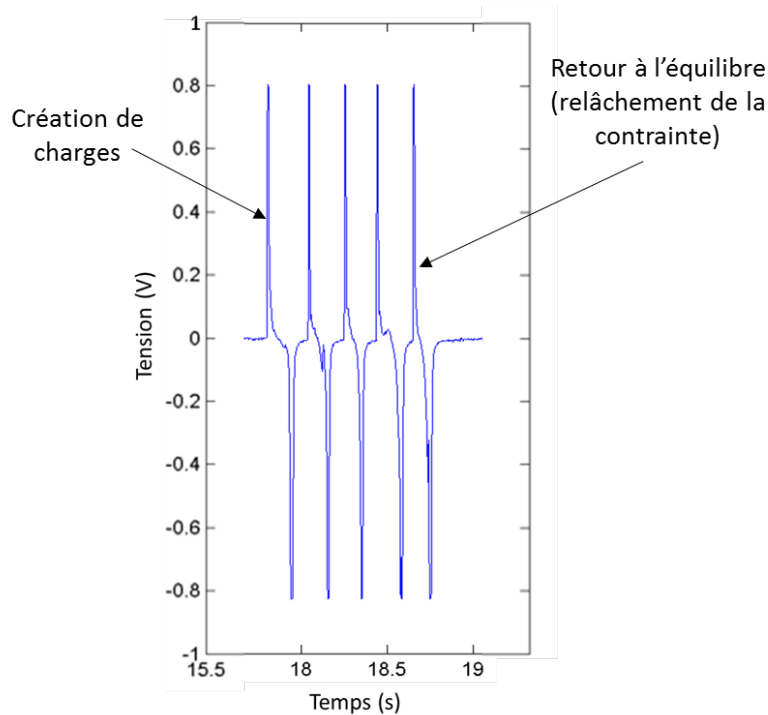


Figure 2. Réponse piézoélectrique d'un dispositif à base de fils de GaN issue des caractérisations expérimentales.

## 1.1.2 Équations de la piézoélectricité

### 1.1.2.1 Les relations fondamentales de la piézoélectricité

Comme on l'a dit auparavant, l'effet piézoélectrique est le résultat de l'interaction électromécanique qui s'opère à l'échelle des atomes d'un cristal dont la maille ne présente pas de centre d'inversion (on verra par la suite que la non-centrosymétrie est une condition nécessaire mais pas suffisante). Cet effet se manifeste par la création d'un champ de déplacement électrique  $\mathbf{D}$  (piézoélectricité directe) sous l'effet d'un champ de contrainte  $\mathbf{T}$  ou par l'apparition d'un champ de déformation  $\mathbf{S}$  sous l'effet d'un champ électrique total  $\mathbf{E}$  (piézoélectricité indirecte) qui a tendance à déformer la structure électronique du matériau intrinsèquement liée à la disposition des atomes dans le cristal. Néanmoins, les deux effets sont corrélés de sorte que l'un peut facilement induire l'autre. Par exemple, quand un cristal est soumis à une contrainte mécanique, celle-ci engendre un champ électrique interne dans le matériau à cause de l'effet piézoélectrique direct. Ce champ électrique peut à son tour, par l'effet indirect, modifier la structure cristalline. L'état final du système correspondra à l'état d'équilibre entre les deux effets. Souvent l'un des deux effets est négligeable devant l'autre ce qui nous mène lors de nos études, à considérer l'un des deux uniquement.

D'une manière générale, l'effet piézoélectrique peut donc se mesurer par deux grandeurs principalement :

- **Le champ de déplacement électrique  $\mathbf{D}$  :**
  - Fonction de la contrainte mécanique externe : *effet direct*.
  - Fonction du champ électrique total  $\mathbf{E}$  : *effet indirect*.
- **Déformation mécanique  $\mathbf{S}$  :**
  - Fonction du champ électrique externe appliqué : *effet indirect*.
  - Fonction de la contrainte appliquée : *effet direct*

Les deux grandeurs principales  $D$  et  $S$  sont toutes les deux fonctions du champ électrique et de la contrainte mécanique. On écrit donc:

$$\begin{cases} D = D(E, T) \\ S = S(E, T) \end{cases}$$

Par différentiation, on retrouve:

$$\begin{cases} D = \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right)_T E + \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E T \\ S = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T E + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E T \end{cases}$$

On note:

- $\varepsilon^T = \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right)_T$  : décrit la variation du champ de déplacement électrique par rapport au champ électrique. Cette grandeur est donc homogène à une permittivité. Il s'agit du tenseur anisotrope de permittivité du matériau.
- $d^E = \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_E$  : décrit la variation du champ de déplacement électrique par rapport à la contrainte mécanique. Il s'agit donc du tenseur piézoélectrique décrivant l'effet direct à champ électrique externe nul.
- $d^T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T$  : décrit la variation du champ de déformation par rapport au champ électrique appliqué. Il s'agit donc du tenseur piézoélectrique décrivant l'effet indirect à contrainte nulle.
- $s^E = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_E$  : décrit la variation de la déformation par rapport à la contrainte appliquée. Il s'agit de la matrice de compliance du matériau à champ nul et qui représente l'inverse de la matrice d'élasticité.

Le système d'équation décrivant un système piézoélectrique s'écrit donc :

$$\begin{cases} D = \varepsilon^T E + d^E T \\ S = d^T E + s^E T \end{cases}$$

*Équation 1. Système d'équations de la piézoélectricité.*

Les variables  $\varepsilon^T$ ,  $d^E$ ,  $d^T$ ,  $s^E$  sont des tenseurs. Par conséquent, le système Équation 1 peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} S \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^E & d^T \\ d^E & \varepsilon^T \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T \\ E \end{bmatrix}$$

*Équation 2. Écriture matricielle du système d'équations de la piézoélectricité.*

La forme matricielle ci-dessus est une écriture compacte et simplifiée qui permet de regrouper l'ensemble des équations décrivant le système piézoélectrique en une équation dont les termes sont des vecteurs ou des tenseurs.

### 1.1.2.1.1 Equations de l'effet piézoélectrique direct

Dans l'équation qui décrit l'effet piézoélectrique direct ( $\mathbf{D} = \mathbf{d}^E \mathbf{T} + \boldsymbol{\varepsilon}^T \mathbf{E}$ ),  $\mathbf{D}$  est un vecteur qui possède trois composantes  $D_x$ ,  $D_y$  et  $D_z$ , selon les trois axes du repère spatial (x,y,z) tandis que  $\mathbf{T}$  est un tenseur symétrique de taille 3×3 qui s'écrit :

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{pmatrix}$$

Étant symétrique, ce tenseur peut être décrit par la donnée des 6 composants indépendants à savoir  $T_{xx}$ ,  $T_{yy}$ ,  $T_{zz}$ ,  $T_{yz}$ ,  $T_{xz}$ ,  $T_{xy}$ . Par conséquent, il peut être ramené à un vecteur à 6 composantes selon la notation de Voigt. D'après cette convention, nous avons :

$$T_{xx} \rightarrow T_1, T_{yy} \rightarrow T_2, T_{zz} \rightarrow T_3, T_{yz} \rightarrow T_4, T_{xz} \rightarrow T_5, T_{xy} \rightarrow T_6$$

Ainsi,

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix}$$

Pareillement, pour les directions du repère spatial (x,y,z), nous avons d'après la même notation :

$$x \rightarrow 1, y \rightarrow 2 \text{ et } z \rightarrow 3$$

Le champ électrique  $\mathbf{E}$  possède trois composantes  $E_{xx}$ ,  $E_{yy}$  et  $E_{zz}$  qui sont notées  $E_1$ ,  $E_2$ , et  $E_3$  respectivement. La matrice de permittivité quant à elle possède trois composantes  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  et  $\varepsilon_{zz}$  notées  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$  respectivement.

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \text{ et } \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

Quelle que soit la composante  $i$  du champ de déplacement électrique, celle-ci peut être engendrée par les contraintes  $T_{jk}$  induites selon les 6 directions possibles, à savoir xx, yy, zz, xy, xz et yz, chacune étant pondérée par un coefficient  $d_{i(jk)}^E$  associé à chacune des directions. Par conséquent, nous avons :

$$\forall i \in \{x, y, z\} D_i = \sum_{jk} d_{i(jk)}^E T_{jk} + \varepsilon_i E_i, jk \in \{xx, yy, zz, yz, xz, xy\}$$

Le coefficient  $d_{i(jk)}^E$  correspond à la contribution de la contrainte selon la direction  $\mathbf{jk}$  à la composante  $i$  du champ de déplacement électrique.

En adoptant la notation de Voigt, on retrouve :

$$\forall i \in \{1,2,3\}, \quad D_i = \sum_{j=1}^6 d_{ij}^E T_j + \varepsilon_i E_i$$

Équation 3. Expression du champ de déplacement électrique dans un matériau piézoélectrique.

La grandeur  $d^E$  est un tenseur de type  $3 \times 6$  qui peut s'écrire sous la forme d'une matrice, selon l'écriture suivante, en contractant les indices liés à la direction selon la convention donnée par la notation de Voigt :

$$(d_{i\alpha}^E)_{i \in \{1,2,3\}, 1 \leq \alpha \leq 6}$$

L'écriture matricielle de l'équation de l'effet piézoélectrique direct est donnée par :

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11}^E & d_{12}^E & d_{13}^E & d_{14}^E & d_{15}^E & d_{16}^E \\ d_{21}^E & d_{22}^E & d_{23}^E & d_{24}^E & d_{25}^E & d_{26}^E \\ d_{31}^E & d_{32}^E & d_{33}^E & d_{34}^E & d_{35}^E & d_{36}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Équation 4. Équation matricielle des composantes du champ de déplacement électrique dans un matériau piézoélectrique.

### 1.1.2.1.2 Equations de l'effet piézoélectrique indirect

Le même raisonnement s'applique à l'effet piézoélectrique indirect ( $S = d^T E + s^E T$ ). Le tenseur de déformation  $S$  est un tenseur symétrique de taille  $3 \times 3$ . Il peut donc être ramené à un vecteur à 6 composantes  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$  selon la notation de Voigt.

D'autre part, chaque composante d'un champ électrique total  $E$  selon une direction donnée  $x, y, z$  de l'espace, peut induire une déformation selon les 6 directions :  $yy, zz, yz, xz, xy, xy$  qui va s'ajouter à une éventuelle contrainte externe appliquée. En d'autres mots, une déformation  $S_{ij}$  selon une direction donnée  $ij$  est le résultat de la contribution de toutes les composantes  $E_k$  du champ électrique, chacune étant pondérée par un coefficient correspondant noté  $d_{(ij)k}^T$ . Cela se traduit par l'expression suivante:

$$\forall i, j \in \{x, y, z\}, \forall k \in \{x, y, z\} \forall l, n \in \{x, y, z\} \quad S_{ij} = \sum_k d_{(ij)k}^T E_k + \sum_{l,n} s_{ij,ln}^E T_{ln}$$

Équation 5. Expression du tenseur de déformation dans un matériau piézoélectrique.

Selon la notation de Voigt :

$$\forall i \in \llbracket 1,6 \rrbracket \forall j \in \llbracket 1,6 \rrbracket \quad S_i = \sum_k d_{ik}^T E_k + \sum_j s_{ij}^E T_j, k \in \{1,2,3\}$$

L'écriture matricielle de l'équation de la piézoélectricité indirecte est donnée, en notation de Voigt, par :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11}^E & d_{12}^E & d_{13}^E \\ d_{21}^E & d_{22}^E & d_{23}^E \\ d_{31}^E & d_{32}^E & d_{33}^E \\ d_{41}^E & d_{42}^E & d_{43}^E \\ d_{51}^E & d_{52}^E & d_{53}^E \\ d_{61}^E & d_{62}^E & d_{63}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & S_{14}^E & S_{15}^E & S_{16}^E \\ S_{21}^E & S_{22}^E & S_{23}^E & S_{24}^E & S_{25}^E & S_{26}^E \\ S_{31}^E & S_{32}^E & S_{33}^E & S_{34}^E & S_{35}^E & S_{36}^E \\ S_{41}^E & S_{42}^E & S_{43}^E & S_{44}^E & S_{45}^E & S_{46}^E \\ S_{51}^E & S_{52}^E & S_{53}^E & S_{54}^E & S_{55}^E & S_{56}^E \\ S_{61}^E & S_{62}^E & S_{63}^E & S_{64}^E & S_{65}^E & S_{66}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix}$$

Équation 6. Équation matricielle donnant l'expression des composantes du champ de déformation dans un matériau piézoélectrique selon la notation de Voigt.

### 1.1.2.2 Equations du potentiel électrique dans les fils semi-conducteurs piézoélectriques

Dans ce qui précède, le potentiel piézoélectrique créé au sein du matériau peut être calculé à partir des équations de Maxwell de l'électrostatique. En effet, le champ de déplacement électrique  $\mathbf{D}$  est donné par la somme du vecteur champ électrique  $\mathbf{E}$  et polarisation  $\mathbf{P}$  :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

Et

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}$$

Équation 7. Équation du champ de déplacement électrique.

Pour un matériau piézoélectrique semiconducteur, la divergence du champ de déplacement électrique est donnée par la densité volumique des charges libres introduites par le dopage:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{libre}}$$

Quant au vecteur de polarisation  $\mathbf{P}$ , il correspond à la polarisation piézoélectrique et sera désormais noté  $P_{pz}$

Par conséquent, l'Équation 7 s'écrit :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \rho_{\text{libre}} - \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}_{pz}$$

On retrouve l'expression du potentiel électrique généré dans un matériau semiconducteur piézoélectrique.

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla^2 V = -(\rho_{\text{libre}} - \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}_{pz})$$

Équation 8. Équation de Poisson donnant l'expression du potentiel piézoélectrique dans un matériau piézoélectrique semiconducteur dopé.

D'autre part, à partir de l'équation 7, on peut déduire que l'expression des charges piézoélectriques  $\rho_{pz}$  s'écrit :

$$\rho_{pz} = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{P}$$

Équation 9. Expression des charges piézoélectriques en fonction du vecteur de polarisation piézoélectrique.

Le vecteur de polarisation électrique  $\mathbf{P}$  ( $\mathbf{P}_{pz}$ ) est calculé à partir de l'état de déformation  $\mathbf{S}$  ou la contrainte mécanique  $\mathbf{T}$  selon les équations suivantes, données dans la notation de Voigt :

$$\forall i \in \{1,2,3\}, P_i = \sum_{j=1}^6 d_{ij}^E T_j$$

Équation 10. Expression des composantes du vecteur de polarisation piézoélectrique en fonction du vecteur contrainte  $T$ .

Ou encore :

$$\forall i \in \{1,2,3\}, P_i = \sum_{j=1}^6 e_{ij} S_j \text{ avec } e_{ij} = d_{ij}^E (s_{ij}^E)^{-1}$$

Équation 11. Expression des composantes du vecteur de polarisation en fonction du vecteur de déformation  $S$ .

L'expression  $(s_{ij}^E)^{-1}$  représente l'inverse de la matrice de compliance, qui est donc la matrice d'élasticité.

L'écriture matricielle de l'équation donnant le vecteur de polarisation est :

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11}^E & d_{12}^E & d_{13}^E & d_{14}^E & d_{15}^E & d_{16}^E \\ d_{21}^E & d_{22}^E & d_{23}^E & d_{24}^E & d_{25}^E & d_{26}^E \\ d_{31}^E & d_{32}^E & d_{33}^E & d_{34}^E & d_{35}^E & d_{36}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix}$$

Équation 12. Expression matricielle du vecteur de polarisation piézoélectrique en fonction du vecteur contrainte  $T$ .

### 1.1.2.3 Dynamique de génération du potentiel piézoélectrique

Le comportement temporel du potentiel piézoélectrique dépend de la vitesse à laquelle la déformation mécanique est appliquée. D'après l'Équation 9, nous avons :

$$\rho_{pz} = - \left( \frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} + \frac{\partial P_z}{\partial z} \right) = \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial P_i}{\partial i}$$

D'après l'Équation 10 :

$$\rho_{pz} = - \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=1}^6 d_{ij}^E \times \frac{\partial T_j}{\partial i}$$

Les termes  $\frac{\partial T_j}{\partial i}$  représentent les gradients de la contrainte de direction  $j$ , selon la direction de l'espace  $i$  dans le matériau ( $i = x, y$  ou  $z$ ). La description du comportement dynamique est obtenue par dérivation par rapport au temps. Nous obtenons :

$$\frac{d\rho_{pz}}{dt} = - \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=1}^6 d_{ij}^E \times \frac{\partial T_j}{\partial i} \frac{dt}$$

A partir de l'Équation 11, nous montrons aussi que cette expression peut s'écrire en fonction du vecteur de déformation  $S$  :

$$\frac{d\rho_{pz}}{dt} = - \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=1}^6 e_{ij} \times \frac{\left(\frac{\partial S_j}{\partial t}\right)}{dt}$$

Ainsi la variation du « courant volumique » piézoélectrique dans le temps dépend des termes  $\frac{\left(\frac{\partial T_j}{\partial t}\right)}{dt}$  et  $\frac{\left(\frac{\partial S_j}{\partial t}\right)}{dt}$  qui représentent les variations du gradient de la contrainte et du gradient de la déformation en fonction du temps respectivement ; d'où la dépendance du potentiel piézoélectrique mesuré vis-à-vis de la dynamique de la déformation mécanique.

### 1.1.3 Classes de matériaux piézoélectriques

Comme nous l'avons introduit précédemment, les propriétés piézoélectriques d'un matériau sont liées aux symétries de sa structure cristalline. L'ensemble des matériaux qui existent dans la nature sont classés en 32 classes cristallines : 21 sont non-centrosymétriques dont 20 piézoélectriques. Certains types de matériaux piézoélectriques sont dotés naturellement d'une polarisation permanente représentée comme un dipôle électrostatique lié au cristal et sensible aux fluctuations de la température. Il s'agit de la sous-catégorie des matériaux dits **pyroélectriques**. Ces matériaux représentent 10 classes cristallines dites polaires. D'autre part, parmi ces matériaux pyroélectriques, on distingue une catégorie dont la polarisation spontanée peut être modifiée voire même inversée par l'application d'un champ électrique externe (procédé de polarisation) selon un cycle d'hystérésis. Il s'agit des matériaux **ferroélectriques**. Ces derniers ne sont ferroélectriques que dans un domaine de température et de pression donné. En effet, au-delà d'une certaine valeur de température, appelée température de Curie ( $T_c$ ), ces matériaux basculent dans une phase dite **para-électrique** dans laquelle la polarisation totale est nulle. Cette transition de phase est réversible ; le matériau retrouve ses propriétés ferroélectriques quand la température redescend en-dessous de la température de Curie. Néanmoins, la signature ferroélectrique initiale est systématiquement perdue mais peut être régénérée par un procédé de polarisation. L'organigramme suivant synthétise les relations entre les différentes familles de matériaux selon leurs structures cristallines.

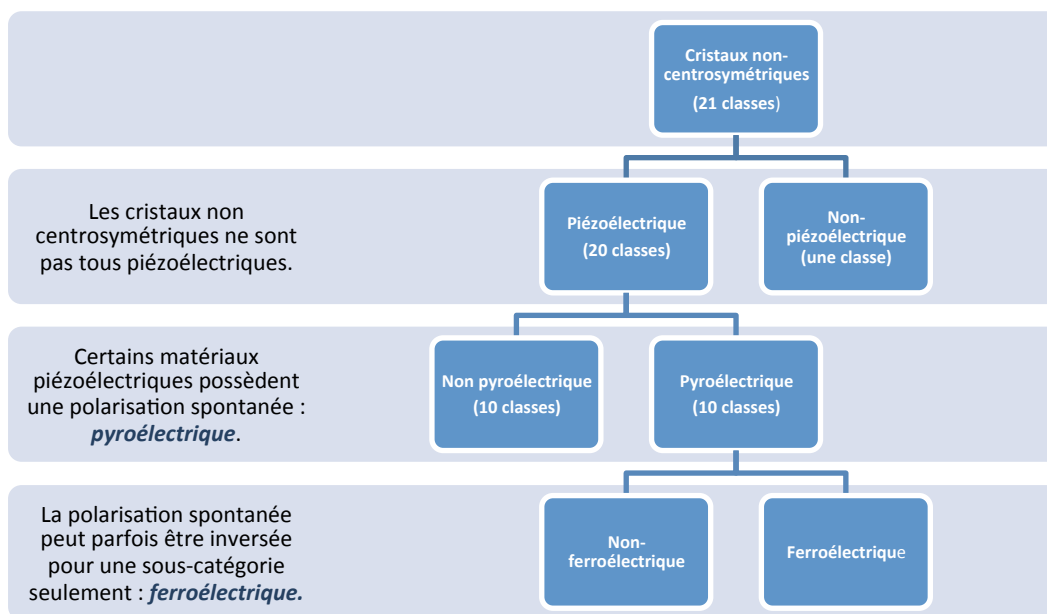


Figure 3. Organigramme montrant les liens entre les différentes catégories de matériaux à cristaux non-centrosymétriques.

Parmi les matériaux piézoélectriques les plus utilisés figurent certains oxydes (ferroélectriques et non ferroélectriques) utilisés pour la fabrication de céramiques, quelques polymères ou encore des monocristaux semiconducteurs.

### 1.1.3.1 Les oxydes ferroélectriques et non-ferroélectriques

Les oxydes ferroélectriques cristallisent le plus souvent en structure Pérovskite non-centrosymétrique sous la forme  $ABO_3$  et sont souvent constitués d'atomes métalliques ou métalloïdes en liaison covalente ou ionique avec des atomes d'oxygène. Dans cette catégorie, la piézoélectricité est engendrée par le décalage des cations A et B par rapport au centre du polyèdre d'oxygène. Cette asymétrie se manifeste par la création d'une polarisation spontanée (dipôle intrinsèquement lié à la maille cristalline) qui attribue au matériau son caractère ferroélectrique et donc piézoélectrique. Parmi ces matériaux, on retrouve le titanate de baryum  $BaTiO_3$  (BTO), le titanate de plomb  $PbTiO_3$ , le titanate de zirconium  $ZrTiO_3$  ou encore le titano-zirconate de plomb  $Pb(Zr_{1-x}Ti_xO_3)$  communément connu sous le nom de PZT. Les oxydes ferroélectriques cristallisent également en structure tungstène-bronze dont la formule générale est donnée par  $A_xB_2O_6$ .

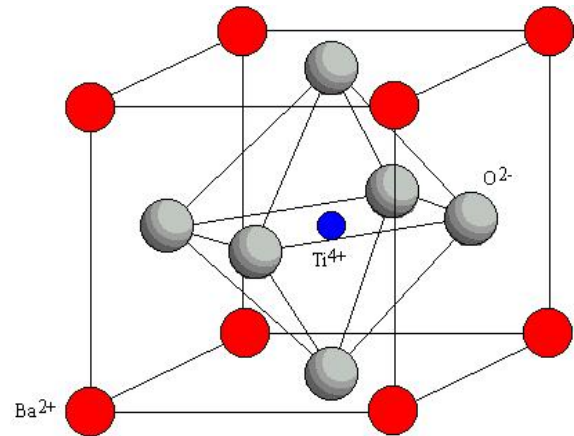


Figure 4. Représentation tridimensionnelle de la maille cristalline du  $BaTiO_3$ .

Ces matériaux sont souvent utilisés pour la fabrication de céramiques piézoélectriques massives largement développées dans l'industrie du fait de leurs coefficients piézoélectriques importants ainsi que leur faible coût de fabrication. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées par l'agglomération, à haute pression et à haute température, de la poudre d'un matériau de base. Ce procédé se nomme le frittage. Elles peuvent aussi être obtenues par la solidification du matériau de base à haute température. Ces matériaux subissent un procédé de polarisation, à haute température et sous champ électrique intense, afin d'aligner les dipôles piézoélectriques associés aux différents grains cristallins et de leur octroyer un caractère piézoélectrique à l'échelle macroscopique. Nombre de ces matériaux peut à présent également être déposé en couche mince par des procédés classiques tels que l'évaporation ou la pulvérisation.

D'autres oxydes n'ayant pas de polarisation spontanée possèdent également des propriétés piézoélectriques tels que le Quartz ( $SiO_2$ ), des phosphates et des arsénates comme le  $GaPO_4$ , le  $GaAsO_4$  ou  $FePO_4$ . Du fait de l'absence de polarisation spontanée, ces matériaux sont dits non-ferroélectriques. Ils possèdent des coefficients piézoélectriques et de couplage électromécanique plus faibles que les oxydes ferroélectriques.

### 1.1.3.2 Les polymères synthétiques

Les polymères sont des macromolécules constituées d'une chaîne de monomères élémentaires liés par des liaisons covalentes. L'effet piézoélectrique dans cette catégorie de matériaux fut découvert dans les années 70 dans le difluorure de polyvinylidène, dont le nom commercial est PVDF, polarisé sous champ électrique externe [30]. Les polymères piézoélectriques possèdent des coefficients piézoélectriques moins importants que ceux des oxydes ferroélectriques. De plus, leurs coefficients de couplage électromécanique sont très faibles ce qui induit beaucoup de pertes mécaniques. Néanmoins, il est important de souligner plusieurs avantages que présentent ces matériaux notamment leurs faibles permittivité diélectrique et conductivité



thermique. D'autre part, grâce à leur flexibilité, ils offrent la possibilité d'être utilisés dans le domaine de l'électronique souple et sur de grandes surfaces. Il existe trois sous-catégories de polymères piézoélectriques :

**a- Les polymères piézoélectriques massifs :**

Parmi les polymères piézoélectriques massifs, les plus connus et les plus utilisés dans l'industrie, on retrouve le PVDF et le parylène-C [31]. Ces polymères ne possèdent généralement pas de propriétés piézoélectriques intrinsèques à l'échelle macroscopique. Leurs structures cristallines sont amorphes ou semi-cristallines. La nature piézoélectrique leur est octroyée par le biais du processus de polarisation qui aligne les dipôles piézoélectriques existant à l'échelle moléculaire. Ce procédé consiste à appliquer un champ électrique externe au matériau placé à haute température. L'augmentation de la température permet de provoquer la fluctuation des dipôles moléculaires pour faciliter leur alignement suivant la direction du champ électrique appliqué. Cette étape de polarisation sous champ électrique externe est nécessaire pour stabiliser les propriétés de ces matériaux. Les procédés de polarisation qu'ils subissent définissent leurs propriétés piézoélectriques en termes de polarité et de polarisation spontanée.

**b- Les polymères composites :**

Les polymères composites sont un mélange de nanomatériaux piézoélectriques (microparticules, microfibrilles,..) intégrés dans une matrice de polymère non piézoélectrique. Les propriétés piézoélectriques de cette catégorie de polymères dépendent des matériaux qui y sont intégrés.

**c- Les polymères cellulaires :**

Ces polymères sont des isolants possédant des charges fixes intégrées. Ils contiennent des poches de gaz sous forme de lentilles micrométriques. L'application d'un champ électrique externe intense au travers du matériau conduit à l'ionisation du gaz et à l'accumulation de charges résiduelles à la surface du polymère; ce qui lui confère un caractère piézoélectrique. Le polypropylène est un polymère piézoélectrique très connu qui appartient à cette sous-catégorie.

### **1.1.3.3 Les matériaux semiconducteurs piézoélectriques**

Les semiconducteurs piézoélectriques sont essentiellement des semiconducteurs des groupes III-V et II-VI. Ceux-ci cristallisent en phase Zinc Blende (cubique) ou en phase Wurtzite (hexagonale) comme le GaN, AlN et InN. Pour les nitrures, la piézoélectricité se manifeste dans la phase Wurtzite uniquement, à cause de l'absence de symétrie d'inversion. De plus, de par la différence d'électronégativité entre les éléments des colonnes III et V, le nuage électronique de la liaison ionique est attiré vers l'atome le plus électronégatif. Il en résulte un dipôle électrostatique permanent et intrinsèquement lié au cristal qui engendre une polarisation spontanée. La présence de cette polarisation spontanée attribue à ces matériaux des propriétés pyroélectriques également.

### **1.1.4 Les nanofils piézoélectriques**

La structure unidimensionnelle appliquée aux matériaux piézoélectriques leur confère des propriétés intéressantes d'un point de vue mécanique et électrique. En effet, les nanofils sont caractérisés par une excellente qualité cristalline. Contrairement aux couches minces dans lesquelles les défauts peuvent se propager dans tout le volume du matériau, les dislocations dans les fils sont uniquement localisées au niveau

du pied au voisinage du substrat, puis se courbent sous l'effet d'une force image imposée par l'existence de surfaces libres (faces latérales des fils) [32] [33]. En outre, les faibles dimensions de ces structures réduisent les effets du fort désaccord de maille qui existe entre le substrat de croissance et le matériau déposé ce qui induit une faible densité de dislocations de désaccord paramétrique. Par conséquent, les nanofils possèdent de meilleures propriétés mécaniques que le matériau massif et peuvent endurer de larges déformations élastiques sans provoquer de rupture [34] [35] [36] d'où l'intérêt de les utiliser pour des applications dans le domaine de l'électronique souple [24] [37], [38] [39]. D'autre part, une faible énergie cinétique est nécessaire pour déformer ces structures du fait de leurs dimensions nano ou micrométriques. Ainsi, ils sont dotés d'une grande sensibilité mécanique et offrent la possibilité de détecter des forces de l'ordre du nano-newton. Des études réalisées sur des fils de GaN crûs selon différents axes cristallographiques ont démontré l'existence d'une corrélation entre la taille des nanofils et le module de Young qui définit la rigidité du matériau. En se basant sur des mesures micrométriques appuyées par des simulations atomistiques, Bernal *et al.* [40] ont établi l'augmentation du module de Young pour des structures de diamètre inférieur à 20 nm. Il a aussi été démontré qu'au-delà de cette dimension critique, la valeur du module de Young tendait vers celle du matériau massif [41][42]. De plus, Huang *et al.*, [35] ont rapporté que les nanofils de GaN, tout comme ceux de ZnO [43] possèdent une limite de fracture supérieure à celle du matériau massif [44]. Ces matériaux sont donc robustes et sont dotés d'une grande résistance à la fatigue ce qui est une caractéristique très favorable vis-à-vis de l'amélioration de la durée de vie des dispositifs qui les contiennent.

Du point de vue électrique, peu d'études expérimentales ont été réalisées afin de quantifier les valeurs du tenseur piézoélectrique dans les nanostructures unidimensionnelles. Minary *et al.* [45] ont démontré expérimentalement que les coefficients piézoélectriques de nanofils de GaN dépassaient jusqu'à six fois ceux du matériau massif. Leur mesure consistait à appliquer un champ électrique selon les trois directions de l'espace et de mesurer la déformation par le biais d'une pointe AFM en contact avec le fil. Néanmoins, cette étude a été réalisée sur un nombre restreint de fils (4 fils uniquement) d'où l'absence d'une statistique suffisante. D'autre part, la mesure est fortement influencée par l'impédance du système de mesure, à la fois mécanique et électrique, et de la rigidité de la pointe AFM ce qui peut induire une forte variabilité des résultats. Enfin, on peut supposer que l'amplitude et la distribution du champ électrique appliqué soient forcément perturbées par l'environnement de l'expérience, ce qui induirait une incertitude quant aux ordres de grandeur mesurés. Des études basées sur des simulations *ab initio* ont été menées sur des fils de GaN afin d'évaluer les coefficients piézoélectriques à partir de modèle quantique [46]. Agrawal *et al.* ont prouvé grâce à ces calculs l'existence d'une forte corrélation entre la taille (diamètre) et les coefficients piézoélectriques. Néanmoins, ces calculs ne tiennent pas compte des effets de surface [47] [48] qui sont prépondérants dans les structures nanométriques d'autant plus que les tailles des nanofils simulés varient entre 0.6 et 2.4 nm. Le tableau suivant donne les valeurs des coefficients piézoélectriques du GaN mesurés et calculés en comparaison avec le matériau massif.

Diamètre (nm)	Coefficients mesurés (pm/V) [45]	Coefficients calculés (Val Abs) (C/m <sup>2</sup> ) [46]	Coefficients massif (pm/V) [49] [50]
64	$d_{15} = -9.9 (+/- 0.7)$	Pas de données	$d_{33} = 2.4 - 3.8$ $d_{13} =$ $d_{15} = -3.2$
156	$d_{13} = -10.1 (+/- 2.3)$ ou $-8.2 (+/- 1.3)$ $d_{33} = 12.4$		
191	$d_{15} = -10.5 +/- 0.8$		
0.6 à 2.4		$e_{33} = 50 - 20$ (C/m <sup>2</sup> )	$e_{33} = 0.225-0.338$ (C/m <sup>2</sup> )

Tableau 1. Tableau comparatif des valeurs des coefficients piézoélectriques des nanofils de GaN mesurées et calculées.

Les calculs et les mesures expérimentales rapportés dans la littérature [35, 36, 38, 39] concernent uniquement les fils ayant des diamètres faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et pouvant être synthétisés par épitaxie par jet moléculaire (MBE) par exemple [51][8]. Or les fils utilisés dans le cadre de cette thèse sont synthétisés par épitaxie en phase vapeur à base d'organométalliques (MOVPE). Cette méthode, qu'on présentera en détail dans la suite du chapitre, fournit des fils d'un diamètre de l'ordre du micromètre (0.5 à 3  $\mu m$ ). Ainsi, les effets liés aux petits diamètres sont quasi-inexistants dans les structures utilisées. Ceci justifie que nous utiliserons les coefficients des matériaux massifs dans la suite de ces travaux.

## 1.2 Le nitrure de gallium

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semiconducteur de la famille des III-V. C'est un matériau très prometteur compte tenu de ses propriétés physiques. Il est largement utilisé dans des applications en microélectronique comme les transistors de puissance (HEMT) [52] grâce à sa grande tension de claquage [53], [54] mais aussi en optoélectronique pour la fabrication de LEDs à partir de couches 2D [55], de puits quantiques [56][57] ou à base de fils en structure cœur-coquille [22], [58] [59]. Ses propriétés piézoélectriques et ferroélectriques sont aussi exploitées pour la fabrication de capteurs flexibles [24] et de récupérateurs d'énergie [25], [60]. Dans cette partie, nous allons présenter les propriétés cristallographiques, semiconductrices, mécaniques et piézoélectriques du matériau.

### 1.2.1 Structures cristallines

Le GaN, tout comme les autres matériaux semiconducteurs à base de nitrure (AlN, InN et leurs alliages), cristallise sous deux phases différentes :

- La phase cubique blende de Zinc (ZB) dans laquelle les plans atomiques sont disposés selon l'ordre ABCABC dans la direction  $[111]$  comme on le schématise sur la figure suivante avec des cercles bleus et roses indiquant les atomes N et Ga respectivement. La représentation 3D de la disposition des atomes dans la maille cristalline est illustrée sur l'image de droite. Les atomes N et Ga sont représentés en couleur jaune et gris respectivement.

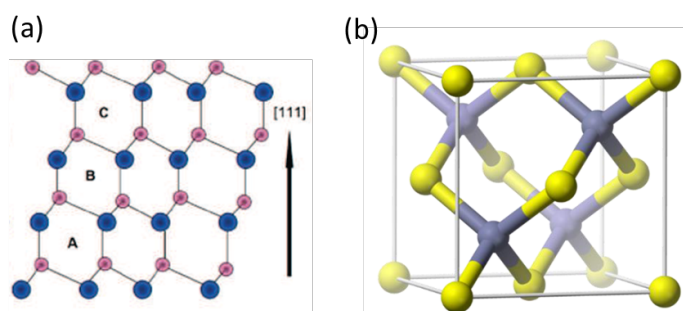


Figure 5. (a) Représentation bidimensionnelle de l'arrangement des atomes du GaN en structure ZB (N en bleu et Ga en rose). (b) Représentation 3D de la maille cristalline du GaN en structure ZB (N en jaune et Ga en gris).

- La phase Wurtzite (WZ), plus stable du point de vue de la thermodynamique, est composée de deux sous-réseaux hexagonaux compacts imbriqués et décalés de  $3/8c$  le long de la direction  $[0001]$  où  $c$  est l'axe principal de la maille hexagonale. Pour cette phase, les plans atomiques sont empilés suivant l'ordre ABAB le long de  $c$ .

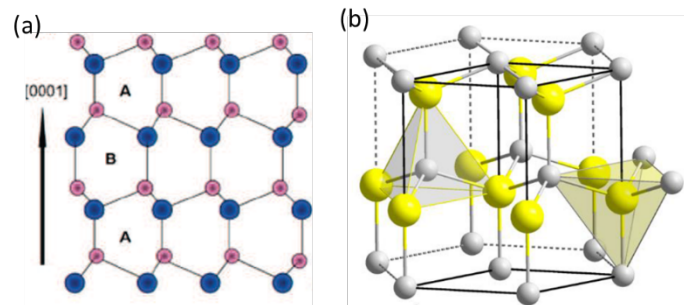


Figure 6. (a) Représentation bidimensionnelle de l'arrangement des atomes du GaN en structure WZ (N en bleu et Ga en rose). (b) Représentation 3D de la maille cristalline du GaN en structure WZ (N en jaune et Ga en gris).

Dans la suite de nos travaux, nous nous intéressons uniquement à la structure Wurtzite qui correspond à la structure cristalline des fils de GaN crûs par MOVPE et de la phase présentant une piézoélectricité intrinsèque comme décrit précédemment. On montre sur la figure suivante, les principaux plans cristallographiques de la structure hexagonale.

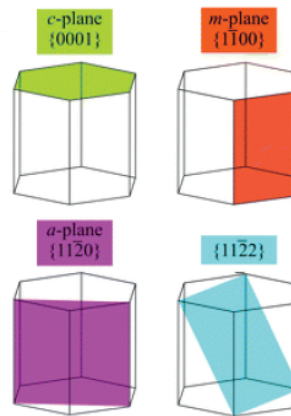


Figure 7. Représentation des quatre principaux plans cristallins de la structure Wurtzite [90].

Les plans sont décrits selon une notation à quatre indices (**h k i l**), utilisable pour la description des plans réticulaires dans la structure hexagonale. Les indices h, k et l sont les indices de Miller, tandis que i est donnée en fonction de h et k par  $i = -(\mathbf{h} + \mathbf{k})$  étant donné qu'un espace tridimensionnel ne peut pas être décrit par une famille libre de 4 vecteurs. Cette notation à quatre indices est particulièrement utile pour identifier les plans cristallins équivalents grâce aux permutations d'indices. Par exemple, il est plus facile d'identifier la similarité entre les plans  $(11\bar{2}0)$  et  $(1\bar{2}10)$  que lorsqu'ils sont décrits par les trois indices de Miller uniquement, à savoir  $(110)$  et  $(1\bar{2}0)$  respectivement.

La structure de la maille hexagonale peut être définie par trois paramètres, à savoir la longueur **a** des côtés de la base hexagonale et la hauteur **c** de la maille. Le Tableau 2 donne les valeurs de ces paramètres pour le GaN, l'AlN et l'InN dans les conditions normales de pression atmosphérique et de température (300 K) [61], [62].

Paramètre de maille	GaN	InN	AlN
<b>a</b> (Å)	3.189	3.545	3.112
<b>c</b> (Å)	5.185	5.702	4.982

Tableau 2. Tableau des paramètres de maille des éléments III-V [61], [62].

Il est possible de synthétiser des alliages de ces matériaux, comme c'est le cas pour l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  utilisé dans les technologies HEMT, ou le  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  utilisés pour la fabrication de LEDs. Dans ce cas de figure, les paramètres de maille de ces composants sont approximés par la loi de Vegard [63]. Pour deux éléments A et B de la colonne 5, nous avons :

$$a_{A_xB_{1-x}N} = xa_A + (1-x)a_B$$

$$c_{A_xB_{1-x}N} = xc_A + (1-x)c_B$$

Équation 13. Loi de Vegard.

Dans cette thèse, nous avons employé le matériau GaN car sa croissance est bien maîtrisée. Il aurait été très difficile d'obtenir des fils longs d'AlN ou d'augmenter significativement la composition d'Indium dans l'InGaN sans introduire de nombreux défauts.

### 1.2.2 Polarités du GaN et polarisation spontanée

La phase Wurtzite est non-centrosymétrique et ne possède pas un centre d'inversion selon l'axe cristallographique  $c$  (Figure 7). Par conséquent, les directions  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes. On distingue donc deux orientations possibles appelées polarités définies par le sens de la liaison métal-N :

- La **polarité métallique** ou **polarité-Ga** correspond à la direction cristallographique  $[0001]$  (notée  $c$  auparavant) avec une liaison Ga-N dirigée vers la surface, orientée d'un atome Ga vers l'atome N.

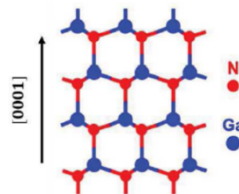


Figure 8. Représentation de l'ordre des atomes dans un cristal de GaN de polarité métallique.

- La **polarité azote** ou **polarité-N** correspondant à la direction cristallographique  $[000\bar{1}]$  avec une liaison Ga-N orientée depuis l'atome N vers l'atome Ga.

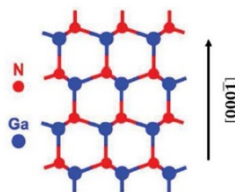


Figure 9. Représentation de l'ordre des atomes dans un cristal de GaN de polarité azote.

Beaucoup de propriétés physiques du matériau, dont les mécanismes de croissance, la morphologie, la stabilité thermique, la réactivité de la surface ainsi que la réponse piézoélectrique [64], dépendent directement de la polarité du cristal [65], [66]. Cette dernière peut être déterminée en ayant recours à des techniques de caractérisation telles que la diffraction d'électrons en faisceaux convergents (CBED) ou encore la diffraction anormale [67]. La polarité N quant à elle est sensible à l'attaque chimique du KOH. Elle peut donc être déterminée par gravure chimique. Les fils de polarité Ga ont une forme pyramidale tandis que les fils de polarité N possèdent généralement une section plane de forme hexagonale. Dans les fils crûs par épitaxie, il est parfois possible d'avoir plusieurs polarités dans un seul fil avec des parois d'inversion de domaines (IDB). Ce point sera discuté plus loin.

Dans les éléments de la famille III-V, la liaison est fortement ionique à cause de la différence d'électronégativité qui existe entre les atomes Ga, (Al et In) d'une part et l'azote d'autre part. Par conséquent, le nuage électronique de la liaison se retrouve décalé vers l'atome d'azote. La liaison métal-N est donc assimilable à un dipôle électrostatique permanent dont le barycentre des charges négatives est localisé vers l'atome N et celui des charges positives vers l'atome métal. L'absence de centre d'inversion le long de la direction [0001] empêche la compensation de ces dipôles ce qui engendre au niveau macroscopique une **polarisation spontanée** ( $P_{sp}$ ) intrinsèquement liée au cristal. Selon la convention, le vecteur  $P_{sp}$  est orienté le long de l'axe ( $\vec{c}$ ), c'est-à-dire selon la direction [000 $\bar{1}$ ] de l'atome N vers l'atome Ga, et ce quel que soit la polarité du cristal. Les valeurs de la polarisation spontanée peuvent être estimées par des calculs *ab-initio*. Le tableau suivant donne les valeurs de cette grandeur pour les nitrures d'éléments III.

	GaN	InN	AlN
$P_{sp}$ (Cm $^{-2}$ )	-0.029	-0.032	-0.081

Tableau 3. Tableau des valeurs des polarisations spontanées des nitrures [61].

La réponse piézoélectrique totale d'un matériau est l'addition de cette polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique engendrée par la déformation. La polarisation piézoélectrique quant à elle dépend de la polarité du cristal (pour une déformation donnée). Pour une contrainte en compression par exemple, le potentiel obtenu sera positif pour un cristal de polarité N et négatif pour une polarité Ga [68]. Le schéma suivant illustre la distribution des charges, le champ électrique et de la polarisation dans un cristal GaN de polarité N en compression et en élongation.

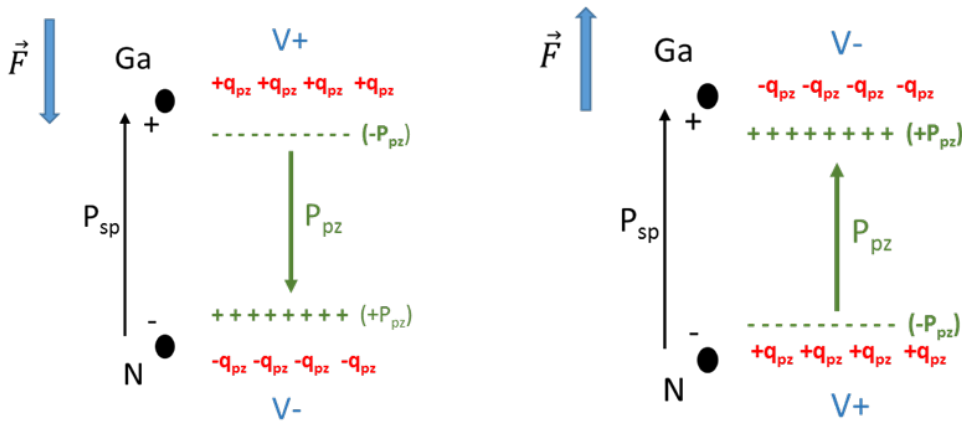


Figure 10. Représentation schématique de la distribution des charges piézoélectriques, des champs électriques et de la polarisation sous compression et élongation pour un cristal de GaN de polarité N.

En effet, d'une façon simplifiée, la compression de la liaison Ga-N entraîne la diminution de l'amplitude du dipôle associé  $\delta = q \cdot d$  du fait de la réduction de la distance  $d$  séparant les barycentres des charges positives et négatives engendrées par l'électronégativité supérieure de l'atome N. Cette réduction de la distance  $d$  se manifeste électriquement par la création d'une polarisation piézoélectrique (négative du côté de l'atome Ga et positive du côté de l'atome N) qui s'oppose à la polarisation spontanée. Par conséquent, des charges piézoélectriques sont engendrées de part et d'autre de la liaison Ga-N accompagnées d'un potentiel piézoélectrique du même signe que l'on pourra calculer à partir de l'Équation 8 (Equation de Poisson).

### 1.2.3 Propriétés semiconductrices

Les semiconducteurs du groupe III-V sont des matériaux à gap direct. Les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, au niveau du point  $\Gamma$ . Dans la phase Wurtzite, une levée de dégénérescence partielle de la bande de valence se produit à cause de l'interaction avec le champ cristallin induit par l'asymétrie de la structure. De plus, l'interaction spin-orbite induit à son tour la dégénérescence de la bande de valence de plus haute énergie. On obtient donc trois niveaux de bande de valence appelés bande de trous lourds, bande de trous légers (issus du couplage spin-orbite) et bande de split-off représentées par les notations A, B et C respectivement sur la Figure 11.

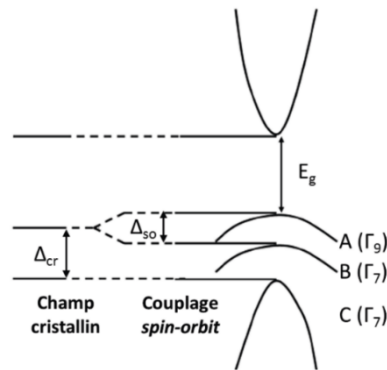


Figure 11. Représentation du diagramme de bande pour un matériau III-V, à gap direct, montrant les différentes bandes.  $E_g$  représente la bande interdite,  $\Delta_{cr}$  le champ cristallin,  $\Delta_{so}$  le split-off.

On donne sur le tableau suivant, les valeurs de bande interdite ( $E_g$ ), de la dégénérescence liée au champ cristallin ( $\Delta_{cr}$ ) et celles induites par le couplage spin-orbite (split-off) ( $\Delta_{so}^{\parallel}$  et  $\Delta_{so}^{\perp}$ ) pour les nitrures GaN, AlN et InN en phase Wurtzite [50], [62], [69].

	GaN	AlN	InN
$E_g$ (eV)	3.51	6.25	0.68
$\Delta_{so}^{\parallel}$ (meV)	12	19	-10
$\Delta_{so}^{\perp}$ (meV)	15	22.5	-6
$\Delta_{cr}$ (meV)	12	-245	44

Tableau 4. Tableau récapitulatif des valeurs de bande interdite, de split-off et du champ cristallin des éléments GaN, InN et AlN [50], [62], [69].

L'énergie de gap des matériaux semiconducteurs dépend de la température (T). Cette dépendance est décrite par la loi de Varshni [70] :

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha \cdot T^2}{\beta + T}$$

Équation 14. Loi de Varshni.

$E_g(0K)$  étant l'énergie de bande interdite à 0 Kelvin. Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  servant au calcul de l'énergie de gap en fonction de la température sont donnés dans le tableau suivant pour les éléments du groupe III-V [50].

	GaN	AlN	InN
$\alpha$ (meV. K <sup>-1</sup> )	0.909	1.799	0.245
$\beta$ (K)	830	1462	624

Tableau 5. Tableau des valeurs des constantes de Varshni.

Dans le nitrure de gallium, le dopage  $n$  est obtenu généralement par l'incorporation d'atomes de silicium (Si), de germanium (Ge) ou d'oxygène (O) [71],[72] [73]. Il s'agit dans la plupart des cas d'un dopage intentionnel dont la valeur dépend du procédé et des conditions de l'épitaixie. Il varie de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ , valeur typique qu'on retrouve dans les couches bidimensionnelles (avec une valeur de quelques  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  en dopage résiduel), jusqu'à  $5.10^{20} \text{cm}^{-3}$  dans les fils de GaN crûs par MOVPE sous flux de silane. Le dopage de type p est tout aussi réalisable, mais plus difficilement, par l'introduction d'atomes de Magnésium (Mg) [74], [75] ou de Carbone (C) [76], [77]. Les énergies d'ionisation des dopants (Si et Mg) dans le GaN sont données sur le tableau suivant :

	Si	Mg
Energie d'ionisation (eV)	0.12 - 0.02	0.26 - 0.6

Tableau 6. Tableau des énergies d'ionisation des dopants Si et Mg dans le GaN [50].

L'utilisation des matériaux semiconducteurs pour leurs propriétés piézoélectriques dans des capteurs ou des récupérateurs d'énergie pose donc potentiellement un problème étant donné que les porteurs libres pourront influencer la réponse piézoélectrique et le profil de potentiel en particulier. Les valeurs de ce dernier seront différentes de celles prédites par les équations de la piézoélectricité seule (Équation 1); d'où la nécessité d'étudier ces effets à l'échelle du fil afin de comprendre l'influence du dopage sur le comportement et les performances électriques des dispositifs dans différentes architectures et plusieurs modes opératoires. Cette étude sera abordée en détail dans le chapitre 4.

## 1.2.4 Propriétés mécaniques et piézoélectriques

### 1.2.4.1 Matrice d'élasticité

Les propriétés mécaniques du GaN sont définies par son tenseur d'élasticité. Le tenseur d'élasticité du GaN en phase Wurtzite relie la contrainte mécanique appliquée à la déformation subie par la loi de Hooke :

$$\forall i, j \in \{x, y, z\}, \forall k, l \in \{x, y, z\} \quad T_{ij} = \sum_{k,l} C_{ij,kl} S_{kl}$$

Équation 15. Équation d'élasticité.

Selon la notation de Voigt, cette équation s'écrit :

$$\forall i \in \llbracket 1, 6 \rrbracket, T_i = \sum_j C_{i,j} S_j, j \in \llbracket 1, 6 \rrbracket$$

Équation 16. Équation d'élasticité en notation de Voigt.

où  $T_i$  et  $S_j$  représentent les composantes des vecteurs contrainte et déformation respectivement et les  $C_{i,j}$  les composantes de la matrice d'élasticité. En effet, d'après l'équation 15, la contrainte  $T_{ij}$  appliquée selon la direction  $j$  sur le plan perpendiculaire à la direction  $i$  est calculée à partir de la somme des déformations



$\varepsilon_{kl}$  induites selon les 6 directions  $kl \in \{xx, yy, zz, xy, zy, zx\}$ , chacune étant pondérée par le coefficient correspondant  $C_{(ij),kl}$ . En tenant compte de la symétrie hexagonale de la structure Wurtzite, la forme tensorielle de l'Équation 16 est donnée par :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Cette expression matricielle utilise les notations conventionnelles  $\sigma$  et  $\varepsilon$  pour décrire la contrainte et la déformation respectivement.

Les coefficients de la matrice d'élasticité peuvent être mesurés ou bien calculés théoriquement par des méthodes *ab initio*. Les valeurs de ces coefficients sont données dans le tableau suivant pour les matériaux GaN, AlN et InN du groupe III-V [78], [79].

Coefficient (GPa)	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$
GaN	390	145	106	398	105
AlN	396	137	108	373	116
InN	223	115	92	224	48

Tableau 7. Tableau des coefficients d'élasticité des matériaux nitrure [78], [79].

#### 1.2.4.2 Tenseur piézoélectrique du GaN

Les champs de déformation ou de contrainte interviennent dans le calcul des composantes du vecteur de polarisation piézoélectrique donné par l'Équation 10 sous la forme générale et par l'Équation 12 sous forme matricielle. La forme du tenseur piézoélectrique et le lien entre ces différents coefficients dépendent du matériau et de sa symétrie cristalline [80]. La réponse piézoélectrique selon un axe donné est obtenue selon le mode de sollicitation mécanique du cristal. Dans le cas des nitrures en phase Wurtzite, et du GaN en particulier, le tenseur piézoélectrique s'écrit :

$$[d^E] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15}^E & 0 & 0 \\ d_{31}^E & d_{32}^E & d_{33}^E & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le vecteur de polarisation piézoélectrique est déterminé à partir de l'équation tensorielle suivante :

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15}^E & 0 & 0 \\ d_{31}^E & d_{31}^E & d_{33}^E & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \text{ ou } \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix}$$

Équation 17. Expression matricielle du vecteur de polarisation en fonction du vecteur de contrainte ou du vecteur de déformation.

Les valeurs des coefficients piézoélectriques sont rapportées dans le tableau suivant [61] :

	GaN	AlN	InN
$e_{31}$ ( $C \cdot m^{-2}$ )	0.667	1.79	0.815
$e_{33}$ ( $C \cdot m^{-2}$ )	-0.338	-0.5	-0.412
$e_{15}$ ( $C \cdot m^{-2}$ )	-0.167	0.42	-0.112

Tableau 8. Tableau des coefficients piézoélectriques des nitrures GaN, InN, AlN [61].

### 1.2.4.3 Détermination du tenseur piézoélectrique en fonction de l'orientation cristalline

L'effet piézoélectrique découle de la déformation que subit le cristal quand il est soumis à une contrainte mécanique externe. De ce fait, la réponse piézoélectrique est intrinsèquement liée à la disposition des atomes et donc à l'orientation cristalline du matériau. Pour des structures de type fils (1D), plusieurs orientations peuvent être obtenues selon les conditions de croissance : fils de section hexagonale crûs sur un plan c, fils de section triangulaire crûs sur un plan m... (voir Figure 27 à la fin du chapitre). La figure suivante montre quelques morphologies de fils en fonction du plan et de l'axe de croissance.

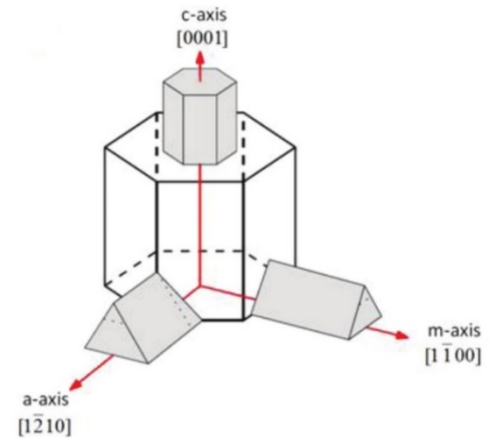


Figure 12. Illustration de différentes morphologies de fils selon l'axe de croissance [45].

Le but de cette partie est donc d'établir un lien entre l'effet piézoélectrique, en termes de polarisation piézoélectrique, et l'orientation cristallographique de la structure. Pour ce faire, il faut pour une orientation donnée, décrire le tenseur piézoélectrique dans la base associée au plan et à la direction cristallographique de croissance. Des calculs algébriques faisant intervenir des changements de base et les matrices de passage sont donc nécessaires.

Considérons la maille cristalline du GaN décrite ci-contre. Les vecteurs  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  représentent la base cristallographique de la structure hexagonale. Les calculs de la géométrie euclidienne ne peuvent donc pas être réalisés dans cette base (base non orthonormale). Par conséquent, nous devons définir une base orthonormale afin d'effectuer les transformations algébriques (transformation de matrices et de tenseurs).

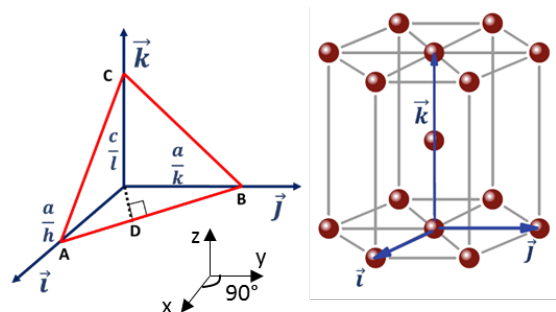


Figure 13. Représentation des axes cristallographiques de la structure Wurtzite dans la base  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  et d'un plan réticulaire arbitraire [81].

D'après le théorème de Gram-Schmidt, cette base existe et peut être extraite à partir de la base  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$  de départ selon un procédé d'orthonormalisation. En effet, de manière générale, si  $(v_1, v_2, \dots, v_n)$  est une base quelconque, la base orthonormale  $(e_1, e_2, \dots, e_n)$  correspondante est donnée par :

$$\forall i \in \{1, \dots, n\} \quad e_i = \frac{u_i}{\|u_i\|} \text{ avec } u_i = v_i - \sum_{j=1}^{i-1} \text{proj}_{u_j}(v_i) \text{ et } u_1 = v_1$$

où  $\text{proj}_{u_j}(v_k)$  est la projection orthogonale du vecteur  $v_k$  sur le vecteur  $u_j$ .



d'une matrice (un tenseur 6×6 réduit à une matrice 3×6 par la méthode de Voigt). Par conséquent, le tenseur piézoélectrique dans la base E peut être calculé à partir de l'expression suivante [80] :

$$e_E = [Q] \cdot e_B \cdot [B]$$

Où :

- $[Q] = [M] \cdot [P]^{-1}$  est la matrice de passage de E à B
  - Pour  $X_B$  et  $X_E$  des vecteurs quelconques exprimés dans B et E respectivement, la matrice de passage r est telle que  $X_E = r \cdot X_B$ . (Cette matrice est notée Q ici).
- **B** la matrice de Bond extraite à partir de Q, telle que :

$$[B] = \begin{pmatrix} Q_{11}^2 & Q_{12}^2 & Q_{13}^2 & 2Q_{12}Q_{13} & 2Q_{13}Q_{11} & 2Q_{11}Q_{12} \\ Q_{21}^2 & Q_{22}^2 & Q_{23}^2 & 2Q_{22}Q_{23} & 2Q_{23}Q_{21} & 2Q_{21}Q_{22} \\ Q_{31}^2 & Q_{32}^2 & Q_{33}^2 & 2Q_{32}Q_{33} & 2Q_{33}Q_{31} & 2Q_{31}Q_{32} \\ Q_{21}Q_{31} & Q_{22}Q_{32} & Q_{23}Q_{33} & Q_{22}Q_{33} + Q_{23}Q_{32} & Q_{21}Q_{33} + Q_{23}Q_{31} & Q_{22}Q_{31} + Q_{21}Q_{32} \\ Q_{31}Q_{11} & Q_{32}Q_{12} & Q_{33}Q_{13} & Q_{12}Q_{33} + Q_{13}Q_{32} & Q_{13}Q_{31} + Q_{11}Q_{33} & Q_{11}Q_{32} + Q_{12}Q_{32} \\ Q_{11}Q_{21} & Q_{12}Q_{22} & Q_{13}Q_{23} & Q_{12}Q_{23} + Q_{13}Q_{22} & Q_{13}Q_{21} + Q_{11}Q_{23} & Q_{11}Q_{22} + Q_{12}Q_{21} \end{pmatrix}$$

Pour les mêmes considérations physiques, ces calculs s'appliquent au champ de polarisation spontanée également.

$$\begin{pmatrix} P_{sp\_u} \\ P_{sp\_v} \\ P_{sp\_w} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}A \cdot k & \frac{1}{2}A \cdot (2h + k) & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}A \cdot a \cdot l \cdot B_{ac} \cdot (2h + k) & -\frac{3}{2}A \cdot a \cdot l \cdot B_{ac} \cdot k & 2c \frac{B_{ac}}{A} \\ AcB_{ac}(2h + k) & \sqrt{3}A \cdot c \cdot B_{ac} \cdot k & \sqrt{3}l \cdot a \cdot B_{ac} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ P_{sp\_z} \end{pmatrix}$$

Équation 20. Expression matricielle du vecteur de polarisation dans une base rattachée à un plan (hkl) en fonction de l'expression dans la base orthonormale de référence.

Ces calculs permettent de modifier le tenseur piézoélectrique en fonction de l'orientation cristalline du matériau afin d'en tenir compte dans des simulations par éléments finis.

## 1.3 Croissance des nanofils de GaN par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE)

### 1.3.1 Généralités

La technique de croissance MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) est un procédé de dépôt par épitaxie de matériaux à partir de précurseurs de type organométalliques injectés dans un réacteur de croissance sous forme de gaz. Cette technique s'est essentiellement développée depuis les années 1990 dans le cas des nitrures avec la démonstration par Amano, Akasaki et Nakamura (prix Nobel 2014) de diodes bleues émettrices de lumière [82]. Elle permet la réalisation de dépôts 2D mais aussi de structures unidimensionnelles de types fils, sur des substrats de différentes natures que le matériau déposé (homoépitaxie ou hétéroépitaxie). De nos jours, cette méthode est largement répandue dans l'industrie microélectronique pour le dépôt de couches minces pour les transistors de puissance (HEMT) mais aussi pour synthétiser des fils pouvant être

utilisés pour la fabrication des LEDs [58], [59], des cellules photovoltaïques [22], [83], [84]–[86], des circuits optiques intégrés [83], [87], [88] ou encore des nanogénérateurs. Elle est préférée à d'autres méthodes comme l'épitanie par jet moléculaire [89] (MBE) grâce à son coût plus faible et aux vitesses de croissance rapides qui peuvent être atteintes ce qui en fait une technique de choix pour des fins industrielles.

Le mécanisme de formation des cristaux par MOVPE se résume en trois étapes principales :

1. Décomposition et pré-réaction des précurseurs organométalliques dans le réacteur sous l'effet de la température.
2. Adsorption et diffusion des produits de pré-réactions à la surface du substrat.
3. Deux chemins sont dès lors possibles :
  - a. Incorporation des atomes dans le cristal (dépôt).
  - b. Désorption et évacuation de l'atome.

Ces étapes sont schématisées sur la Figure 14 qui représente le cycle de vie d'une espèce dans le réacteur. Sous un flux continu, c'est à dire en régime stationnaire, ces trois processus se déroulent simultanément.

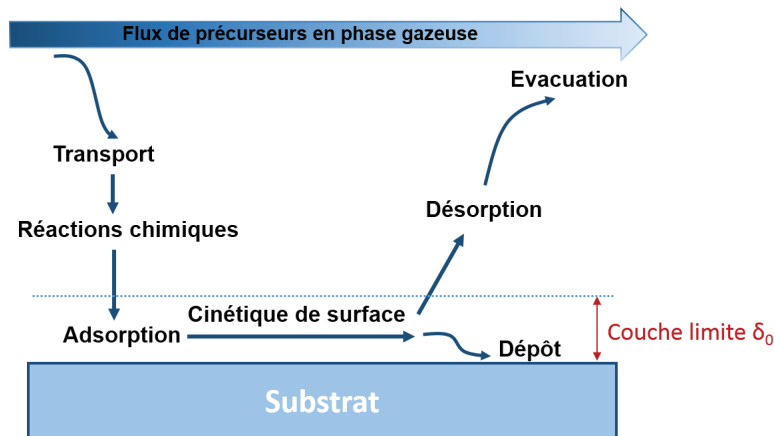


Figure 14. Schéma du processus de dépôt des particules par le procédé MOVPE [90].

Ce procédé est régi par une physique complexe étant donné qu'il est gouverné à la fois par des processus thermodynamiques (transport en phase gazeuse et échanges thermiques), chimiques et cinétiques (vitesse de réaction et de diffusion sur la surface). Les atomes proviennent de la décomposition, sous l'effet de la température, des précurseurs injectés en phase gazeuse. Cette phase de décomposition s'accompagne de plusieurs pré-réactions chimiques, peu contrôlées, entre les espèces formées dans le réacteur. Ensuite, les atomes issus de la décomposition (nécessaire à la formation du cristal) diffusent à la surface du substrat et peuvent être soit incorporés dans le cristal ou désorbés et être évacués vers un système d'épuration. Le rôle de la température est essentiellement de dissocier les molécules de précurseurs.

### 1.3.2 Le réacteur de la croissance

Dans le cadre de cette thèse, les croissances des fils de GaN ont été réalisées avec un réacteur de type CCS à douchette verticale (close-coupled showerhead) du constructeur Aixtron. La figure 14 montre une image du bâti en question installé dans les locaux du laboratoire NPSC de l'Institut des nanosciences et de la cryogénie (INAC) du CEA Grenoble. Ce bâti comporte:

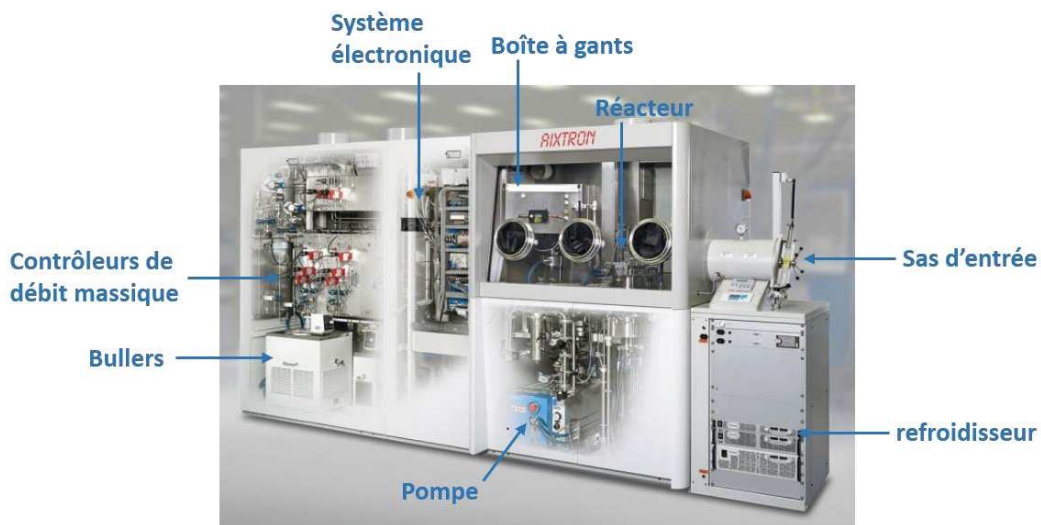


Figure 15. Photo du réacteur MOVPE utilisé pour la croissance des fils de GaN [90].

- Un sas à l'extrémité droite permettant le transfert des substrats avant et après la croissance. Les conditions de pression dans ce sas peuvent être ajustées avec une pompe externe. Un baromètre situé à côté indique la valeur de la pression.
- Une boîte à gants servant à isoler l'environnement de la croissance (en particulier de l'O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O de l'air) et à protéger l'opérateur d'éventuels gaz nocifs.
- Le réacteur à douchette verticale situé à l'intérieur de la boîte à gants pouvant recevoir jusqu'à 3 substrats de deux pouces (5 cm de diamètre). Il comporte :
  - Un socle récepteur fabriqué en graphite et recouvert d'une fine couche de SiC sur lequel les substrats de croissance sont posés. Le chauffage y est assuré par effet Joule à travers un système à base de filaments de tungstène regroupés sous la forme de spirales placées sous le socle. L'ajustement de la température est réalisé en faisant varier le courant injecté dans les filaments. Le socle récepteur est en rotation pendant la croissance afin d'homogénéiser la température et le dépôt.
  - Une douchette verticale intégrée à la porte du réacteur et placée à 11 mm de la surface des substrats. Elle contient une multitude de petits orifices permettant l'injection des espèces chimiques dans le réacteur par groupe de deux (une ligne pour les hydrures et une ligne pour les organo-métalliques) afin de limiter les pré-réactions.
- Les substrats de saphir (plan c) placés à l'intérieur reçoivent un flux vertical à partir de la douchette (showerhead).
- Un système électronique commandé par ordinateur via une interface dédiée à l'édition et au lancement des recettes de croissance.
- Une pompe spécifique qui permet à la fois de gérer les débits de gaz importants et la régulation de la pression à l'intérieur du réacteur ainsi que l'évacuation des sous-produits de réactions vers les

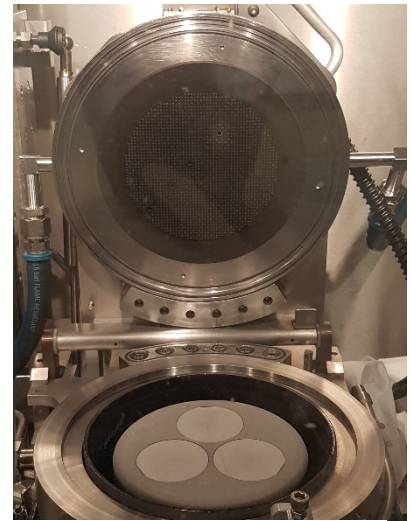


Figure 16. Image de l'intérieur du réacteur montrant la douchette et le support de substrat.

filtres et le système d'épuration.

- Un refroidisseur à eau stabilisée dont le but est de maintenir les parois du réacteur à une température d'environ 50°C pour éviter la condensation des espèces.
- Des régulateurs de débit massique dont le but est de contrôler la quantité d'organométalliques injectée dans le réacteur.
- Des « bullers », qui sont des récipients en acier où sont stockés les organométalliques, principalement le triméthyl-gallium (TMGa) nécessaire à la croissance des fils de GaN. D'autres organométalliques peuvent être inclus notamment le Triéthyl-gallium (TeGa), le Triméthyl-indium (TMIn) et le Triméthyl-aluminium (TMAI). Ces derniers sont généralement utilisés dans les procédés de croissance de puits quantiques dans des structures de type cœur-coquille. Les dopages  $n$  et  $p$  des fils GaN sont assurés par l'injection du silane ( $\text{SiH}_4$ ) et du bis(cyclopentadiényl)magnésium ( $\text{CP}_2\text{Mg}$ ) (source de magnésium) respectivement. Il est à noter que l'injection du silane est nécessaire pour la réalisation de structures 1D qui sont donc systématiquement dopées  $n$ . Les « bullers » sont maintenus à des températures constantes pour définir la pression de vapeur avant qu'elle ne soit prélevée par le gaz porteur.
- Des lignes de gaz pour un acheminement séparé des espèces organométalliques jusqu'au réacteur. Cette séparation a aussi pour but de limiter les pré-réactions en phase gazeuse en évitant de mettre en contact les hydrures et les précurseurs pendant le transport. L'acheminement est réalisé par le biais de gaz porteurs notamment l'azote ( $\text{N}_2$ ) et/ou le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). Ces derniers traversent les bullers, emportent les molécules d'organométalliques et les acheminent vers le réacteur. L'azote nécessaire à la croissance du GaN est amené par l'intermédiaire de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) qui est plus facile à dissocier que la molécule de  $\text{N}_2$ .

### 1.3.3 La physique de la croissance des fils de GaN

La croissance des fils de GaN est réalisée sur substrat saphir de type  $c$  désorienté de  $0.3^\circ$  (fabriquant Kyoce-ra). Dans ce qui suit, nous allons détailler chacune des étapes du procédé et nous décrirons brièvement le mécanisme de croissance ainsi que les effets de plusieurs paramètres de croissance sur la morphologie des fils.

#### 1.3.3.1 Procédé et mécanisme de croissance

##### 1.3.3.1.1 Étapes de la croissance

Le procédé de croissance consiste en trois étapes principales. Nous présenterons ici chacune d'elles. Les études détaillées et approfondies ont été réalisées dans le cadre des travaux de thèse de R. Koester, X. Chen et de D. Salomon [9], [91], [92].

#### 1- Préparation de la surface *in situ*:

- **Nettoyage du substrat** : Dans un premier temps, le substrat de saphir est nettoyé par un recuit à haute température (1285°C) sous un flux de dihydrogène afin d'éliminer d'éventuelles impuretés et contaminations créées lors du contact du substrat avec l'air libre. Le recuit permet également de stabiliser la morphologie et la terminaison chimique de la surface du saphir.
- **Nitruration de la surface du substrat** : Une fine couche de  $\text{Al(O)N}$  (1 à 2 nm) est formée à la surface du saphir en injectant de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à haute température.

- **Dépôt d'une couche mince (< 2 nm) de SiN<sub>x</sub>** par l'injection simultanée du silane (SiH<sub>4</sub>) et du NH<sub>3</sub> dans le réacteur maintenu à haute température (1080°C). Cette couche empêche la croissance directe du GaN à la surface (on parle d'une couche de croissance sélective).
- **Recuit sous NH<sub>3</sub>**: La couche de SiN<sub>x</sub> est ensuite soumise à un recuit à haute température sous NH<sub>3</sub> ayant pour but de stabiliser la stœchiométrie et de favoriser la formation de zones de germination. En effet, cette couche présente des points faibles à sa surface du fait des fluctuations d'épaisseur. Ainsi, les zones dégagées seront les endroits où se formeront les germes de GaN pendant la phase de nucléation. Cette couche agit donc en tant que masque pour la définition aléatoire des zones de croissance.

## 2- Nucléation :

Pendant cette étape, les germes de GaN sont formés sur la surface du substrat par l'injection simultanée des précurseurs TMGa et NH<sub>3</sub> pendant un temps court, de l'ordre d'une dizaine de secondes, avec un rapport V/III modéré de 330, correspondant à 135  $\mu\text{mol}/\text{min}$  et 44640  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de TMGa et de NH<sub>3</sub> respectivement. L'augmentation du temps de nucléation entraînera l'augmentation de la longueur de diffusion des particules ( $L = \sqrt{D \times t}$ ). Par conséquent, le nombre de sites de nucléation sera réduit et leur largeur s'agrandira ce qui aura un impact sur la densité et le diamètre des fils. L'image suivante prise par microscope électronique à balayage (MEB) montre les germes plats à section hexagonale qui initieront la croissance ultérieure des fils.

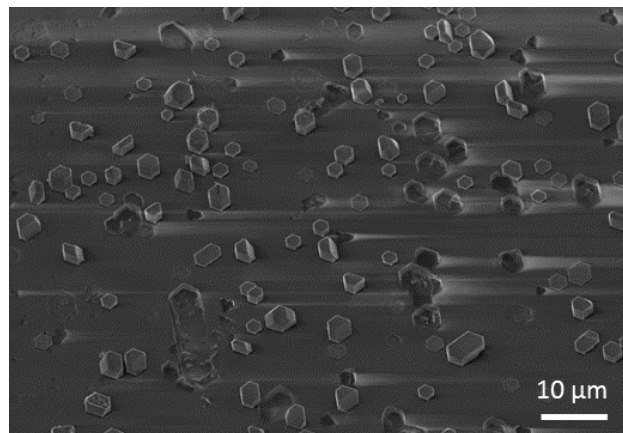


Figure 17. Image MEB des germes de GaN obtenus après quelques secondes de croissance.

Ces structures ont été obtenues après quelques secondes de croissance en arrêtant les flux de précurseurs et en coupant rapidement l'alimentation du four.

## 3- Croissance des fils :

Pendant la phase de croissance, le réacteur est maintenu à une pression constante de 800 mbar. Les précurseurs TMGa et NH<sub>3</sub> sont injectés à haute température (1050° C) sous azote (N<sub>2</sub>) avec un rapport V/III relativement faible par rapport à celui de la phase de nucléation (et aussi par rapport aux valeurs habituelles pour la croissance de couches 2D)<sup>2</sup> : les flux de TMGa et NH<sub>3</sub> sont fixés à 135 et

<sup>2</sup> La croissance planaire du GaN s'effectue avec des rapports V/III très élevés (> 1000) qui favorisent l'extension latérale du cristal.



$6700 \mu\text{mol}/\text{min}$  respectivement ce qui correspond à un ratio V/III égal à 49. Le silane est injecté simultanément pour garantir l'extension unidimensionnelle du cristal et ainsi obtenir des structures de type fils avec un fort rapport d'aspect ( $> 10$ ). Il est à noter que, pour la réalisation de fils longs ( $> 50 \mu\text{m}$ ), le silane doit être maintenu tout au long de la croissance. On présente sur la figure suivante un exemple de fils de GaN ( $115 \mu\text{m}$ ) crûs par cette méthode dont on va détailler les mécanismes.

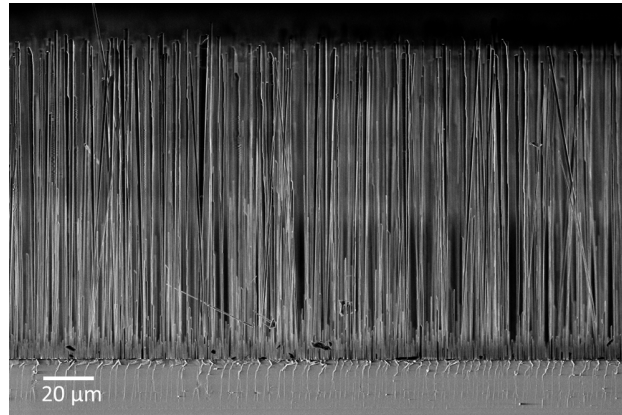


Figure 18. Image MEB de microfils de GaN de  $115 \mu\text{m}$  de longueur obtenus par croissance auto-organisée MOVPE.

### 1.3.3.1.2 Mécanisme de la croissance verticale auto-organisée

A partir des mesures obtenues lors des différentes étapes du procédé, il a été suggéré un scénario de la croissance expliquant l'extension verticale du cristal [87]. Celui-ci se déroule en trois stades schématisés sur la Figure 19.

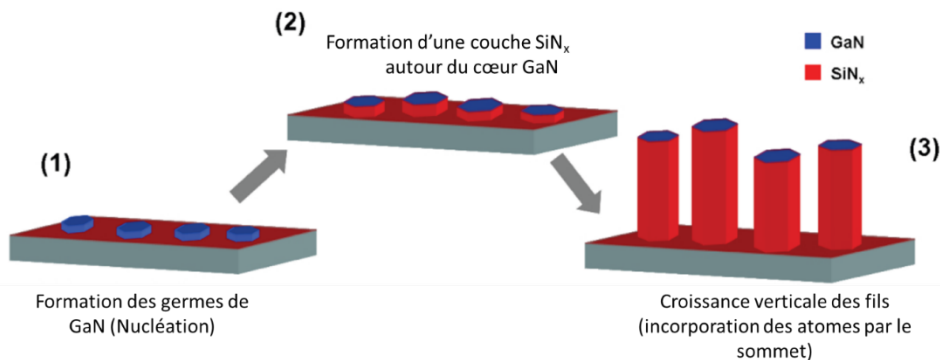


Figure 19. Illustration du mécanisme d'extension verticale du cristal sous forme de fil [96].

#### 1- La germination :

Cette étape correspond à la nucléation ; les germes de GaN de polarité N sont formés au niveau des ouvertures du masque de  $\text{SiN}_x$ , en contact avec la surface nitrurée d' $\text{Al(O)N}$ . Ces grains sont en épitaxie avec le substrat.

#### 2- Formation d'une couche de passivation $\text{SiN}_x$ autour des germes :

Après la formation des germes de GaN lors de l'étape de nucléation (injection simultanée de  $\text{TMGa}$  et  $\text{NH}_3$  pendant un temps court avec un rapport V/III élevé), le silane est injecté dans le réacteur afin d'initier la croissance verticale. Les atomes de silicium provenant du silane s'accumulent sur les facettes des fils et forment une couche  $\text{SiN}_x$  de passivation dès lors que la stœchiométrie nécessaire à sa formation est atteinte. Une fois

entourés de  $\text{SiN}_x$ , la croissance latérale des fils est stoppée et leur diamètre cesse de s'élargir. La formation de cette couche de passivation autour des fils empêche l'incorporation latérale des espèces et donc l'élargissement du diamètre. D'autre part, un flux plus élevé de silane induira un apport considérable d'atomes de Si et donc une formation plus rapide de la couche de passivation autour des fils (stœchiométrie atteinte plus rapidement). Par conséquent, on obtiendra un diamètre moins important.

Il est à noter que la formation de la couche de  $\text{SiN}_x$  concerne uniquement les facettes latérales de type-m. Une formation de cette couche sur les facettes de type-c aurait empêché la croissance verticale. En effet, il a été démontré que pour un environnement riche en Ga, ce qui se rapproche à *peu près* de nos conditions de croissance ( $V/\text{III} \sim 50$ ), le taux de formation de  $\text{SiN}_x$  à la surface  $[000\bar{1}]$  du GaN demeurerait très faible [93].

### 3- Extension verticale des fils : croissance

La croissance verticale des fils est soutenue par la présence de la couche de passivation  $\text{SiN}_x$  sur les plans m qui empêche l'incorporation des espèces sur les facettes latérales du fil. La couche de  $\text{SiN}_x$  déposée empêche quant à elle une croissance directe du GaN entre les fils en cours de croissance (une sorte de masque). Par conséquent, les atomes absorbés diffuseront désormais le long des facettes du fil et seront désorbés ou incorporés à son sommet pour contribuer à la croissance unidirectionnelle de la structure selon l'axe  $(\bar{c})$ . Simultanément à l'extension verticale, la coquille  $\text{SiN}_x$  continue à se former le long du fil<sup>3</sup> pendant la croissance ce qui va empêcher une augmentation considérable du diamètre de la structure. L'épaisseur de cette couche demeure néanmoins très faible, même à la base des fils. On peut parler d'un phénomène d'auto-passivation.

Pendant cette phase, trois différents flux d'atomes contribuent à l'extension verticale du cristal [94],[95], [96] :

- Un flux vertical ( $K_{\text{top}}$ ) qui provient de l'injection directe des espèces par les orifices de la douchette verticale.
- Un flux provenant des atomes qui diffusent à la surface du substrat ( $K_{\text{sub}}$ ).
- Un flux d'atomes diffusant le long des surfaces latérales du fil ( $K_{\text{lat}}$ ). Celui-ci est constitué de deux flux différents :
  - Un flux latéral direct et continu le long des facettes ( $K_{\text{lat,dir}}$ ).
  - Un flux latéral provenant de la réflexion des atomes à la surface du substrat suivi de leur diffusion le long du fil ( $K_{\text{lat,indir}}$ ).

Le mécanisme de l'extension unidimensionnelle réalisée sous ces différents flux d'atomes est schématisé sur la Figure 20.

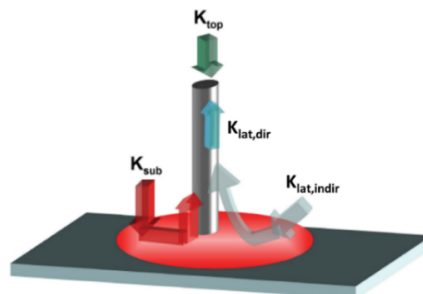


Figure 20. Illustration des différents types de diffusion intervenant dans la croissance verticale d'après [96].

<sup>3</sup> La vitesse de formation de la couche de passivation  $\text{SiN}_x$  diminue pendant la croissance du fil car les atomes contribuent plutôt à l'extension verticale.

### 1.3.3.2 L'influence des paramètres de croissance sur la morphologie des fils

Dans cette partie, nous présenterons les effets liés à la variation des conditions de croissance dans le réacteur sur la géométrie des fils (longueur, diamètre) ainsi que leur qualité cristalline et leur densité. Les principaux paramètres qui seront étudiés dans cette section sont: la température, la pression, le temps de croissance et le flux des gaz porteurs.

#### a- La température :

Nous avons précédemment vu qu'un apport en température est essentiel pour la formation du cristal. En effet, ce paramètre est crucial et influe fortement sur le résultat de la croissance étant donné qu'il intervient dans les phénomènes thermodynamiques, chimiques et cinétiques qui régissent la physique du procédé et surtout les pré-réactions. Des études antérieures ont montré que la variation de la température a un impact à la fois sur la morphologie des fils, en termes de longueur  $L$  et de diamètre  $\varnothing$  mais aussi sur la densité post-croissance. Des études précédentes démontrent que l'augmentation de la température de croissance entre 850 à 1050 °C entraîne une augmentation de la longueur  $L$  de 1.5 à 12  $\mu\text{m}$  et du diamètre  $\varnothing$  de 300 à 500  $\text{nm}$  pour un temps de croissance de 300 s [96]. La densité quant à elle est réduite de  $10^8$  à  $10^6$  fils/ $\text{cm}^{-2}$ . Qualitativement, cela pourrait s'expliquer en partie par le fait que la longueur de diffusion ( $L_{diff}$ ) des espèces est fonction croissante de la température. En effet,  $L_{diff} = \sqrt{D \times t}$  avec  $D = D_0 \times e^{\frac{-E_a}{k_b T}}$  où  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $E_a$  l'énergie d'activation. Dans ce cas, la hausse de la température entraîne l'augmentation du coefficient de diffusion  $D$  et donc de  $L_{diff}$ , ce qui favoriserait d'une part l'incorporation latérale des espèces à partir de la surface du substrat, mais aussi le long des surfaces de plan-m vers le sommet : les longueurs de diffusions seront suffisamment importantes pour que les particules atteignent systématiquement le sommet du fil et puissent s'y incorporer tout au long de la croissance. Cette explication suppose que cet effet de diffusion prend le dessus sur les phénomènes de désorption, voire d'évaporation qui augmentent également avec la température. D'autre part, l'augmentation des longueurs de diffusion à la surface du substrat permet aussi d'expliquer la diminution de la densité qui est observée en augmentant la température.

#### b- La pression :

Ce paramètre influe principalement sur le diamètre des fils et leur géométrie unidimensionnelle. Les études précédentes ont démontré qu'un niveau de pression suffisamment élevé est nécessaire pour l'obtention de structures à fort rapport d'aspect ( $>10$ ). En outre, le diamètre des fils augmente considérablement quand la pression est abaissée pendant la phase de croissance. La Figure 21 présente deux images MEB de croissances réalisées à (a) 800  $\text{mbar}$  et (b) 650  $\text{mbar}$  de pression. La hausse de la pression améliore l'aspect filaire des structures et engendre un rapport d'aspect plus important étant donné que le diamètre des fils est réduit.

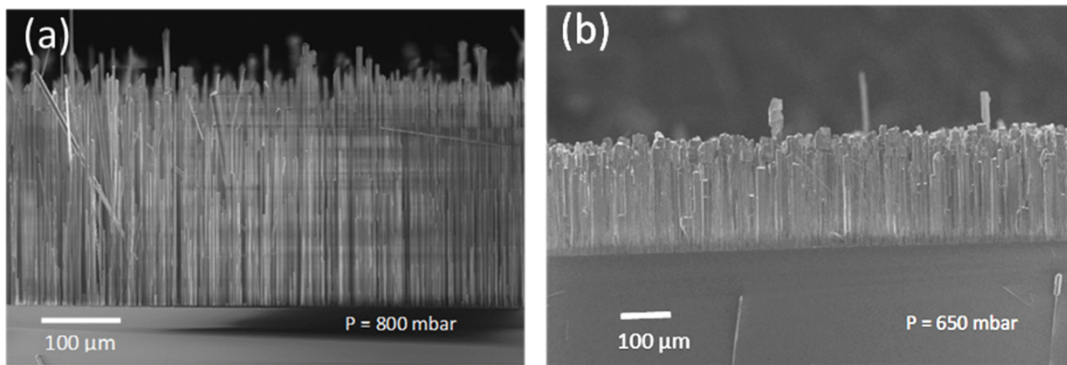


Figure 21. Images MEB de fils de GaN obtenus en MOVPE avec des conditions de pression de (a) 800 mbar et (b) 650 mbar.

La pression intervient dans la chimie de la décomposition des précurseurs en phase gazeuse (pré-réaction en phase gazeuse). Une pression basse réduit les pré-réactions des précurseurs (TMGa et  $\text{NH}_3$ ) ce qui augmente la densité des espèces en phase gazeuse disponibles pour la croissance. Dans ce cas de figure, on peut supposer que la quantité de silane nécessaire pour former la couche de passivation  $\text{SiN}_x$  n'est plus suffisante, ce qui engendre une augmentation du diamètre du fil. Ainsi, pour des niveaux de pression très bas ( $\leq 400 \text{ mbar}$ ) la structure de type fil disparaît complètement au profit de structures larges, hexagonales avec un rapport d'aspect inférieur à 1.

### c- Le temps de croissance :

Le temps de croissance influence directement la longueur des fils. Afin d'étudier l'évolution de cette grandeur, des croissances de 1000, 2000, 3000, 3500, 4000, 5000, 6000, 8000, 10000, 12000, 14000 secondes ont été réalisées<sup>4</sup> et observées au microscope électronique à balayage (MEB). La Figure 22 donne l'évolution de la longueur  $L$  en fonction du temps de croissance. On observe une augmentation quasi-linéaire de  $L$  entre 1000 et 8000 s suivie d'une saturation pour des temps longs ( $> 10000 \text{ s}$ ).

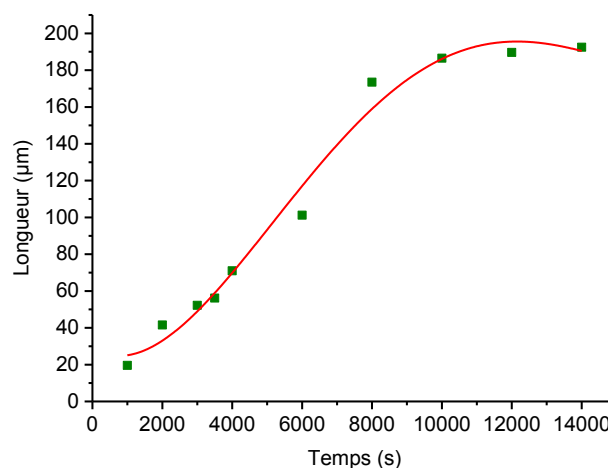


Figure 22. Courbe de l'évolution de la longueur des fils de GaN en  $\mu\text{m}$  en fonction du temps de croissance.

<sup>4</sup> Pour ces croissances, les autres paramètres (pression, température, flux de silane, flux de gaz porteur) ont été fixés aux valeurs suivantes :  $P = 800 \text{ mbar}$ ,  $T = 1080^\circ\text{C}$ , silane à  $202 \text{ nmol/min}$ , flux de gaz porteur à  $500 \text{ sccm}$ .

Les observations de microscopie électronique à balayage montrent que pour de longs temps de croissance ( $\geq 10000$ s), un tapis de fils très courts se forme au pied des fils longs (inset sur la Figure 23(b)). On peut supposer que lorsque les fils deviennent trop longs, les espèces en phase gazeuse qui se trouvent sur la surface et au pied des fils dépassent un seuil de sursaturation ce qui donne lieu à une nucléation secondaire. Ce phénomène est combiné aux longueurs de diffusion qui deviennent moins importantes comparées aux longueurs de fils atteintes. Il reste à expliquer pourquoi dans ces conditions les diamètres des fils sont plus petits.

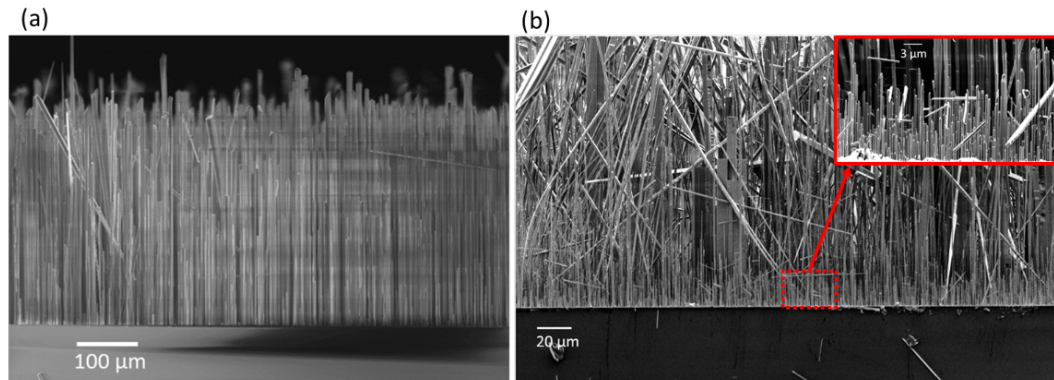


Figure 23. Images MEB de fils crûs par MOVPE avec différents temps de croissance, (a) obtenus à l'issue d'une croissance de 4000 s et (b) des fils obtenus avec une croissance de 14000 s dans les mêmes conditions de pression et de température (800 mbar et 1080 °C).

#### d- Flux des gaz porteurs (N<sub>2</sub>) :

L'acheminement des organométalliques au sein du réacteur est assuré grâce à un flux de gaz porteur (N<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>). Lors de la croissance, le mélange relatif de ces deux espèces fournit lui aussi un degré de liberté supplémentaire pour réaliser les croissances des fils. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler essentiellement sous un flux de N<sub>2</sub> pour simplifier le problème. Expérimentalement, nous avons pu constater que le volume de gaz porteur était un paramètre déterminant pour le contrôle de la longueur des fils.

L'étude concernant l'évolution de la longueur des fils en fonction du temps de croissance a été réalisée à différentes valeurs du flux de gaz porteurs : 500 sccm (dont est issue la courbe précédente), 250 sccm et 1000 sccm<sup>5</sup>. On remarque que pour le même temps de croissance, la longueur des fils est d'autant plus grande que le flux des gaz porteurs est réduit (Figure 24). Cela s'explique probablement par un temps de résidence (dwell time) plus long des espèces en phase gazeuse dans le réacteur ce qui laisse plus de temps à l'incorporation des atomes quand le flux est faible. Dans le cas contraire, les atomes sont rapidement désorbés et ne participent pas à la croissance.

<sup>5</sup> Remarquons que ce flux est envoyé dans chacune des lignes de gaz indépendantes (hydrures et organométalliques) si bien que le flux total de gaz porteur est doublé.

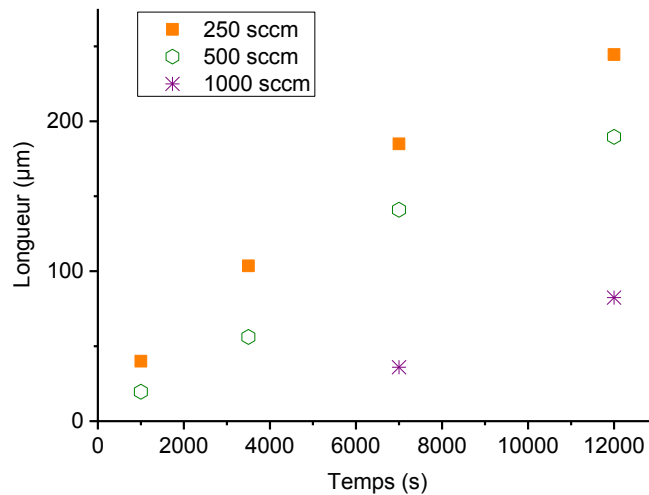


Figure 24. Graphe de l'évolution de la longueur des fils en  $\mu\text{m}$  en fonction du temps de croissance pour différentes valeurs du flux de gaz porteur données en sccm.

D'autres études plus approfondies, menées au préalable au sein du laboratoire INAC/PHELIQS/NPSC, traitent de manière plus détaillée le rôle de ce paramètre pour des croissances de fils  $< 20 \mu\text{m}$ , notamment son influence sur leur densité et leur largeur. Il a été démontré que la variation du flux de gaz porteurs entre 500 et 4000 sccm entraîne également une baisse de la densité de  $10^7$  à  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  accompagnée d'une diminution du diamètre moyen de 750 nm à 350 nm.

D'autres paramètres tels que la quantité de silane, le rapport V/III ou encore la quantité des précurseurs ont aussi une incidence sur le résultat de la croissance en termes de densité, de qualité cristalline et de morphologie des fils [96]. Pour un temps de croissance donné, l'augmentation de la quantité de silane par exemple entraîne la diminution du diamètre jusqu'à un certain seuil et une augmentation de la longueur liées à la formation rapide de la couche de passivation  $\text{SiN}_x$  qui aussitôt formée empêche l'extension latérale du fil. Quant au rapport V/III, son augmentation engendre la diminution de la longueur des fils et l'élargissement de leur diamètre, causés par la prépondérance de la croissance latérale due à la forte concentration en ammoniac. Le tableau récapitulatif suivant résume les effets de chacun des paramètres sur le résultat de la croissance.

	Température	Pression	Temps de croissance	Flux de gaz porteurs	Quantité de précurseurs (V/III constant)	Le rapport V/III
Longueur	+	+	+ / saturation	-	-	=
Diamètre	+	-	+ (pendant la nucléation)	-	+	=
Densité	-	+	=		+	=

Tableau 9. Tableau récapitulatif des effets des conditions de croissance sur la morphologie des fils. Les signes + et - signifient « augmente » et « diminue » respectivement, le signe « = » signifie « aucune tendance nette observée ».

D'une façon générale, nous pensons que ces conclusions s'appliquent également aux fils longs.

## 1.3.4 Propriétés électriques et structurales des fils de GaN crûs par MOVPE

### 1.3.4.1 *Le dopage dans les fils de GaN*

Le dopage des fils de GaN crûs par MOVPE est de type n et provient essentiellement de l'incorporation des atomes de silicium issus de la décomposition du silane ( $\text{SiH}_4$ ) injecté pendant la croissance pour favoriser l'extension unidimensionnelle du cristal. Les atomes de Si diffusent le long du fil et occupent des sites interstitiels dans le cristal du GaN. La caractérisation du profil de dopage dans les fils GaN a été réalisée dans le cadre de la thèse de D. Salomon et P. Tchoufian par le biais de mesures de micro-photoluminescence [97], de spectroscopie de rayons X à énergies dispersives ou encore des mesures électriques de types « 4 pointes » [98] [99]. Compte tenu des valeurs de flux de silane utilisées dans nos conditions de croissance, nous sommes dans des gammes de dopage n supérieures à  $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  [67]. Compte tenu de l'injection constante du silane pendant la croissance, nous pourrions supposer que la concentration en dopant est homogène le long du fil. Dans d'autres cas de figure, pour les fils courts utilisés pour la fabrication de LED par exemple, il est nécessaire d'obtenir un dopage n dans une région spécifique du fil. Dans ce cas, le flux de silane est coupé au bout d'un certain temps. La partie du fil crûe sans silane se retrouve moins dopée. En l'absence de flux de silane, le dopage provient de deux sources possibles:

- Diffusion interne : diffusion des atomes Si de la zone fortement dopée du fil vers la zone moins dopée. Dans ce cas de figure, le silicium diffuse à travers les défauts cristallins à savoir les dislocations (diffusion rapide), les lacunes ou les sites interstitiels (diffusion lente). Cette diffusion peut se produire également à travers les interfaces d'inversion de domaines de polarité (voir paragraphe suivant). Néanmoins, les dislocations sont limitées à quelques centaines de nanomètres au niveau de la base du fil et sont inexistantes le long de sa longueur. Pour les inversions de domaines, il n'existe pour l'instant pas de preuves expérimentales de tels effets. Ainsi, la diffusion interne se fait probablement principalement par des défauts ponctuels [100].
- Incorporation externe : incorporation directe des dopants issus du réservoir de Si cumulés au sein du réacteur. On parle en croissance cristalline d'un « effet mémoire » pour décrire le phénomène.

### 1.3.4.2 *Les inversions de domaines de polarité dans les fils de GaN*

Le procédé de croissance permet d'avoir des fils à section hexagonale non régulière, avec des facettes du type m et crûs selon une seule direction cristallographique préférentielle ( $\bar{c}$ ), notamment à travers l'étape de nitruration de la surface. Néanmoins, nous remarquons à partir des observations MEB des fils de GaN, que les sections de quelques fils ne sont pas parfaitement hexagonales. Nous obtenons parfois une morphologie en crans avec différentes facettes aux niveaux des sommets ainsi que des re-croissances sur les bords qui indiquent la présence de plusieurs polarités au sein du même fil.

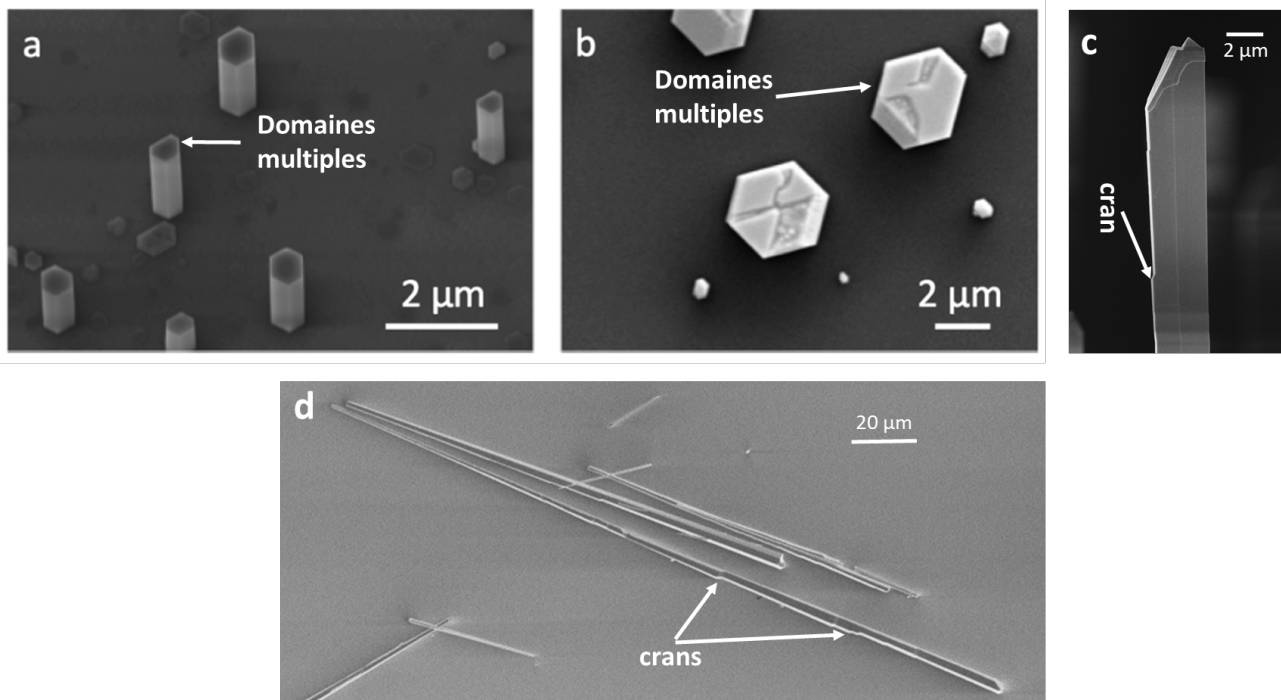


Figure 25. (a et b) Images MEB montrant les inversions de domaines dans des fils courts de GaN (< 10  $\mu\text{m}$ ) [101]. (c et d) Images MEB de microfils de GaN ultra-long (> 20  $\mu\text{m}$ ) avec une morphologie en cran.

Ces inversions de domaines ont été étudiées et caractérisées par diffraction de rayons X cohérents par les équipes de J. Eymery et O. Thomas [101]. Cette technique a notamment permis d'étudier l'inversion de polarité dans un cristal épais et en trois dimensions. De manière générale, les facettes inclinées correspondent aux domaines de polarité Ga tandis que les domaines dont le sommet est plat sont de polarité N. D'autre part, l'incorporation du Si va dépendre de la polarité du cristal [102]. Nous devrions donc nous attendre à des profils de dopage non uniformes dans les fils possédant plusieurs domaines de polarité.

Les origines de la présence des domaines Ga et N au sein d'un même fil a été étudiée dans le cadre de la thèse de X. Chen [96]. Des croissances ont été réalisées sur un substrat saphir de type *c* revêtu d'une couche lithographiée de 5 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La caractérisation des fils a montré que les domaines de polarité N correspondent aux cœurs des fils ayant crû en contact direct avec le substrat saphir nitruré (au niveau des ouvertures de la couche  $\text{SiN}_x$ ), tandis que les domaines de polarité Ga correspondent aux régions ayant crû sur la couche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  comme schématisé sur la Figure 26.

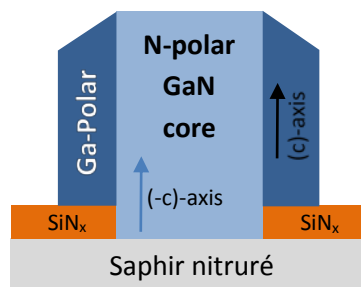


Figure 26. Illustration de la présence des deux polarités au sein d'un même fil en fonction de la zone de croissance [96].



Lors d'une croissance spontanée, et non pas sur un masque lithographié, on peut aussi obtenir la nucléation de la polarité Ga sur des défauts de la couche  $\text{SiN}_x$ .

Pour remédier à cela, plusieurs solutions peuvent être proposées :

- Réduire le temps de nucléation pour que les germes du GaN se forment principalement voire uniquement au niveau des points faibles (ouvertures) de la couche  $\text{SiN}_x$ .
- Réduire le diamètre des fils en limitant la croissance latérale. Cela peut être réalisé en augmentant le flux de silane au début de la croissance afin de favoriser la croissance verticale et accélérer la formation de la couche de passivation  $\text{SiN}_x$  au niveau des facettes à la base des fils empêchant ainsi l'extension latérale et donc la re-croissance sur la couche  $\text{SiN}_x$ .
- Réduire le rapport V/III pour réduire le taux de croissance latérale et faire en sorte que ce dernier soit inférieur au taux de croissance verticale.

Du point de vue applicatif, la réponse piézoélectrique d'un fil de GaN crû par MOVPE est le résultat de la contribution des deux polarités qui coexistent. Le niveau du piézopotential dépendra de la nature de la contrainte mécanique (sens, direction) mais aussi de la proportion de chacune des polarités par rapport au volume complet du fil. Ce point n'a pas été étudié dans ces travaux, mais il peut faire l'objet de perspectives intéressantes pour comprendre l'influence d'un mélange de polarité.

### ***1.3.4.3 La morphologie des fils en fonction du substrat de croissance***

Les croissances réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées sur des substrats saphir de type *c*. Les fils obtenus sont crûs selon l'axe cristallographique ( $\bar{c}$ ) de la structure hexagonale [9], [92]. Néanmoins, ce résultat dépend de l'orientation cristalline du substrat de croissance. Une étude portant sur l'influence de ce dernier a été réalisée dans le cadre de la thèse de D. Salomon [103]. Dans les conditions similaires à celles décrites dans le paragraphe précédent, et pour des temps de croissance courts, des croissances ont été réalisées simultanément sur des substrats saphir de type *c*, *a*, *m* et *r*.

Ensuite, les fils obtenus pour chacun des substrats ont été observés par un microscope électronique à balayage puis analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer leurs structures cristallines. La figure suivante synthétise les résultats obtenus pour les 4 types de substrats. On présente dans la colonne (a) les observations MEB à 45° des quatre croissances, la colonne (b) montre les résultats des analyses aux rayons X et dans la dernière on schématise les relations d'épitaxie entre les fils et les substrats saphir.

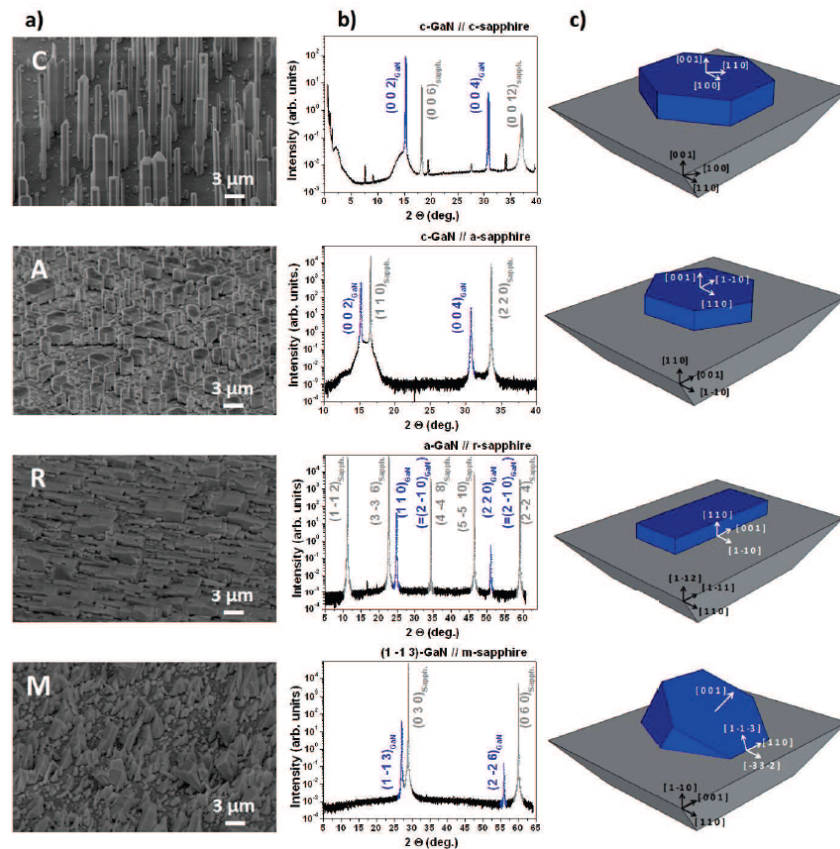


Figure 27. (a) Images MEB de croissances de GaN sur des substrats saphir orientés c, a, m et r. (b) Scans  $\vartheta$ - $2\vartheta$  aux rayons X correspondants à ces croissances. (c) Illustrations des morphologies des fils pour chaque type de substrat de croissance [67].

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus par ces analyses dans une approche comparative. Les axes de croissance mentionnés dans le tableau ont été obtenus par une analyse de diffraction en condition symétrique ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) réalisée à l'ESRF dans le cadre des mêmes travaux [61].

Substrat de croissance	Profil des structures (MEB)	Axe de croissance (Analyse synchrotron)
Saphir c	Section hexagonale Croissance perpendiculaire à la surface	Axe (-c) [0001]
Saphir a	Section hexagonale Croissance perpendiculaire à la surface du substrat	Axe c [0001]
Saphir r	Section rectangulaire (parallèle au substrat) Croissance latérale	Axe a [ $1\bar{1}20$ ]
Saphir m	Structure mince Crûs à 58°	Axe [ $1\bar{1}03$ ]

Tableau 10. Tableau récapitulatif des profils des structures crûs ainsi que les orientations de croissance en fonction de la nature du substrat de croissance.

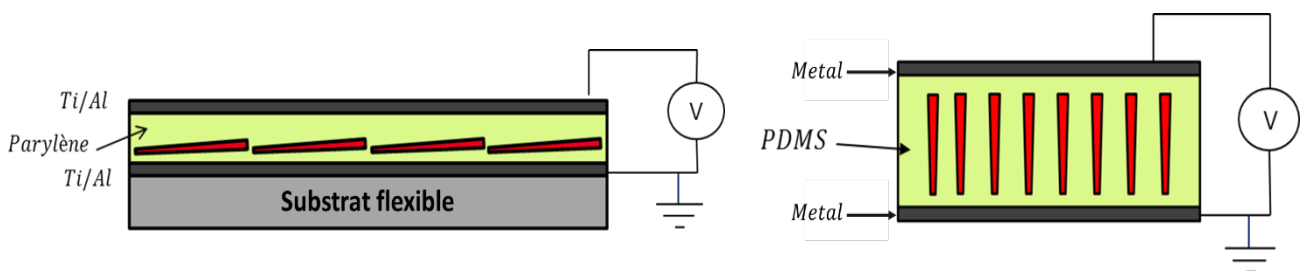
Pour une sollicitation mécanique donnée, les réponses piézoélectriques des différents motifs obtenus sur les substrats c, a, r et m seront clairement différentes. Les propriétés piézoélectriques, et en particulier le tenseur piézoélectrique peuvent être calculés par la méthode précédemment décrite dans la section 1.2.4.3 qui tient compte de l'orientation cristalline du matériau.

Une extension de ce travail pourrait consister à faire pousser des fils longs sur ces autres types de substrats. Cela aurait un intérêt académique, mais hélas ne pourrait pas facilement être utilisé en pratique car les substrats en saphir d'une autre orientation que l'axe  $c$  sont beaucoup plus chers et n'existent pas en grande taille.

## 1.4 Utilisation des fils piézoélectriques pour des applications capteurs et nanogénérateurs

L'utilisation des fils piézoélectriques fut introduite par le Professeur Z.L. Wang de Georgia Tech dès 2006 pour la fabrication de dispositifs piézoélectriques dédiés à la récupération d'énergie à l'échelle nanométrique ou à des applications de type capteur. La première preuve de concept fut réalisée par le biais d'un système de mesure par pointe AFM conductrice [27], [104] sur des nanofils de ZnO crûs par voie chimique [105], [106]. Le dispositif présenté intégrait une matrice de nanofils, sur substrat solide de silicium, déformés en leur extrémité supérieure par une électrode métallique en forme de dent de scie mise en contact avec les nanostructures et actionnée par une onde acoustique. Les vibrations induites par cette dernière provoquaient une déformation latérale des nanofils de ZnO et un potentiel piézoélectrique était collecté au niveau de l'électrode supérieure. Dans cette configuration de dispositif, un contact Schottky entre les nanofils semiconducteurs et l'électrode métallique est nécessaire pour obtenir un signal en sortie [107]. Le métal choisi doit former une barrière suffisamment faible pour permettre la détection des niveaux de potentiel délivrés par les fils [108]–[110]. Dans une autre approche, les fils piézoélectriques peuvent être intégrés dans des structures capacitives [111], [112], [113], [114]. Dans ce cas de figure, ces nanomatériaux sont encapsulés dans une couche de polymère contactée de part et d'autre par des électrodes métalliques. Ainsi, ils sont complètement recouverts de polymères et ne sont pas en contact direct avec le métal. Le signal obtenu est uniquement électrostatique. Ces dispositifs sont essentiellement utilisés en tant que capteurs au vu des faibles niveaux de courant fournis. De plus, ils peuvent opérer selon deux modes de sollicitation mécanique à savoir la compression et la flexion.

Les travaux de cette thèse porteront sur les dispositifs à géométrie capacitive à base des fils de GaN crûs par MOVPE. Cette technique offre la possibilité de jouer très facilement sur la morphologie des fils et leur densité. Cet avantage s'avère primordial compte tenu de notre application à savoir l'utilisation de ces fils dans des capteurs piézoélectriques. En effet, on pourra ajuster les conditions de croissance afin d'optimiser la géométrie des fils en fonction des performances recherchées, chose qui a rarement été abordée dans la littérature. Ce processus d'optimisation du procédé sera appuyé par des simulations en éléments finis qui nous permettront de cibler la géométrie optimale des fils pour améliorer le rendement de nos dispositifs dans chacune des deux architectures suivantes :



Dans la première, les fils de GaN sont disposés horizontalement au sein d'une fine couche de parylène contactée par des électrodes en aluminium et assemblée sur un substrat flexible de PET. La deuxième variante consiste à conserver l'orientation verticale des fils issue de la croissance et de les encapsuler dans une couche de PDMS déposée par revêtement centrifuge (« spin-coating »).

Bien que les deux configurations fonctionnent en flexion et en compression, les mécanismes de génération de potentiel et les niveaux de signaux fournis sont différents. Dans la suite du manuscrit, nous aborderons en détail les modes de fonctionnement, les méthodes de fabrication ainsi que les règles de dimensionnement de chacune des architectures. Nous présenterons par la suite leurs performances électriques en fonction des paramètres géométriques dans le cadre d'une approche comparative afin de valider les études théoriques.



# Chapitre 2 Capteurs à fils horizontaux

## 2.1 Introduction générale et état de l'art

Les dispositifs à fils horizontaux sont habituellement désignés dans la littérature par LING (Laterally Integrated NanoGenerators). Dans la très grande majorité des études, le potentiel est récolté au niveau des extrémités des fils par le biais d'un contact métallique de type Schottky combiné à un contact ohmique à l'autre extrémité [107], [115]. Ces dispositifs fonctionnent principalement en flexion et sont utilisés dans des applications de type nanogénérateurs compte tenu du niveau de courant relativement élevé qu'ils fournissent. Ce concept fut introduit en 2008 par l'équipe du professeur Z.L. Wang de la Faculté des sciences des matériaux de l'université de Georgia Tech qui a prouvé la faisabilité de cette architecture par le biais d'une structure à fil unique de ZnO isolé et disposé sur un substrat de Kapton [116]. Le dispositif réalisé fournissait un potentiel moyen de  $20\text{ mV}$  pour une déformation en flexion entre 0.05 et 0.1 % avec un courant de pic à  $400\text{ pA}$ . Des dispositifs plus élaborés ont ensuite été développés en se basant sur des techniques originales de croissance horizontale [117] : dans l'architecture représentée sur la Figure 29, les nanofils piézoélectriques de ZnO sont crûs horizontalement par voie chimique à partir de chacune des couches de germination déposées sous forme de bande à la surface d'un substrat flexible. Une couche de chrome, représentée en violet, déposée par-dessus ces bandes et sur l'un des côtés, a pour rôle d'empêcher la croissance verticale des nanofils et de favoriser leur extension selon une seule direction.

Une fois la croissance terminée, un contact métallique (Schottky) est réalisé en déposant une électrode d'or le long des bandes en contact avec les extrémités des fils ZnO. Ce procédé de fabrication permet de contrôler la croissance, notamment l'orientation relative des nanofils et d'obtenir des densités élevées. En outre, l'électrode d'or déposée le long de la couche de germination permet de contacter un maximum de fils et de récolter la contribution de chacun afin de maximiser le signal. Les tests de caractérisation mentionnent des performances très élevées avec des niveaux de tension et de courant obtenus de l'ordre de  $1.2\text{ V}$  et  $25\text{ nA}$  respectivement. Malgré ces avantages, le procédé de fabrication demeure complexe. En effet, il implique plusieurs étapes de dépôt, de lithographie et de développement qui nécessitent une grande précision quant à l'alignement des motifs nanométriques afin de réaliser une superposition exacte des différentes couches.

Par ailleurs, la croissance de nanofils ZnO par voie chimique est susceptible d'influencer la qualité des contacts métalliques ou d'induire des courts-circuits.

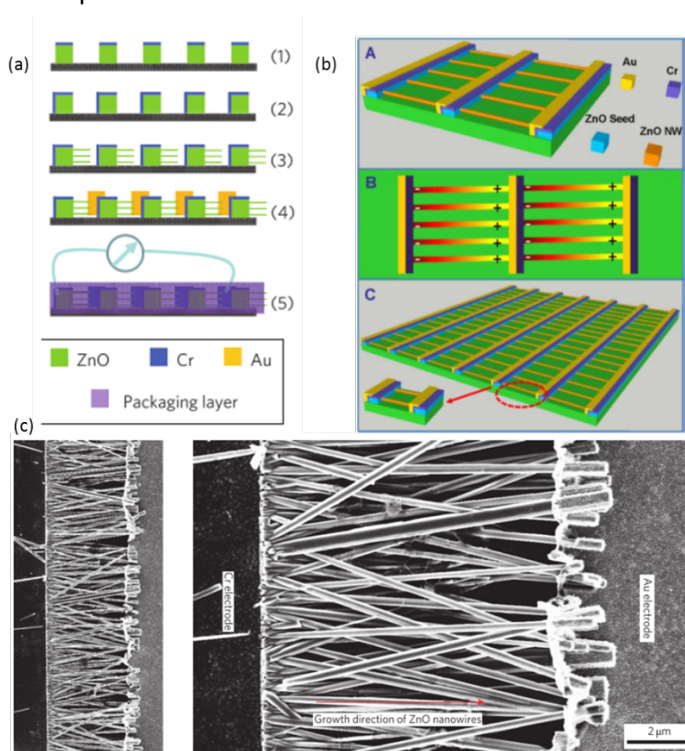


Figure 29. (a) Coupe transversale montrant les étapes de fabrication successives. (b) Illustration de l'architecture finale du récupérateur d'énergie. (c) Image SEM des nanofils de ZnO en contact avec l'électrode d'or [108].

Dans la continuité de cette première approche, des structures similaires furent réalisées selon un procédé différent, impliquant moins d'étapes de fabrication mais nécessitant un banc d'assemblage spécifique. Les nanofils sont initialement crûs sur un substrat solide (donneur), généralement du silicium, puis transférés par une méthode spécifique sur un substrat final (accepteur). Cette méthode consiste à faire glisser le substrat accepteur à la surface du substrat donneur grâce au montage illustré sur la figure suivante.

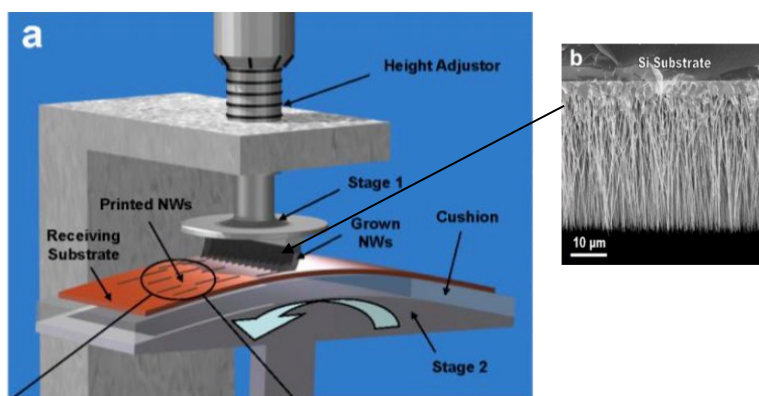


Figure 30. (a) Illustration du banc d'assemblage. (b) Une image MEB des nanofils ZnO sur substrat Si [110].

Le substrat donneur est monté à l'envers sur une plateforme fixe tandis que le substrat récepteur est placé sur une plateforme mobile. Les nanofils sont ensuite transférés sur le substrat récepteur en déplaçant ce dernier horizontalement tout en maintenant le contact avec la surface du substrat donneur contenant des fils. A l'issue du transfert, des électrodes métalliques sous forme de lignes d'or sont déposées pour servir de point de récupération de signal au niveau des extrémités des fils.

Comparé à la première méthode, ce procédé est beaucoup plus simple à réaliser une fois que l'appareillage est mis en place. Il ne compte qu'une étape de transfert et une étape de dépôt de métal précédée d'une étape de lithographie pour déterminer les zones des électrodes. De plus, les niveaux de potentiel et de courant récupérés atteignent les 2 V et 107 nA respectivement ce qui est clairement au-dessus des dispositifs précédents pour le même type de déformation [110]. Néanmoins, cette étude fut réalisée sur un seul et unique dispositif sans aucune étude ni remarque concernant la reproductibilité du procédé. Or il est clair que le caractère aléatoire et non contrôlé du transfert des fils vers le substrat récepteur est susceptible d'introduire une grande variabilité de performances d'un dispositif à un autre. De plus, nous n'avons aucun contrôle sur la longueur moyenne des nanofils à cause des cassures qui peuvent être provoquées lors du transfert. Ainsi, il est possible que ce dispositif souffre d'un manque de reproductibilité. Les résultats obtenus à partir de la caractérisation d'un dispositif unique ne permettent pas donc de généraliser les conclusions quant à l'efficacité de cette architecture comparée à la première qui certes utilise un procédé complexe, mais rigoureux et bien maîtrisé. D'autre part, cette technique d'assemblage est difficilement applicable sur de larges surfaces compte tenu de la complexité mécanique du banc de transfert.

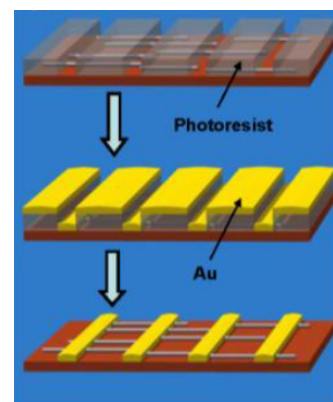


Figure 31 Procédé de dépôt d'électrode et design final du dispositif [110].

En adoptant une approche de transfert de nanostructures plus simple, X. Chen et al, ont développé un récupérateur d'énergie vibrationnelle à basse fréquence ayant une architecture similaire [118]. Des nano-

fibres de PZT synthétisées à partir d'une solution sol-gel [119] ont été déposées par électrospinning sur des électrodes de platine inter-diffusées fabriquées sur un substrat silicium (Figure 32). Il s'ensuit une étape de recuit à  $650^{\circ}\text{C}$  pendant 25 min afin de stabiliser la structure cristalline du matériau et obtenir une phase pérovskite pure. Le dispositif final est ensuite obtenu en encapsulant le composite dans une couche de PDMS de 2 mm d'épaisseur. A ce stade de la fabrication, le dispositif n'est pas encore opérationnel. Rappelons que le PZT est un oxyde ferroélectrique utilisé pour la fabrication de céramiques ; ainsi il est nécessaire de passer par un procédé de polarisation afin d'octroyer un caractère piézoélectrique au matériau à l'échelle macroscopique en alignant les dipôles associés aux grains du cristal multi-domaines (Chapitre 1, matériaux ferroélectriques). Dans ce cas de figure, le dispositif est soumis à un champ électrique intense de l'ordre de  $4\text{ V}/\mu\text{m}$  appliqué sous une température dépassant les  $140^{\circ}\text{C}$ , les deux maintenus pendant 24h.

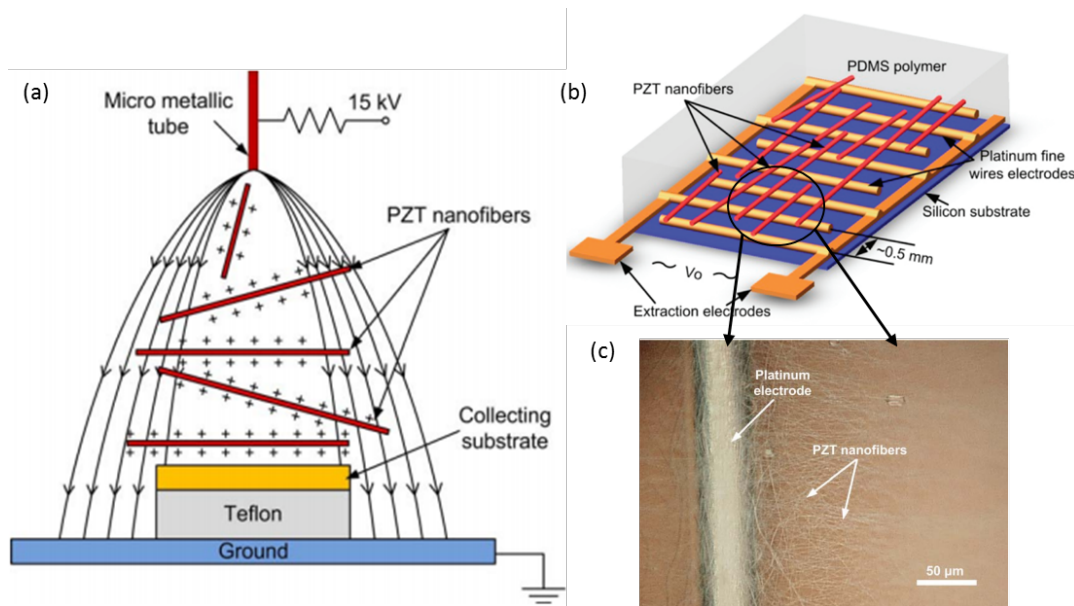


Figure 32. (a) Illustration du procédé de fabrication des nanofibres par « électrospinning ». (b) Schéma de l'architecture finale du récupérateur d'énergie. (c) Image au microscope optique du réseau de fibres [118].

En disposant le capteur à la surface d'un cantilever de téflon, X. Chen *et al.* ont démontré la possibilité de récupérer efficacement le signal issu des vibrations, avec une fréquence de résonance située aux alentours de 40 Hz et des niveaux de potentiel de l'ordre de 500 mV au voisinage de cette valeur. Néanmoins, l'étape de polarisation réalisée à haute température pendant 24h est susceptible d'altérer significativement la flexibilité du PDMS en poursuivant le processus de réticulation ; ce qui fera rigidifier davantage cette couche [120]. D'autre part, l'exposition prolongée du PZT à des variations de température pourrait entraîner la diminution des performances électriques à cause de la fluctuation des dipôles piézoélectriques associés à chacun des domaines de la nanostructure, en l'occurrence les nanofibres. Par conséquent, il est toujours préférable d'utiliser des matériaux piézoélectriques, à cristaux uniques, dont la piézoélectricité est intrinsèquement liée à la structure cristalline et qui ne nécessite aucun procédé de polarisation ; tels que les semiconducteurs piézoélectriques synthétisés par épitaxie, même si leurs coefficients piézoélectriques sont moins élevés que ceux des céramiques fabriquées à partir d'oxydes ferroélectriques [121][122].



La récupération du signal électrique dans les architectures des dispositifs précédemment décrits repose sur la mise en contact directe des nanofils avec des électrodes métalliques (contact Schottky). Dans d'autres configurations, les nanomatériaux piézoélectriques sont disposés horizontalement au sein d'une matrice de polymère contactée de part et d'autre par des électrodes métalliques. Il s'agit de capteurs à structure capacitifs dont le fonctionnement est régi par des phénomènes purement électrostatiques et dans lesquels les fils piézoélectriques déformés peuvent être assimilés à des dipôles. Y.Hu *et al.* de l'université de Georgia Tech ont développé des dispositifs capacitifs à base de nanofils coniques de ZnO [114]. Ces fils, crûs par la méthode vapeur-liquide-solide (VLS) [123], sont détachés du substrat de croissance (GaN) par sonication aux ultra-sons en solution aqueuse puis dispersés à la surface d'une couche de PMMA (2 mm) préalablement déposée sur un substrat de KAPTON revêtu d'une fine couche d'or. Le réseau de nanofils de ZnO est ensuite encapsulé par une couche de PMMA de 100 nm d'épaisseur sur laquelle des nanofils sont à nouveau redéposés pour réaliser la structure illustrée sur la Figure 33 ci-contre. Ces dispositifs fonctionnent essentiellement en flexion et le mécanisme de fonctionnement repose sur la géométrie conique des fils qui permet la séparation et l'accumulation des charges sur leurs facettes latérales. Ce mécanisme de génération sera étudié en détail dans la suite du manuscrit.

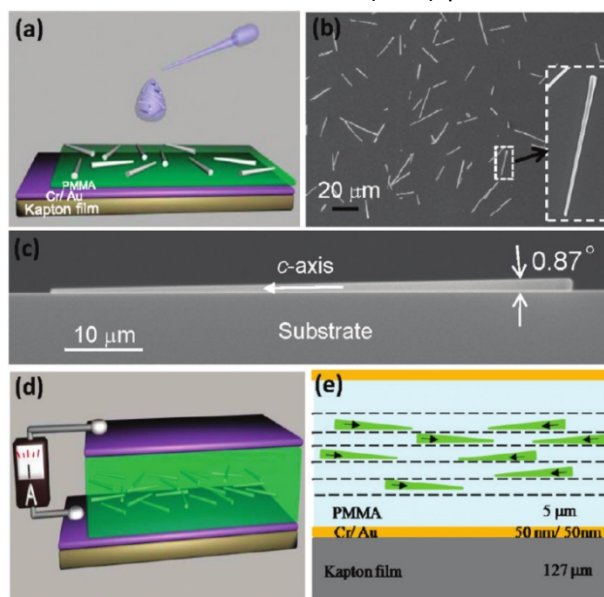


Figure 33. (a) Illustration du procédé de fabrication du dispositif. (b) Image MEB des nanofils de ZnO dispersés à la surface du substrat. (c) Image MEB en gros plan montrant la forme conique d'un nanofil seul. (d) et (e) Illustrations du dispositif final.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux capteurs à structure capacitive uniquement.

Les travaux abordés dans ce premier chapitre porteront sur des capteurs capacitifs à base de fils de nitrure de gallium assemblés horizontalement. Ces structures furent en un premier temps étudiées par S. Salomon dans le cadre de son post-doc réalisé au LETI en collaboration avec l'INAC [24]. Les microfils de GaN crûs par épitaxie en phase vapeur (MOVPE) sont assemblés par voie chimique à la surface d'un polymère puis encapsulés par une couche de parylène sur laquelle des électrodes métalliques sont déposées par évaporation pour former la structure capacitive décrite sur la Figure 34. L'ensemble est monté sur un substrat flexible du type PEN (Polyéthylène Naphtalate) ou PET (Polyéthylène Téréphtalate). Les travaux réalisés dans ce contexte montrent qu'un système de 25 cm<sup>2</sup> de surface active délivrait un signal allant jusqu'à 2 V pour 1.7 N de force appliquée.

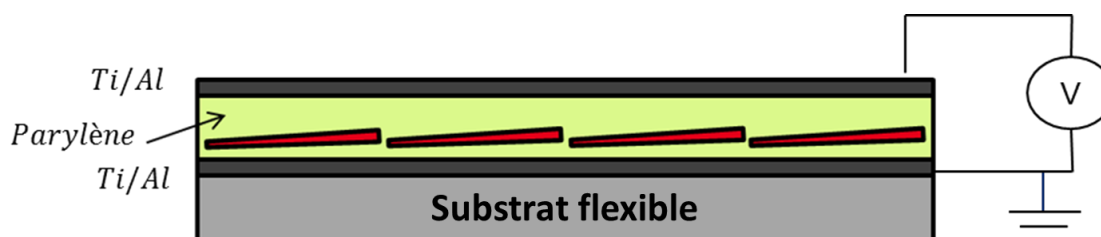


Figure 34. Illustration de l'architecture des capteurs horizontaux à base de microfils de GaN en structure capacitive. Les fils sont disposés horizontalement, le signal est récupéré au niveau de l'électrode du haut tandis que celle du bas est mise à la masse.

Le choix du nitrure de gallium comme matériau fonctionnel est justifié par plusieurs raisons. Premièrement, les fils piézoélectriques sont réalisés par MOVPE. Ce procédé est très bien maîtrisé au sein du CEA et permet de réaliser des croissances rapides ; ce qui est primordial dans l'éventualité d'une industrialisation. Les fils obtenus par cette technique possèdent une très bonne qualité cristalline et d'excellentes propriétés mécaniques. Ils sont capables d'endurer de très larges déformations sans provoquer de rupture. Ainsi, ils sont bien adaptés pour des dispositifs flexibles. D'autre part, on peut aisément contrôler leur géométrie en termes de longueur et de conicité ainsi que leur densité à travers l'ajustement des paramètres de croissance comme la température, la pression ou le temps de croissance. Cela offre la possibilité de moduler les performances des dispositifs en jouant sur la géométrie des fils qui les composent.

Ce type de capteurs présente plusieurs avantages comme la flexibilité et la conformité. Les procédés utilisés pour la fabrication permettent une réalisation sur des grandes surfaces et une application à l'échelle industrielle. Cet avantage important offrirait la possibilité de cibler des applications comme la fonctionnalisation de surface ou la surveillance de l'état des structures. Néanmoins, les structures unidimensionnelles types nano et microfils à fort rapport d'aspect ( $>10$ ) sont difficilement manipulables à cause de leur anisotropie. Différentes techniques d'assemblage ont été rapportées dans la littérature comme l'assemblage assisté par champ magnétique, qui s'applique sur des fils fonctionnalisés ou à base de matériaux ferromagnétiques [124], [125] [126], la méthode d'électrophorèse qui consiste à aligner des fils polarisés sous l'effet d'un champ électrique externe [127] [128] ou encore des techniques de transfert par contact mécanique [129] [110] [130] ou par voie chimique [24], [131]. D'autre part, des procédés destinés à l'assemblage de particules isotropes [132] (billes, particules sphériques...) ont été testés sur les fils et se sont avérés difficilement transposables à ce genre de microstructure. Par conséquent, ces méthodes posent certaines problématiques qui peuvent s'avérer critiques :

- La mise en solution aqueuse des microfils de GaN fait perdre l'orientation relative issue de la croissance. Il en résulte un manque de contrôle de l'orientation relative des microfils lors de l'assemblage. Cela est susceptible d'entraîner la dégradation du signal compte tenu du caractère polaire des fils. (croissance cristalline selon l'axe  $\langle c \rangle$  de la structure Wurtzite).
- La mise en solution des fils nous fait perdre toute information concernant leur longueur ou leur densité (les fils peuvent se casser en solution). Il devient donc difficile de contrôler ces deux paramètres essentiels à l'optimisation du rendement.
- Une faible reproductibilité des procédés d'assemblage par voie chimique ou par spin-coating à cause du caractère aléatoire de ces méthodes. Ceci est susceptible d'induire une forte variabilité de performances.

Dans la suite du chapitre nous allons nous pencher sur l'étude théorique de cette catégorie de capteurs. Dans un premier temps, des simulations en éléments finis sous COMSOL® vont être réalisées dans le but d'approfondir la compréhension physique des mécanismes de fonctionnement, notamment la génération du potentiel au niveau d'un fil unique. On étudiera aussi la corrélation qui existe entre la géométrie des fils en termes de longueur & conicité et le potentiel créé. Dans un second temps, nous détaillerons les différents procédés d'assemblage utilisés pour la fabrication de ces dispositifs. Nous aborderons par la suite les phénomènes de couplage et d'écrantage électrostatiques au sein d'une assemblée de fils pour illustrer les problématiques engendrées par ces procédés et leurs conséquences sur l'efficacité de nos capteurs. Enfin, nous présenterons quelques résultats de caractérisation électrique obtenus à partir des dispositifs réalisés dans le but de valider les études de simulation.

## 2.2 Capteurs flexibles à base de fils de GaN intégrés horizontalement

### 2.2.1 Définition de la géométrie des microfils et des principaux paramètres

Les microfils de GaN obtenus selon le procédé de croissance décrit dans la partie 1.3.2 du chapitre 1 sont de polarité N, crûs le long de l'axe cristallographique ( $\bar{c}$ ) de la structure Wurtzite. Ils possèdent une section hexagonale et sont caractérisés par une forme légèrement conique avec des facettes latérales de type  $m$  comme le décrit la figure ci-contre.

La géométrie du fil est définie par sa longueur  $L$ , son angle de conicité  $\alpha$  que forment les facettes latérales et par le diamètre haut. Ces paramètres sont mesurables d'un point de vue expérimental à travers des observations au microscope électronique à balayage. Comme nous l'avons souligné précédemment, ces paramètres géométriques sont définis par les conditions de croissance en termes de température, de pression, de temps de nucléation, du flux de gaz porteurs et du temps de croissance. On résume sur le tableau suivant les gammes de variation de chacun de ces paramètres d'après les observations MEB que nous avons réalisées.

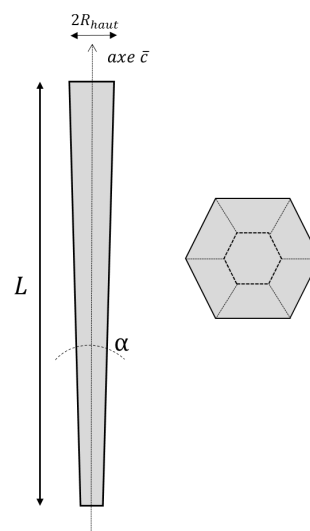


Figure 35. Représentation d'une coupe transversale d'un fil de GaN conique et vue de dessus de la structure montrant la forme hexagonale.

Paramètre	Plage de variation
Longueur $L$	10 – 700 $\mu\text{m}$
Angle de conicité	0.2 – 2.1°
Diamètre haut ( $2R_{\text{haut}}$ )	0.7 – 2 $\mu\text{m}$

Figure 36. Tableau donnant les gammes de variation des principaux paramètres géométriques des fils obtenus par MOVPE. Ces valeurs sont issues des observations MEB.

Nous utiliserons l'appellation « fil cylindrique » pour décrire un fil de section hexagonale et dont l'angle de conicité est nul. Il s'agit d'un cas hypothétique qui nous permettra d'étudier l'importance et l'effet de la forme conique. Dans ce qui suit, nous étudierons les mécanismes de génération de potentiel dans les dispositifs à fils horizontaux ainsi que le comportement électromécanique des microfils en fonction des principaux paramètres géométriques que sont la longueur et la conicité. Ces études ont pour but de nous guider dans la fabrication et nous apporteront des idées quant aux modifications qu'il faudra apporter au procédé de croissance pour obtenir les géométries optimales. Ces études s'appuieront sur des simulations en éléments finis en se basant sur une structure à fil unique contenu dans une couche de diélectrique, en l'occurrence le parylène-C. Le composite (diélectrique + fil) est soumis, pour ce qui suit, à une flexion de 10 cm de rayon de courbure décrite par l'équation  $z(x) = \frac{1}{2+\rho} \left(x - \frac{L}{2}\right)^2$  et appliquée à la surface inférieure. Cette courbure de rayon  $\rho$  est centrée en  $L/2$  comme schématisé sur la Figure 37(a). Il est à noter que la déformation subie par le fil est fonction linéaire du rayon de courbure (Figure 37 (b)). Par ailleurs, la ligne neutre est choisie au niveau de la face inférieure du diélectrique pour tenir compte de la présence de substrat flexible dans les dispositifs réel (cf. Figure 34). En effet, l'épaisseur de ce dernier (entre 125 et 175  $\mu\text{m}$ ) est bien plus importante que celle de l'empilement constituant le dispositif et qui ne dépasse pas les 10  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, la ligne neutre ne se trouve pas au milieu du composite (diélectrique + fil) mais bien au-dessous.

Du point de vue électrique, la face inférieure est mise à la masse tandis que le potentiel sera prélevé au niveau de la face supérieure. Il est à noter que la déformation maximale subie par le fil est inférieure à sa plus petite dimension. Les effets piézoélectriques du second ordre ne sont donc pas pris en compte.

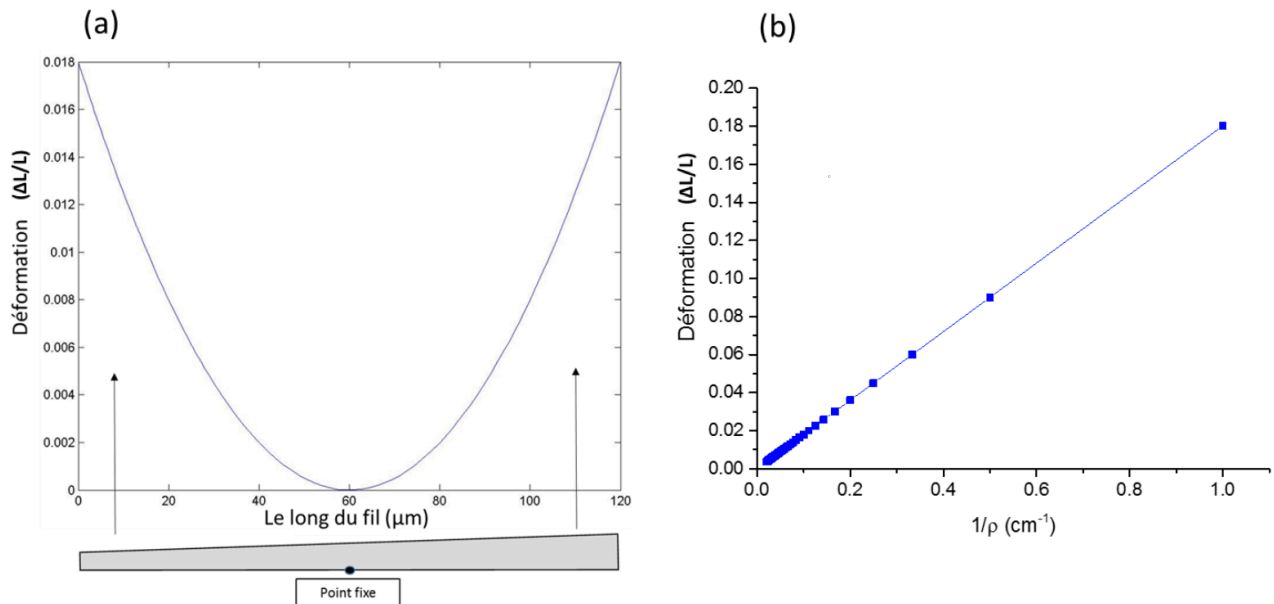


Figure 37. (a) Forme de la déformation que subit un fil de 120  $\mu\text{m}$  de longueur. (b) Evolution de la déformation maximale du fil en fonction du rayon de courbure.

## 2.2.2 Principe physique du fonctionnement d'un dispositif capacitif avec des fils horizontaux

Dans les dispositifs à fils horizontaux assemblés en structure capacitive, la géométrie conique des fils se révèle essentielle à la génération du potentiel. Afin d'éclaircir ce point, nous avons étudié la distribution du potentiel dans une structure capacitive bidimensionnelle contenant un fil de 120  $\mu\text{m}$  de longueur et déformées sur la ligne neutre supposée à la base du diélectrique<sup>6</sup> avec un rayon de courbure de 10 cm, dans deux cas de figure :

- La structure (a) contient un fil de GaN « cylindrique » ayant un angle de conicité nul :  $\alpha = 0^\circ$  (selon la définition du fil cylindrique donnée précédemment).
- Le fil de GaN contenu dans la structure (b) possède un angle de conicité  $\alpha = 1^\circ$ .

Les figures (a) et (b) de la Figure 38 représentent les cartographies de potentiel pour des valeurs de  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 1^\circ$  respectivement. On y introduit exceptionnellement les électrodes pour montrer la distribution du potentiel dans le dispositif entier.

<sup>6</sup> La modification de la position de la ligne neutre engendrera seulement l'augmentation (ou la diminution) de la contrainte ressentie par le fil et de l'amplitude du potentiel calculé en conséquence. Elle n'aura donc aucune incidence sur les tendances observées lors de ces études et les conclusions que nous en tireront demeureront valables.

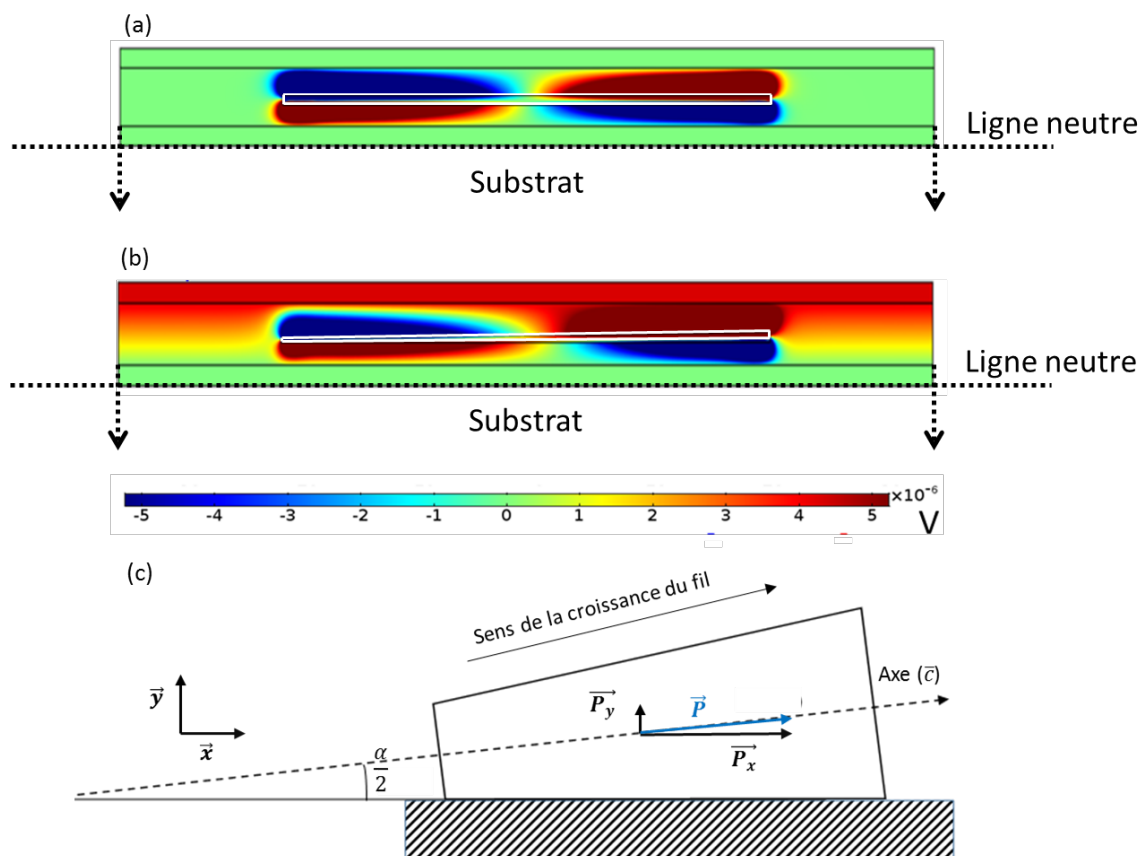


Figure 38. (a) Cartographie du potentiel dans une structure capacitive pour un fil « cylindrique »  $\alpha = 0^\circ$  (selon la définition donnée dans le texte). (b) Cartographie du potentiel au sein de la même structure contenant un fil avec un angle de conicité  $\alpha = 1^\circ$ . Dans ces deux cas, la ligne neutre est déformée avec un rayon de courbure de 10 cm. (c) Représentation de la disposition du fil conique de GaN à la surface du substrat ainsi que l'orientation de l'axe ( $\vec{c}$ ) de croissance et les composantes du vecteur de polarisation  $\vec{P}$  obtenues par la projection orthogonale sur  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ .

On remarque que pour  $\alpha = 0^\circ$ , le potentiel au niveau de l'électrode flottante est nul contrairement au cas (b) où le fil possède une forme conique et où l'on récupère une valeur non nulle. En effet, du fait de la symétrie du fil pour  $\alpha = 0^\circ$ , les charges générées autour de ce dernier, représentées par les zones de potentiel en bleu et en marron, se compensent parfaitement. Cela induit une charge totale nulle et donc un potentiel global égal à zéro. Dans le second cas ( $\alpha = 1^\circ$ ), la symétrie est brisée par l'aspect conique du fil d'autant plus que ce dernier est disposé sur un plan horizontal qui fait que l'axe piézoélectrique principal du fil ( $\vec{c}$ ) n'est pas parallèle à la ligne neutre de la structure (Figure 38(c)). L'angle que forme l'axe ( $\vec{c}$ ) avec la ligne neutre, dû à la fois à la conicité ainsi qu'à la disposition du fil à la surface du diélectrique, est responsable de cette dissymétrie. Le tracé du profil du potentiel piézoélectrique le long du fil dans les deux configurations sur la Figure 39 montre que pour un angle  $\alpha = 0^\circ$  (fil non conique) le plateau du profil de potentiel est nul tandis qu'il est strictement positif dès lors qu'un léger angle de conicité est introduit. Les pics de potentiel observés au niveau des extrémités des fils proviennent de l'accumulation des charges sur les faces hexagonales du fil du fait de la déformation axiale (le long de l'axe ( $\vec{c}$ )).

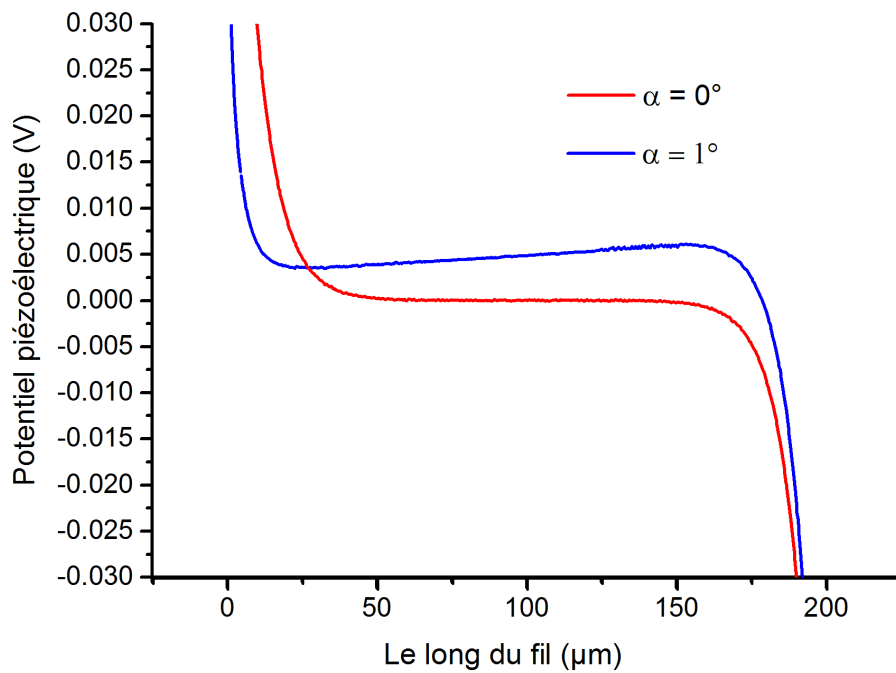


Figure 39. Profil du potentiel piézoélectrique pris le long de la longueur du fil pour des valeurs d'angle de conicité  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 1^\circ$ .

Comme le montre la Figure 38(c), la composante verticale du vecteur de polarisation, dirigé le long de l'axe cristallographique ( $\vec{c}$ ), permet une séparation des charges selon l'axe  $\vec{y}$  et donc une accumulation sur les facettes latérales du fil. L'amplitude de la composante selon  $\vec{y}$  ( $P_y$ ) définira donc la quantité de charges cumulées et aura une incidence sur le niveau de potentiel récupéré au niveau de l'électrode. L'expression de  $P_y$  est obtenue par la projection orthogonale de  $P$  sur  $\vec{y}$ . On retrouve :  $P_y = P \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ . Par conséquent, l'augmentation de l'angle de conicité serait susceptible d'augmenter la contribution de la composante en  $\vec{y}$  et entraînerait une augmentation du potentiel. Ce point sera traité dans la suite.

## 2.2.3 Etude de l'influence de la géométrie du fil

### 2.2.3.1 Effet de la conicité

Nous avons établi dans la section précédente l'importance de l'angle de conicité et nous avons montré qualitativement et mathématiquement que la polarisation piézoélectrique verticale dépendait de ce paramètre (cf. Figure 38(c)). Nous explorerons ici l'évolution du potentiel piézoélectrique en fonction des valeurs de  $\alpha$ . Pour ce faire, nous avons fait varier ce paramètre entre  $0.1^\circ$  et  $2^\circ$  pour une valeur fixe de  $L = 120 \mu m$  dans les mêmes conditions de contrainte décrite précédemment. Cette étude a été réalisée en tenant compte des variations de volume et de surface induites par la variation de la géométrie. En effet, en faisant varier l'angle de conicité du fil uniquement, on fait varier la quantité de matière qui le compose. Ainsi, les effets physiques de ce paramètre seront couplés aux effets liés à ces grandeurs extensives (volume et surface). Nous proposons donc de mener cette étude sur des structures comparables ayant le même rapport Surface/Volume. Nous n'avons pas réalisé cette étude à surface constante ou à volume constant, car pour ce faire, on serait obligé de varier la longueur du fil simultanément ce qui engendrerait des effets supplémentaires, liés à la longueur, difficilement dissociables des effets de la conicité. En néglig-

geant les surfaces des facettes hexagonales du type ( $\pm c$ ) aux sommets du fil, la surface totale est égale à six fois la surface d'une facette latérale  $m$ . Les expressions de la surface et du volume sont données par :

$$S_{nw} = 6 \frac{R_{haut}(1+f)L}{2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$V_{nw} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot L \cdot R_{haut}^2 \cdot (1 + f + f^2)$$

Équation 21. Expressions de la surface et du volume d'un fil en fonction de la longueur  $L$ , l'angle de conicité  $\alpha$ , le rayon haut  $R_{haut}$  et  $f$  le rapport entre le diamètre haut et diamètre bas.

Où  $R_{haut}$  le rayon haut,  $L$  la longueur et  $\alpha$  l'angle de conicité et  $f$  le rapport entre le diamètre haut et le diamètre bas.

Pour de faibles valeurs de  $\alpha$ , le développement limité au premier ordre de la fonction cosinus nous donne  $\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cong 1$ . On retrouve  $S_{nw}/V_{nw} \cong \frac{6}{\sqrt{3}} \cdot \frac{(1+f)}{R_{haut} \cdot (1+f+f^2)}$ . Pour des valeurs de  $\alpha$  variant entre  $0.1^\circ$  et  $2^\circ$ , la variation du rapport  $(1+f)/(1+f+f^2)$  est limitée à 24% (Figure 40).

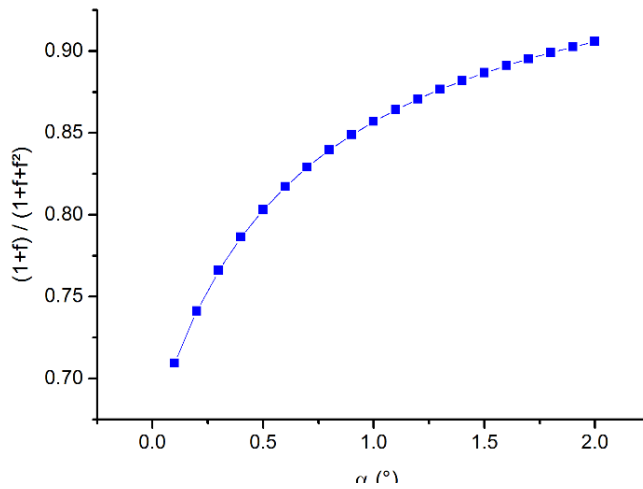


Figure 40. Variation du rapport  $(1+f)/(1+f+f^2)$  en fonction de l'angle  $\alpha$ .

En négligeant ces variations, on peut approximer le rapport  $S_{nw}/V_{nw}$  par une fonction dépendant de  $R_{haut}$  uniquement, ce qui nous permettra d'obtenir un rapport  $S_{nw}/V_{nw}$  qui variera peu en maintenant une valeur fixe du rayon  $R_{haut}$  lors de l'étude paramétrique. Nous montrons sur Figure 41 l'évolution du potentiel piézoélectrique en fonction de  $\alpha$  pour trois longueurs de fils différentes :  $L = 50, 120$  et  $200 \mu m$ . La validité de notre approximation a été examinée en traçant l'évolution du rapport  $S_{nw}/V_{nw}$  en fonction de l'angle.

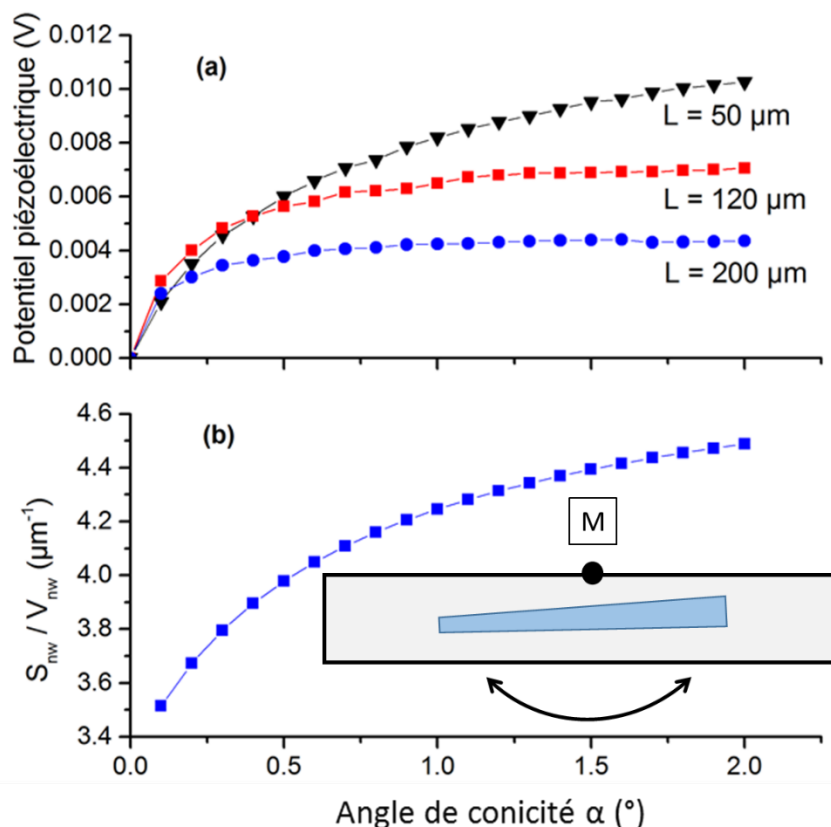


Figure 41. (a) Evolution du potentiel piézoélectrique pris au niveau du milieu la face supérieure du diélectrique (point M) en fonction de  $\alpha$ , pour des longueurs de fils  $L = 50, 120$  et  $200 \mu\text{m}$ . (b) Les variations du rapport  $S_{nw}/V_{nw}$  en fonction de l'angle de conicité  $\alpha$ . La représentation en inset montre la disposition du fil et le point où les valeurs du potentiel sont prises.

Nous observons une augmentation du potentiel en fonction de l'angle, suivie d'une saturation à partir d'une valeur assez petite de  $\alpha$ . Celle-ci se produit aux alentours de  $0.7^\circ$  pour  $L = 200 \mu\text{m}$  et autour de  $1^\circ$  pour  $L = 120 \mu\text{m}$ , tandis que pour les fils courts ( $L = 50 \mu\text{m}$ ), cette valeur se situe au-delà des  $2^\circ$ . Cette saturation signifie qu'à partir d'une certaine valeur seuil de l'angle, et pour une déformation en flexion donnée (ici un rayon de courbure de  $10 \text{ cm}$ ), nous n'avons pas plus de séparation de charges sur les faces latérales du fil ce qui fait que le potentiel reste inchangé au-delà de cette valeur. Mathématiquement, cette saturation se justifie par le fait que la fonction sinus soit bornée. Ainsi, la grandeur  $P_y = P \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ , responsable de l'apparition du potentiel, se retrouve donc limitée. D'autre part, nous remarquons que le comportement en fonction de la conicité diffère selon la longueur du fil. Les fils plus courts sont plus sensibles à la variation de l'angle. Cela révèle l'existence d'un effet sous-jacent de la longueur qu'on abordera par la suite. Le potentiel obtenu pour  $\alpha = 1^\circ$ , par exemple, est deux fois plus important pour une longueur de  $50 \mu\text{m}$  comparé au cas où  $L = 200 \mu\text{m}$  (Figure 41(a)). Le potentiel est donc inversement proportionnel à la longueur. Rappelons que ces conclusions ont été établies en comparant les valeurs prélevées au niveau des plateaux de potentiel le long du fil qui est responsable du signal récupéré au niveau de l'électrode. Afin de valider ces conclusions, nous avons réalisé la même étude sur une structure capacitive complète comportant des électrodes métalliques de part et d'autre de la couche diélectrique. La figure suivante montre les résultats obtenus.



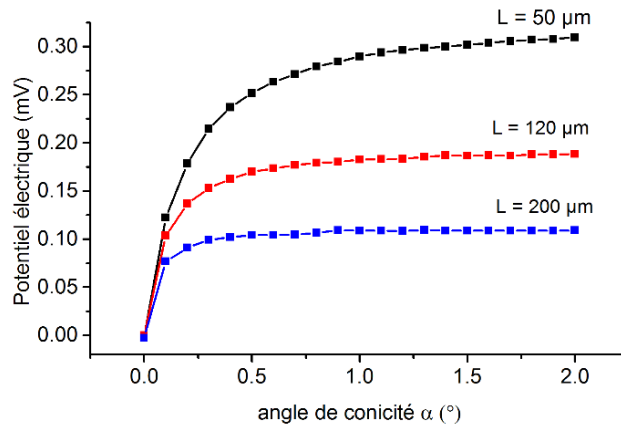


Figure 42. Evolution du potentiel électrique en fonction l'angle de conicité  $\alpha$  pour des fils de longueurs  $L = 50, 120$  et  $200 \mu\text{m}$ , intégrés dans une structure capacitive complète contenant des électrodes.

Les tendances observées dans la première partie de l'étude se confirment dans le cas d'un dispositif complet. Le potentiel récupéré au niveau de l'électrode est bien nul pour  $\alpha = 0^\circ$ . Les niveaux de signal sont bien plus importants pour les fils courts ( $L = 50 \mu\text{m}$ ) et ces derniers sont plus sensibles à la variation de l'angle comparés aux fils longs. Cela nous amène à étudier plus précisément l'effet de la longueur.

### 2.2.3.2 Effet de la longueur

Nous avons montré précédemment (chapitre 1, section 1.3) que la longueur des fils peut être contrôlée par les paramètres de croissance, notamment la température, le temps et le flux de gaz porteurs. Nous pouvons donc réaliser des fils allant de quelques dizaines de micromètres jusqu'à 300 voire  $700 \mu\text{m}$ . Pour approfondir la compréhension du lien entre la longueur du fil et la réponse piézoélectrique, nous nous basons sur la même structure capacitive à fil unique introduite auparavant (cf. Figure 38). Pour les mêmes raisons avancées précédemment, cette étude a été réalisée en tenant compte également des variations du volume et de la surface. En effet, il était nécessaire de pouvoir fixer ces deux grandeurs (surface et volume) ou du moins minimiser au plus leurs variations afin de réduire leurs influences sur les tendances finales. Deux approches différentes ont été donc adoptées pour la réalisation de cette étude : une étude à volume constant et une étude à surface constante. Qualitativement, en variant la longueur du fil à conicité constante, il est possible de maintenir le volume (ou la surface) du fil constante en réajustant la taille de ses extrémités et donc ses rayons  $R_{haut}$  et  $R_{bas}$ . Concrètement, cela est réalisé en effectuant des variations autour d'une valeur de référence correspondant à une géométrie de notre choix. Ici, nous choisissons un fil de référence de longueur  $L_{ref} = 120 \mu\text{m}$  et de rayon haut  $R_{haut_{ref}} = 700 \text{nm}$  classiquement obtenus en croissance MOCVD. Pour une longueur variant entre 60 et  $200 \mu\text{m}$ , le facteur  $(1+f+f^2)$  dans l'expression du volume (Équation 21) varie faiblement entre 1.6 et 2. Nous fixerons donc ce facteur ce qui a l'avantage de simplifier l'expression du volume et le réduit à une fonction de la longueur  $L$  et du carré du rayon haut uniquement, d'où  $V_{nw} \cong \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot L \cdot R_{haut}^2$  pour toute valeur de  $L$  et de  $R_{haut}$

Ainsi, pour une longueur  $L$  donnée, pour que le volume correspondant  $V_{nw}$  puisse égaler la valeur de référence  $V_{nw_{ref}}$ , la valeur du rayon  $R_{haut}$  doit remplir la condition suivante :

$$L \cdot R_{haut}^2 = L_{ref} \cdot R_{haut_{ref}}^2$$

On en déduit que, pour une longueur de fil donnée :  $R_{haut} = R_{haut_{ref}} \cdot \sqrt{\frac{L_{ref}}{L}}$ . Le rayon  $R_{haut}$  est donc ajusté pour chaque valeur de  $L$  selon cette équation. De la même manière, on montre que pour minimiser les variations de la surface des fils, la grandeur  $R_{haut}$  doit être calculée selon l'équation suivante :  $R_{haut} = R_{haut_{ref}} \cdot \frac{L_{ref}}{L}$ . La géométrie étant entièrement paramétrée, la valeur  $R_{haut}$  est calculée et implémentée automatiquement par le logiciel de calcul à partir de ces expressions fournies comme entrées du modèle. On trace sur la Figure 43, l'évolution du potentiel piézoélectrique en fonction de la longueur pour un angle  $\alpha = 1^\circ$ .

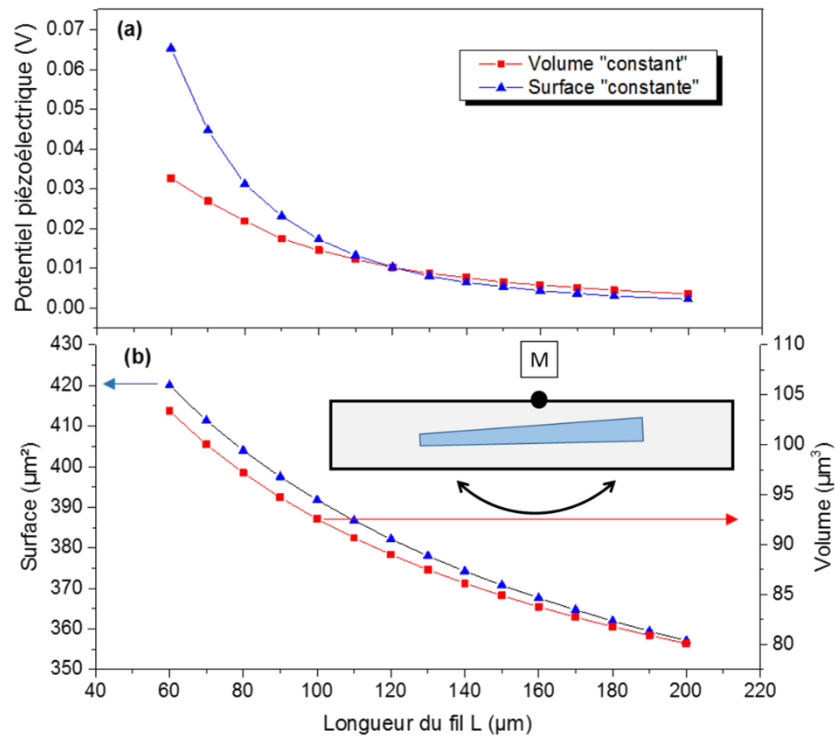


Figure 43. (a) Potentiel piézoélectrique pris au niveau de la face supérieure du diélectrique (point M) en fonction de la longueur  $L$  à volume constant et à surface constante pour  $\alpha = 1^\circ$ . (b) Variations de la surface et du volume pour  $L$  variant entre 60 et 200  $\mu\text{m}$ . La représentation en inset montre la disposition du fil et le point M où les valeurs du potentiel sont prises.

On remarque une diminution du potentiel piézoélectrique, calculé au niveau du plateau le long du fil, en fonction de la longueur. Cette tendance est observée dans les deux approches et les courbes correspondantes se coupent en  $L = 120 \mu\text{m}$  qui représente notre valeur de référence. La validité des approximations faites concernant l'invariabilité du volume et de la surface a été vérifiée en traçant l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du paramètre  $L$ . Les variations respectives demeurent limitées et sont de l'ordre de 20 % pour le volume et 16 % pour la surface. Ainsi, les tendances observées sur la Figure 43(a) révèlent bien un effet intrinsèque à la longueur. Ces conclusions sont vérifiées par la suite dans le cas d'un dispositif capacitif complet comportant des électrodes métalliques. Nous montrons sur la figure suivante l'évolution du potentiel uniforme pris au niveau de l'électrode métallique en fonction de la longueur du fil pour l'approche à volume « constant ».

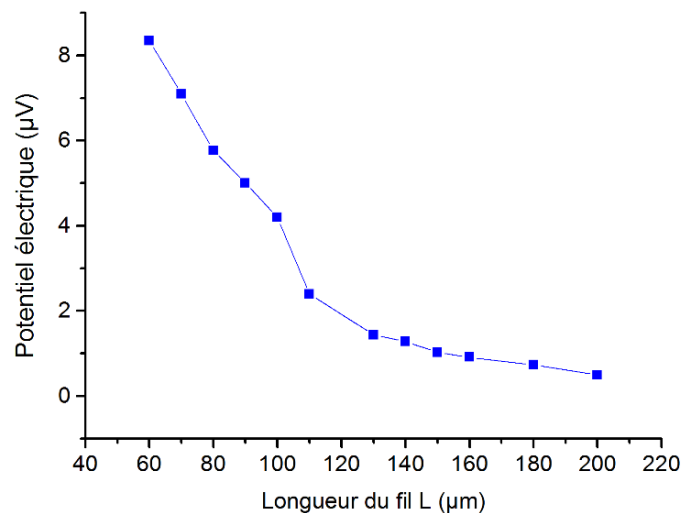


Figure 44. Evolution du potentiel électrique calculé au niveau de l'électrode d'une structure capacitive complète à fil unique et avec des électrodes métalliques (inset Figure 43) en fonction de la longueur  $L$ , pour  $\alpha = 1^\circ$ .

La tendance décroissante se confirme avec une gamme de potentiel de l'ordre du microvolt due à la l'introduction des électrodes métalliques qui changent la physique de la structure simulée et qui imposent une redistribution du potentiel et un rééquilibrage de charges uniforme le long de leurs surfaces.

### 2.2.3.3 Conclusions issues des calculs en éléments finis

#### 2.2.3.3.1 Conclusions générales

En conclusion, ces études montrent qu'il est préférable d'opter pour des fils courts et fortement coniques pour la fabrication de nos capteurs. Néanmoins, cibler des longueurs de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  impose des contraintes en termes de quantité de matière. En effet, pour pouvoir couvrir la surface d'un capteur avec des fils courts, il faudrait obtenir énormément de fils et donc réaliser de nombreuses croissances. Par contre, la totalité de cette même surface peut être entièrement couverte par des fils plus longs en plus petit nombre. Ajoutons à cela le fait que les fils sont souvent brisés pendant la phase d'assemblage dès lors qu'ils sont détachés du substrat par sonication. Un compromis s'impose donc. C'est ainsi que nous avons choisi de réaliser des croissances avec des longueurs comprises entre 80 et 150  $\mu\text{m}$  avec un angle de conicité modéré de l'ordre de  $1.2^\circ$ . Aucun effort particulier n'a été porté sur le contrôle de la conicité puisque celle-ci n'améliore pas significativement l'efficacité piézoélectrique.

### 2.2.3.3.2 Réalisation expérimentale

Cette géométrie a pu être réalisée avec les conditions de croissance suivantes :

Paramètre	Valeur
Température	1180 °C
Rapport V/III phase de nucléation	1000 (NH <sub>3</sub> ) / 60 (TMGa) sccm
Temps de nucléation	10 s
Pression	800 mbar
Silane	202 nmol/min
Flux porteur	500 sccm
Flux de précurseurs : TMGa	60 sccm (135 µmol/min)
Flux de précurseur : NH <sub>3</sub>	150 sccm (6700 µmol/min)
Temps de croissance	Entre 4000 et 8000 s

Tableau 11. Tableau récapitulatif des principaux paramètres de croissance permettant d'obtenir la géométrie de fils voulue.

Bref rappel de l'utilité des principaux paramètres:

- **Temps de nucléation et le rapport V/III phase de nucléation** : définissent la taille de la zone de germination et donc la taille du diamètre bas du fil qui a une incidence sur la conicité.
- **Pression** : effet sur le rapport d'aspect (largeur des fils) et conicité.
- **Température** : effet sur la longueur et sur le diamètre des fils (longueurs de diffusions verticale et horizontale plus importante).
- **Temps de croissance** : détermine la longueur des fils.

### 2.2.4 L'influence de la polarité et de l'orientation des fils sur le rendement des capteurs : Impact du procédé

De par le caractère polaire des fils de GaN, intrinsèquement lié au procédé de croissance, l'orientation relative des fils joue un rôle décisif quant au rendement et aux niveaux de potentiels récupérés. En effet, selon comment les fils sont positionnés les uns par rapport aux autres, les potentiels générés par chacun des fils de l'assemblée peuvent interagir (s'additionner ou se compenser) par effets de couplage et d'écrantage électrostatiques. Par conséquent ces phénomènes, principalement régis par la position des fils, leur orientation relative et leur densité, auront une incidence sur les niveaux de potentiel généré et donc sur les performances électriques de nos dispositifs.

Dans ce qui suivra, nous allons étudier les effets de l'orientation relative des fils sur le signal généré en s'intéressant aux phénomènes de couplage et d'écrantage électrostatiques qui ont lieu entre les fils en se basant sur des simulations en éléments finis qui tiennent compte de la polarité des fils. Dans le même contexte, le lien avec la densité sera abordé et nous concluons sur l'importance de l'étape d'assemblage et la nécessité de maîtriser l'orientation des fils.

### 2.2.4.1 Réseau 1D

Considérons dans un premier temps un réseau unidimensionnel de fils disposés à une distance lière  $d$  le long de l'axe horizontal  $Y$  comme représenté sur la Figure 45. A partir des simulations en éléments finis de la réponse piézoélectrique d'un fil unique (toujours sous flexion), on constate que le profil de potentiel électrique le long d'une section orthogonale au fil est très localisé spatialement et est fortement atténué au voisinage immédiat du fil<sup>7</sup>. Nous pouvons ainsi considérer que l'interaction électrostatique s'exerce essentiellement entre un fil donné et ses premiers voisins des deux côtés. Compte tenu de cette approximation et du caractère périodique de la représentation de l'assemblée (Figure 45), nous pouvons limiter notre étude à une cellule élémentaire constituée de deux fils avec des conditions aux limites périodiques. Ce choix de maille de calcul nous permettra de simuler le comportement d'une structure plus étendue sans devoir l'implémenter physiquement afin d'alléger les calculs. Ainsi, la contribution des fils représentés en pointillés sera prise en compte par le biais des conditions aux limites appliquées aux extrémités de la cellule de calcul constituée de deux fils. La périodicité géométrique est prise en compte en considérant une cellule de largeur  $2d$ . La longueur n'est pas critique car aucune condition aux limites spécifique n'est appliquée aux niveaux des faces avant et arrière de la cellule dans ce cas d'assemblée unidimensionnelle. Nous avons considéré dans ce calcul une longueur de cellule de  $5L/3$ .

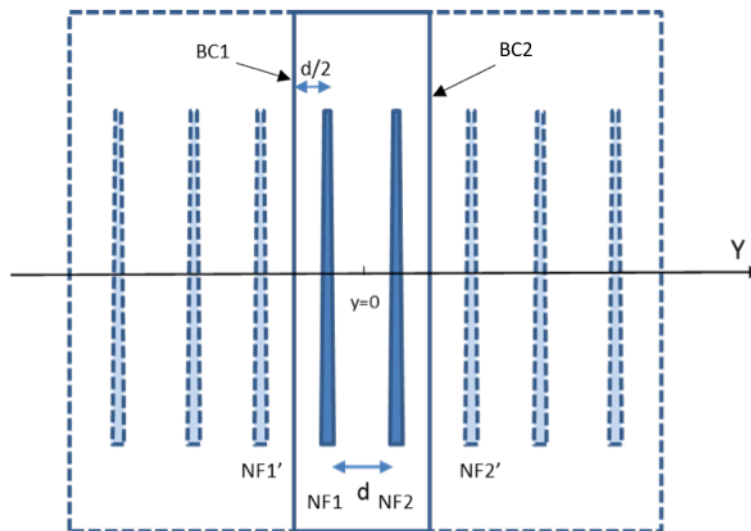


Figure 45. Schéma illustrant les dimensions de la cellule de calcul élémentaire à deux fils au sein d'une assemblée unidimensionnelle de fils représentée en pointillés. BC1 et BC2 représentent les faces latérales gauche et droite respectivement et  $d$  la distance qui sépare deux fils voisins.

Comme l'indique le schéma de la Figure 45, le potentiel effectif vu par le fil NF1 (appliqué à la face BC1) provient du potentiel généré par les fils voisins des deux côtés. Or, comme nous l'avons souligné précédemment, le potentiel généré par un fil est très localisé. Par conséquent, le potentiel effectif vu par NF1 provient essentiellement de l'interaction avec NF2 et NF1'. De même pour le fil NF2, le potentiel effectif vu par le fil NF2

<sup>7</sup> La figure donnée sur l'annexe 1 présente le profil du potentiel piézoélectrique le long de l'axe  $Y$  perpendiculaire au fil. Cette Figure montre que, pour une déformation en flexion, le potentiel piézoélectrique pris le long de cet axe est très localisé autour de l'axe piézoélectrique principal du fil ( $\vec{c}$ ). De plus, le potentiel piézoélectrique est fortement atténué dans les 2 à 6  $\mu\text{m}$  par rapport à l'axe principal du fil.

provient de l'interaction avec les fils NF2' et NF1. On en déduit que les conditions aux limites appliquées aux faces BC1 et BC2 sont identiques et que leurs valeurs correspondent à la valeur du potentiel prélevée à la surface en  $y = 0$  qui représente l'interaction entre deux fils voisins et qui peut être extraite en calculant la distribution du potentiel dans une structure à deux fils. Néanmoins, en procédant ainsi, la valeur extraite en  $y = 0$  ne sera pas exacte car nous n'aurions pas pris en compte les conditions aux limites au niveau de BC1 et BC2. La solution proposée est de calculer les conditions aux limites en ayant recours à une méthode itérative représentée sur Figure 46.

Cette méthode consiste à prélever la valeur du potentiel en  $S(y = 0)$  issue de la simulation d'une structure à deux fils qui ne tient pas compte des conditions aux limites sur les faces latérales (BC1 et BC2). La valeur extraite est ensuite injectée en tant que conditions aux limites au niveau des faces BC1 et BC2 pour l'itération suivante. A l'issue de cette deuxième itération, une nouvelle valeur du potentiel est prélevée en  $S(y = 0)$  et est réinjectée en tant que condition aux limites en BC1 et BC2. Ce processus est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une valeur convergente du potentiel en  $y = 0$ . A la convergence, nous obtenons  $V(\mathbf{BC1}) = V(\mathbf{BC2}) = V(y = 0)$  ce qui représente bien un système périodique du point de vue de l'électrostatique. Le potentiel final délivré par cette structure au niveau de l'électrode métallique est calculé en utilisant ces valeurs de conditions aux limites.

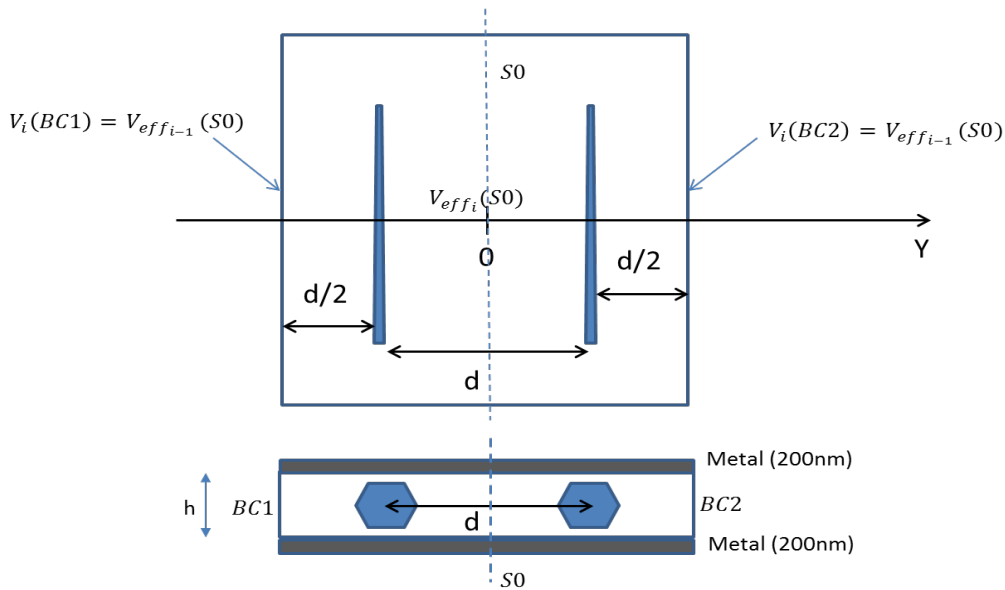


Figure 46. Illustration du procédé itératif utilisé pour le calcul des conditions aux limites périodiques avec une vue de dessus et une vue de face de la maille élémentaire de calcul montrant la disposition des fils et les dimensions en définissant les paramètres  $h$  et  $d$ .

Le processus itératif se résume ainsi :

$$\forall i \in [1, \dots, n], V_i(\mathbf{BC1}) = V_i(\mathbf{BC2}) = V_{i-1}(y = 0) \text{ avec } V_0(\mathbf{BC1}/2) = 0.$$

$V_i(\mathbf{BC1})$  et  $V_i(\mathbf{BC2})$  représente les conditions aux limites appliquées aux faces BC1 et BC2 à la  $i^{\text{ème}}$  itération.  $V_0(\mathbf{BC1}/2)$  est la condition aux limites appliquée à ces deux faces lors du premier calcul de la valeur du potentiel en  $S(y = 0)$ . La valeur de la condition aux limites est calculée à une précision de  $10^{-7}$ , c'est-à-dire que nous considérons que la convergence est atteinte lorsque la différence entre la valeur de la condition aux limites obtenue à l'itération  $n$  et l'itération  $n+1$  est inférieure à  $10^{-7}$ . En tenant compte de ce critère, la convergence est atteinte au bout de  $n = 14$  itérations. Cette méthode a été mise en place afin d'explorer les effets de l'orientation relative des fils sur le rendement des dispositifs en calculant et en comparant le po-

tentiel électrique pour diverses configurations. Les deux configurations particulières sont représentées sur la Figure 47 :

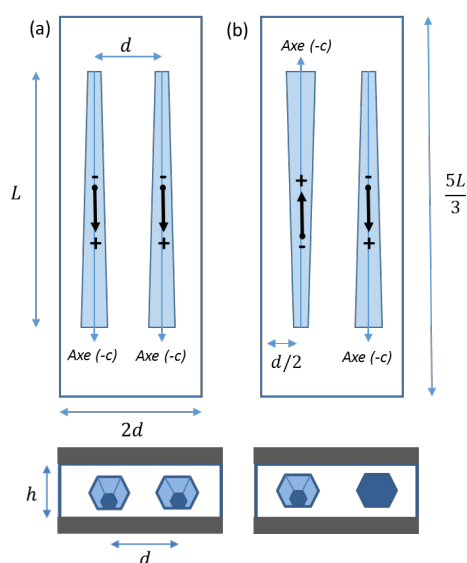


Figure 47. Schémas des deux configurations étudiées montrant la disposition relative des fils vis-à-vis de leurs axes polaires et les dimensions de la structure. Dans (a) les fils sont alignés et dans (b) les fils sont tête-bêche.

- (a) Parallèle où les axes ( $\vec{c}$ ) des fils possèdent les mêmes sens et direction.
- (b) Anti-parallèle où les fils sont disposés tête-bêche.

La structure capacitive complète est soumise à une flexion de 10 cm de rayon de courbure appliquée au niveau de l'électrode du bas comme nous l'avons défini au début du chapitre. La masse est également définie au niveau de cette électrode. Le potentiel électrique, prélevé au niveau de l'électrode métallique du haut, est étudié en fonction de la distance  $d$  pour des fils de longueur  $L = 120 \mu\text{m}$ , d'angle de conicité  $\alpha = 1^\circ$  et de diamètre haut de  $1 \mu\text{m}$ . Le procédé itératif a été utilisé pour le calcul des conditions aux limites et l'évolution du potentiel par unité de surface est montrée sur la Figure 48 pour des valeurs de  $d$  comprises entre 2 et  $8 \mu\text{m}$ .

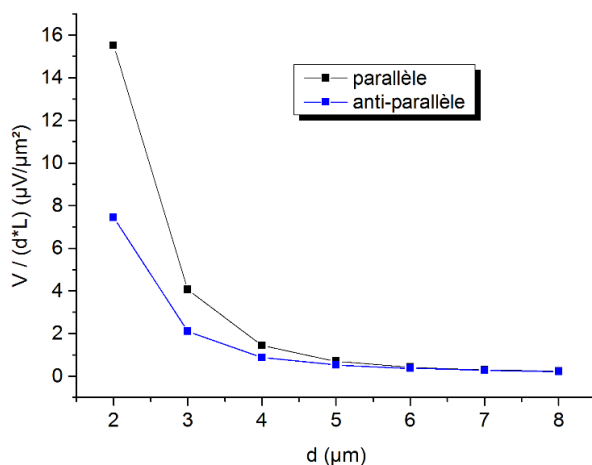


Figure 48. Evolution du potentiel par unité de surface en fonction de la distance  $d$  entre les fils (voir les définitions sur la Figure 22).

On remarque que le potentiel surfacique (normalisé à l'unité de surface) décroît en fonction de la distance séparant les fils et ce quelle que soit l'orientation relative. Pour des faibles valeurs de  $d$ , correspondant à une

grande densité, les champs électrostatiques créés autour des fils interagissent fortement à travers les zones proches de l'axe principal<sup>8</sup>. Comme le montre la Figure 49, les profils de potentiel des fils se chevauchent et forment une zone de potentiel additionnel qui contribue aussi au potentiel global calculé au niveau de l'électrode. Quand les fils sont éloignés ( $d = 8 \mu\text{m}$  par exemple), seules les régions nulles du profil de potentiel généré par un fil unique, se chevauchent. Par conséquent, l'interaction entre les champs électrostatiques est faible voire quasi-inexistante. Cela justifie aussi le fait que les deux configurations soient équivalentes à partir d'une distance caractéristique ( $d_c = 5 \mu\text{m}$ ). En effet, l'interaction électrostatique qui faisait la différence et impactait le niveau de potentiel pour  $d < 5 \mu\text{m}$  n'a pas lieu au-delà de cette valeur. En pratique, l'effet de l'orientation relative des fils sur le niveau de potentiel ne sera visible que pour des valeurs de  $d$  comprises entre 2 et  $5 \mu\text{m}$ . Dans cet intervalle, le niveau de signal obtenu dans la configuration (a) est supérieur à celui de la configuration (b). Pour une valeur de  $d = 2 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à une densité de 500 fil/mm, l'interaction est maximale et le potentiel est quasiment deux fois supérieur. La différence entre les deux configurations décroît avec la distance à cause de l'atténuation de l'interaction électrostatique. Ces résultats révèlent un effet intrinsèque de l'orientation relative des fils vis-à-vis de la polarité. Afin de pouvoir expliquer cela, rappelons d'abord l'allure du profil de potentiel le long du fil représentée dans la Figure 39. Ce dernier possède un plateau, dont la valeur peut être positive ou négative selon le sens de la déformation, et des pics de signes opposés aux niveaux des extrémités. En visualisant ce profil en 3D on peut imaginer des régions autour du fil où le potentiel sera négatif et d'autres où sa valeur sera positive sans oublier que la localisation de ces régions dans l'espace est dictée par le sens de la polarité. Ainsi, en rapprochant les champs créés par les fils, les potentiels positifs et négatifs créés autour de chacun peuvent se compenser ou s'additionner selon comment ils sont positionnés les uns par rapport aux autres, pour donner lieu à des niveaux de signaux différents. Il est donc évident que si les fils sont séparés d'une distance supérieure à la portée du champ électrostatique associé, l'interaction n'a pas lieu et l'assemblée sera assimilée à un ensemble de points découplés. Une analogie peut être établie en assimilant chaque fil à un dipôle électrostatique comme représenté sur la Figure 47. Ainsi, le champ électrostatique global créé autour de l'assemblée de dipôles est tout aussi dicté par leurs positions relatives. Les zones de champ négatives ou positives peuvent s'additionner ou se compenser dans l'espace selon leurs orientations respectives.

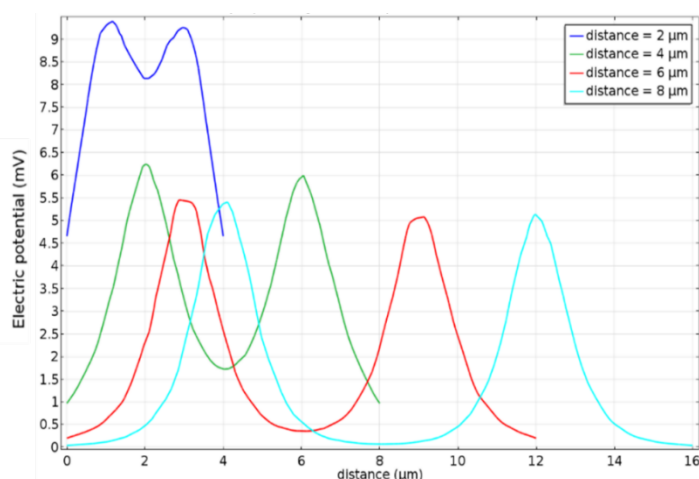


Figure 49. Profils de potentiel le long de la section perpendiculaire aux fils (selon l'axe Y représenté sur la Figure 46) en fonction de la distance  $d$  qui les sépare. Ces profils sont pris au niveau du diélectrique, au voisinage immédiat des fils.

<sup>8</sup> Il s'agit de l'axe ( $\vec{c}$ ) des fils, en référence au profil de potentiel donné dans la figure de l'annexe 1.



### 2.2.4.2 Réseau 2D

Pour tenir compte de la complexité des assemblées de fils dans les dispositifs réels, nous avons étendu cette étude à des réseaux bidimensionnels. Le but étant toujours d'étudier l'impact des interactions électrostatiques qui dépendent de la position relative des fils, sur le potentiel électrique global de l'assemblée. Les trois configurations différentes décrites sur la Figure 50 ont été étudiées. Nous avons calculé le potentiel électrique délivré par chacune des structures, pour la déformation en flexion décrite en début du chapitre ( $\rho=10$  cm), en utilisant le même procédé itératif décrit précédemment pour garantir des conditions périodiques. Les configurations (1) et (2) sont symétriques. Les conditions aux limites périodiques ont été extraites à partir d'un calcul itératif réalisé sur les mêmes structures. Pour la configuration (3), les conditions aux limites ont été extraites à partir d'une suprastructure à 8 fils (annexe 2) avant d'être utilisées dans la structure à 4 fils pour tenir compte de la périodicité. Nous utilisons des fils de longueur  $L = 120 \mu\text{m}$ , d'angle de conicité  $\alpha = 1^\circ$  et de diamètre haut de  $1 \mu\text{m}$ .

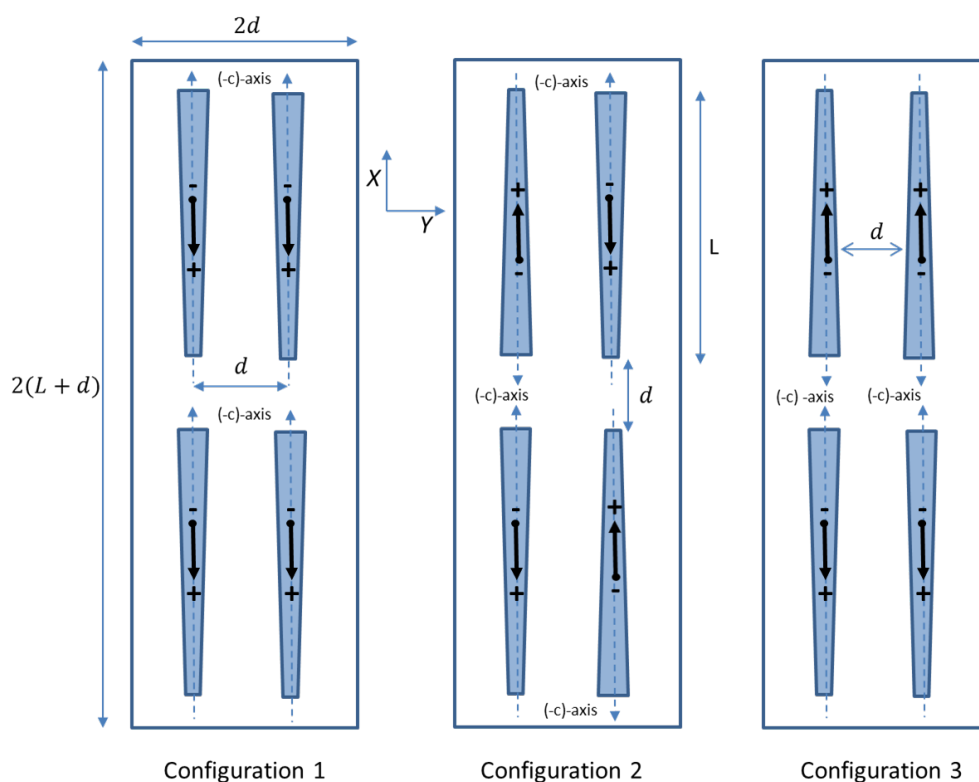


Figure 50. Trois configurations de réseaux bidimensionnels de fils étudiées. Les schémas montrent la position relative des fils vis-à-vis de l'axe de croissance ( $\vec{c}$ ) ainsi que les dimensions.

Le calcul du potentiel électrique a été réalisé pour des structures complètes comportant des électrodes (cf. Figure 47). Nous traçons en Figure 51 l'évolution du potentiel par unité de surface en fonction du rapport  $h/d$  (cf. Figure 47): l'épaisseur  $h$  a été fixée à  $2 \mu\text{m}$  tandis que le paramètre  $d$  varie entre 2 et  $10 \mu\text{m}$ . Bien que le potentiel soit pris au niveau d'une électrode *métallique*, le fait de tracer le potentiel par unité de surface permet de prendre en compte la variation du volume du système complet (principalement le matériau diélectrique); induite par la variation de la distance  $d$  et dans lequel les charges totales sont rééquilibrées.

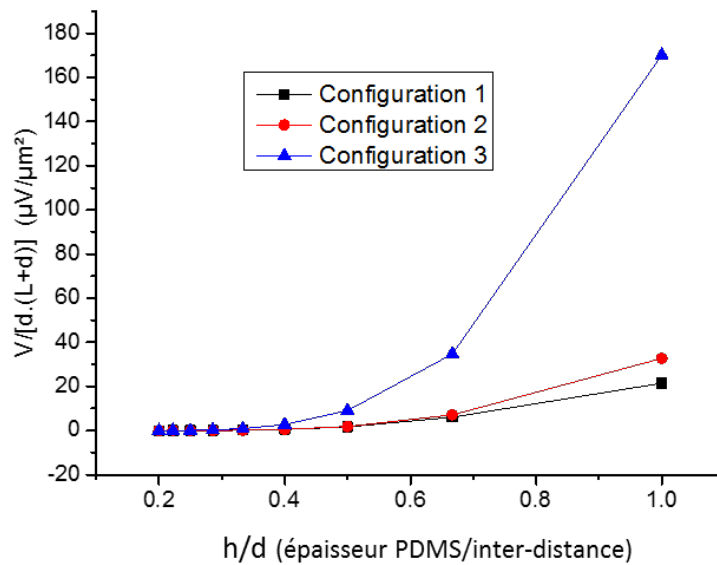


Figure 51. Evolution du potentiel par unité de surface en fonction du rapport  $h/d$  pour les trois configurations étudiées, pour une valeur de  $h$  fixée à  $2 \mu\text{m}$ . Les paramètres  $h$  et  $d$  sont définis à partir de la Figure 46.

Nous remarquons une différence considérable entre les potentiels électriques des 3 configurations. La valeur de ce dernier est 9 fois plus grande pour la configuration 3 comparée à la configuration 1. En outre, cette différence est d'autant plus notable que leur rapport  $h/d$  est grand, c'est-à-dire pour des faibles valeurs de distance  $d$ , et ce à cause des fortes interactions qui ont lieu quand les champs électriques de chacun des fils sont très proches comme nous l'avons expliqué auparavant.

### 2.2.4.3 Conclusion quant à l'impact de l'orientation relative des fils vis-à-vis de la polarité sur le rendement du capteur

Nous avons démontré dans cette partie que le potentiel électrique fourni par une assemblée de fils dépend fortement de l'orientation relative de leurs polarités respectives. Ces résultats se confirment pour des réseaux unidimensionnels et bidimensionnels. L'amplitude de la réponse électrique calculée pour une assemblée de deux fils dont les axes piézoélectriques ( $\vec{c}$ ) sont parallèles est plus importante en comparaison avec une assemblée de fils tête-bêche par exemple. Le but des simulations n'a pas été de retrouver la disposition idéale des fils pour maximiser la tension, ce qui serait quasiment irréalisable du fait de la difficulté de micromanipulation des fils, mais de démontrer que la présence de plusieurs orientations relatives dans la même assemblée est susceptible d'altérer les signaux électriques du dispositif complet. Ainsi, nous devrions nous attendre à une forte variabilité des signaux mesurés. Il est donc clair, à partir de ces calculs, que les performances des capteurs sont fortement impactées par le procédé d'assemblage qui constitue l'étape la plus importante et la plus décisive de la fabrication et qui définit la distribution des fils et leur orientation au sein de la monocouche active. Ces effets seront étudiés expérimentalement dans la suite du chapitre.

### 2.2.5 Les procédés de fabrication mis en place

Dans le cadre de ces travaux, nous avons eu recours à des techniques d'assemblage par voie chimique pour transférer les fils sur le substrat final par la méthode de Langmuir-Blodgett puis la méthode BOOSTREAM®.

Dans ces deux procédés, les fils de GaN sont d'abord détachés du substrat de croissance puis fonctionnalisés et mis en solution aqueuse.

### 2.2.5.1 La méthode Langmuir-Blodgett

Cette technique qui consiste à transférer un film mince bidimensionnel de fils assemblés à la surface d'une lentille d'eau vers un substrat flexible par trempage. Les fils initialement éparpillés à la surface de l'eau sont soumis à des cycles de compression et de décompression afin de les aligner parallèlement et former le « *film de Langmuir* » qui constitue une monocouche de fils. Afin que les fils puissent se maintenir à la surface de l'eau et ne pas sédimenter, ces derniers sont rendus hydrophobes en les fonctionnalisant avec des tensio-actifs. Le procédé de fabrication se déroule en plusieurs étapes qui sont détaillées ci-dessous :

#### **Etape 1: Fonctionnalisation des fils :**

- a) Séparation des fils : Les fils de GaN sont d'abord séparés du substrat de saphir par sonication. Deux morceaux de saphir obtenus par le clivage du substrat de croissance initial sont mis dos-à-dos dans un tube à essai rempli d'isopropanol (IPA). Le tout est plongé dans un bain acoustique réglé à une fréquence réglée entre 20 et 50 Hz pendant environ 5 min. La valeur de la fréquence de l'onde acoustique générée ne doit pas être très grande ( $< 100 \text{ Hz}$ ) afin d'éviter que les fils se cassent en plusieurs morceaux. Si cela se produit, on se retrouvera avec des fils dont la longueur moyenne sera très inférieure à celle qu'on voudrait avoir dans nos capteurs et qui a été ciblée initialement par la croissance.
- b) Une solution d'Octadécylamine à 5 mM de concentration est ensuite réalisée en dissolvant 0.00315 g d'1-Octadécylamine dans 10 mL d'hexane.
- c) Une dose de cette solution est ensuite ajoutée à de l'ISOCTANE (diméthyle 2-2-4 pentane) avant d'être ajoutée au mélange IPA + fil selon les proportions suivantes :
  - i) Pour 1mL d'IPA (utilisé lors de la sonication), il faut rajouter 3 mL d'ISOCTANE.
  - ii) Pour chaque 50  $\mu\text{L}$  de solution d'Octadécylamine doit correspondre 1 mL de la solution précédente constituée de l'IPA + ISOCTANE.
  - iii) La solution à base d'Octadécylamine doit être rajoutée à l'ISOCTANE avant de mélanger le tout avec l'IPA.  
Par exemple : Si nous réalisons la sonication avec 1 mL d'IPA, nous devons donc rajouter 3 mL d'ISOCTANE, ce qui correspondra à une suspension totale de 4 mL. Ainsi, on devra verser 200  $\mu\text{L}$  ( $4 \times 50 \mu\text{L}$ ) de solution d'Octadécylamine à l'ISOCTANE avant de mélanger le tout avec l'ensemble IPA + fil.
- d) On laisse ensuite le mélange reposer pendant une nuit. Pendant ce temps, les fils sont revêtus de tensio-actifs et sédimentent au fond du tube à essai.
- e) Le surnageant est ensuite enlevé en utilisant une micropipette. Le rinçage des fils est réalisé en rajoutant un volume d'IPA et l'équivalent de trois volumes d'ISOCTANE. Le mélange est ensuite secoué afin de faire baigner les fils dans la solution. On les laisse ensuite sédimenter entre 45 et 60 min. Cette opération de rinçage est renouvelée trois fois.

## Etape 2 : Assemblage sur le banc de Langmuir :

L'assemblage est réalisé sur un banc spécifique montré sur l'image ci-dessous et le procédé d'assemblage s'effectue ensuite en plusieurs étapes :

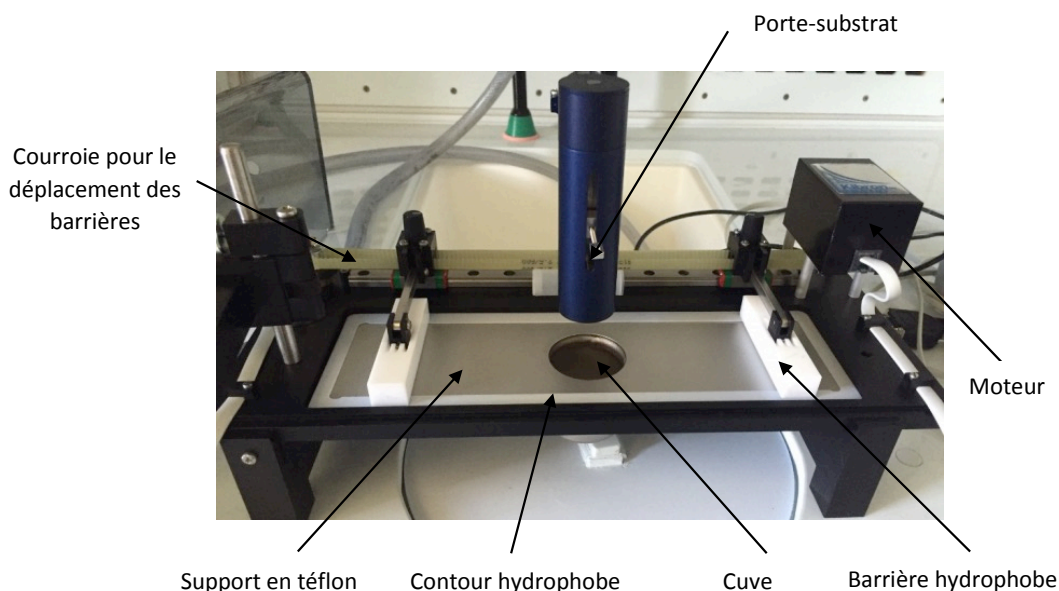
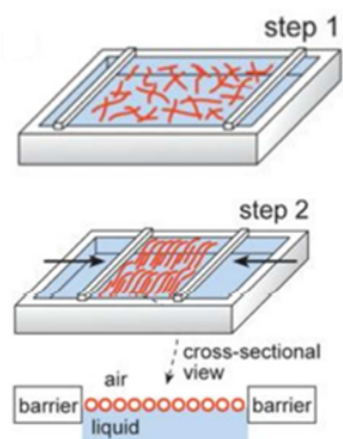


Figure 52. Image du banc d'assemblage par la méthode de Langmuir-Blodgett montrant ses différents éléments.

- L'eau est versée sur le support hydrophobe afin de le remplir. Le contour hydrophobe permet de la contenir à l'intérieur et donc de former une lentille. Il est nécessaire que cette lentille d'eau soit assez fine pour éviter tout éclatement pendant la phase de compression (lors du déplacement des barrières).
- Le substrat sur lequel les fils vont être transférés est monté sur le porte substrat puis enfoncé dans la cuve.
- A l'aide d'une pipette, les fils sont dispersés goutte à goutte sur la surface de la lentille d'eau. Il faut faire attention pendant cette étape de ne pas éclater la lentille par ondes acoustiques créées à sa surface lorsque les gouttes sont déposées.
- Les fils subissent ensuite des cycles de compression et de décompression entre les barrières hydrophobes afin de les aligner. Le déplacement uniaxial de ces dernières est commandé par un moteur piloté à son tour par un logiciel à partir d'un poste de travail. La vitesse des barrières est fixée à  $20 \text{ mm/min}$  ce qui permet de minimiser le chevauchement des fils.



e) A l'issue de ces opérations, les fils sont plus ou moins alignés parallèlement à une direction privilégiée (parallèle aux bords des barrières amovibles). Le substrat trempé dans l'eau est ensuite retiré verticalement à une vitesse de  $2\text{ mm/min}$ . Les fils sont transférés à l'interface entre le substrat et le film de Langmuir sous l'effet des forces capillaires. L'image ci-dessous correspond à un cliché pris pendant la phase de transfert qui montre un substrat en train d'être retiré et le transfert du film de Langmuir à la surface de ce dernier depuis la surface de la lentille d'eau.

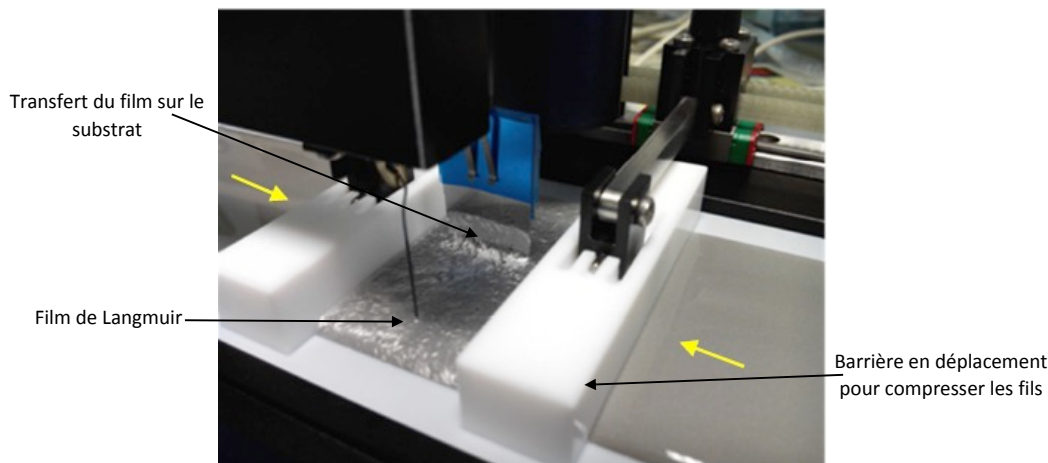
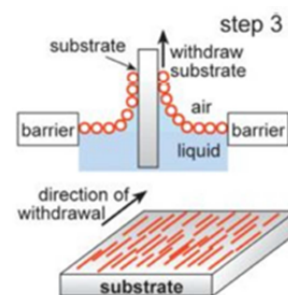


Figure 53. Gros plan sur la phase de transfert du film de Langmuir depuis le banc vers le substrat flexible. On y voit le film de Langmuir (assemblée de fils) en train d'être transféré sur le substrat grâce aux forces capillaires [133].

La qualité de l'assemblage est évaluée par des observations au microscope optique suivies d'un traitement d'image afin d'établir les cartographies des zones d'orientation des fils à la surface du substrat. L'image ci-dessous démontre l'existence de plusieurs domaines d'orientations au sein d'une même assemblée, avec une direction quasi-préférentielle à  $90^\circ$ .

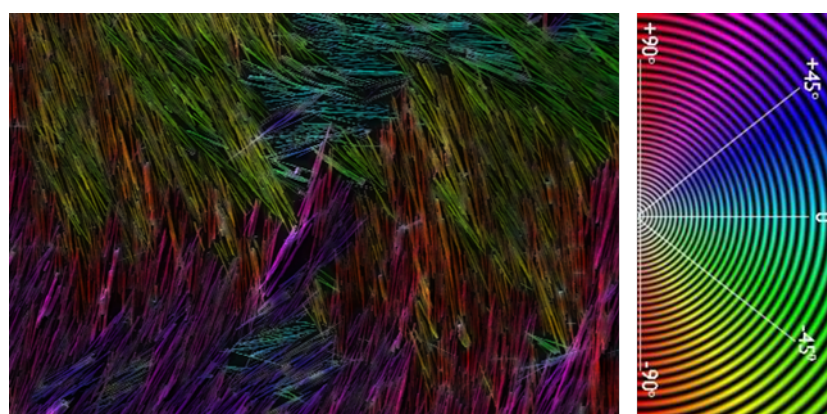


Figure 54. Cartographie des zones d'orientation des microfils assemblés par Langmuir-Blodgett montrant l'existence de plusieurs orientations par rapport à l'axe horizontal de référence à  $0^\circ$  montré sur l'échelle de couleurs à droite.

Ce procédé permet une bonne manipulation des fils malgré leur forme anisotrope. Néanmoins, sa mise en pratique prend beaucoup de temps. Il faut compter deux jours pour la fonctionnalisation et le rinçage des fils et une demi-journée pour la réalisation de l'assemblage sur le banc. D'autre part, l'expérience est peu reproductible et est très sensible aux variations des conditions environnantes. Les différentes parties du

banc ainsi que les ustensiles de chimie utilisés doivent être nettoyés à plusieurs reprises à la fois avec de l'eau désionisée et de l'éthanol. En outre, les surfaces des capteurs pouvant être réalisées sont très limitées et ne dépassent pas les 5×5 cm<sup>2</sup> de zone active du fait de la taille de notre banc expérimental.

### 2.2.5.2 La technique BOOSTREAM®

BOOSTREAM® est une technique d'assemblage sur grande surface utilisée dans le contexte de l'électronique souple pour assembler des microparticules sphériques sur des substrats flexibles ou pour la réalisation de monocouches à partir de micro structures auto-assemblés [134]. Cette technique, qui fut inventée et brevetée par des ingénieurs du CEA, était initialement destinée au développement de la lithographie colloïdale. Ce procédé, illustré sur la figure ci-après, consiste à disperser les nanomatériaux à la surface d'un liquide s'écoulant sur un plan incliné. Les particules accumulées au niveau de la zone de transfert sous l'effet du mouvement du liquide sont ensuite transférées à la surface d'un substrat sous l'effet des forces capillaires en le déplaçant perpendiculairement à l'interface. La Figure 55 présente une illustration du procédé ainsi qu'une image MEB d'une assemblée de microstructures réalisée par cette méthode.

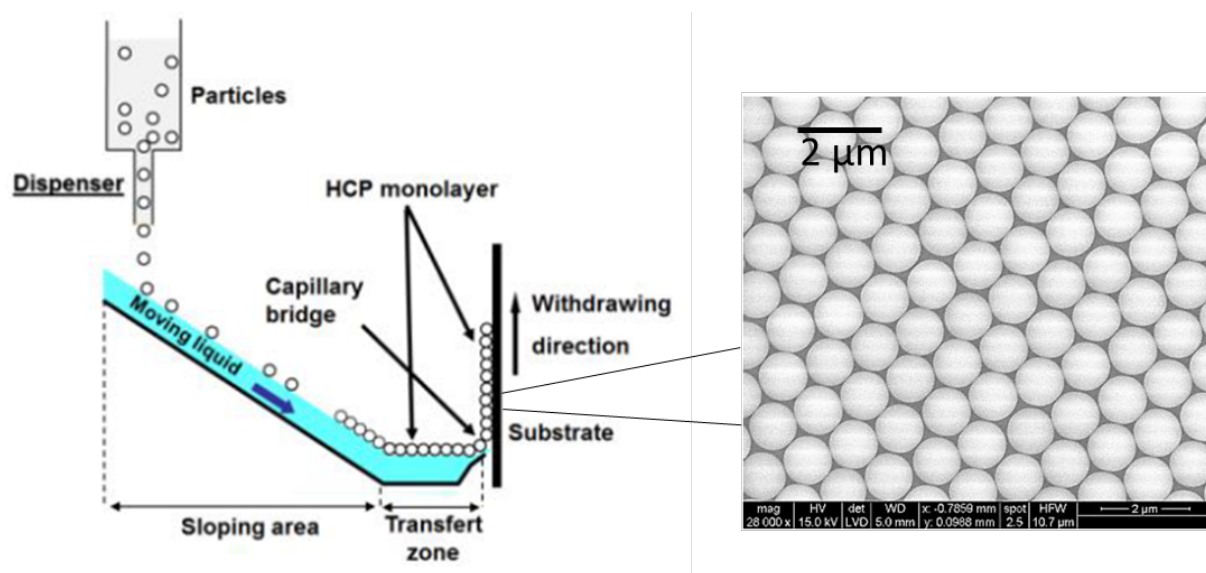


Figure 55. Schéma du procédé d'assemblage BOOSTREAM® avec une image au MEB d'une assemblée de microsphères réalisée par cette méthode [134].

Nous avons eu recours à cette méthode pour la fabrication de capteurs capacitifs sur des substrats de 400 cm<sup>2</sup> de surface. Les microfils de GaN ont été assemblés sous forme de lignes parallèles servant de zones de détection de force (ou déplacement) (Figure 56). L'objectif étant de construire un maillage bidimensionnel à partir de ces lignes afin de pouvoir localiser la déformation selon les deux directions du plan (*i.e.* en X et en Y). L'observation au microscope optique des assemblées de fils montre des assemblages aléatoires et non organisés au sein d'une bande où plusieurs orientations relatives coexistent. Nous avons aussi constaté que la forme de ces assemblées diffère d'un dispositif à un autre et varie aussi en fonction des zones le long d'une même ligne. Ce problème est dû essentiellement à la forme anisotrope des fils qui leur fait prendre des orientations différentes et aléatoires dès lors qu'ils sont mis en solution aqueuse. De plus, du point de vue hydrodynamique, on peut avoir au niveau du pont capillaire la création de tourbillons qui n'ont pas de

grosse influence sur les particules sphériques, mais qui ont un gros impact sur les nanostructures très anisotropes. Ces effets sont en cours d'étude par nos collègues du CEA-LITEN qui développent la technique.

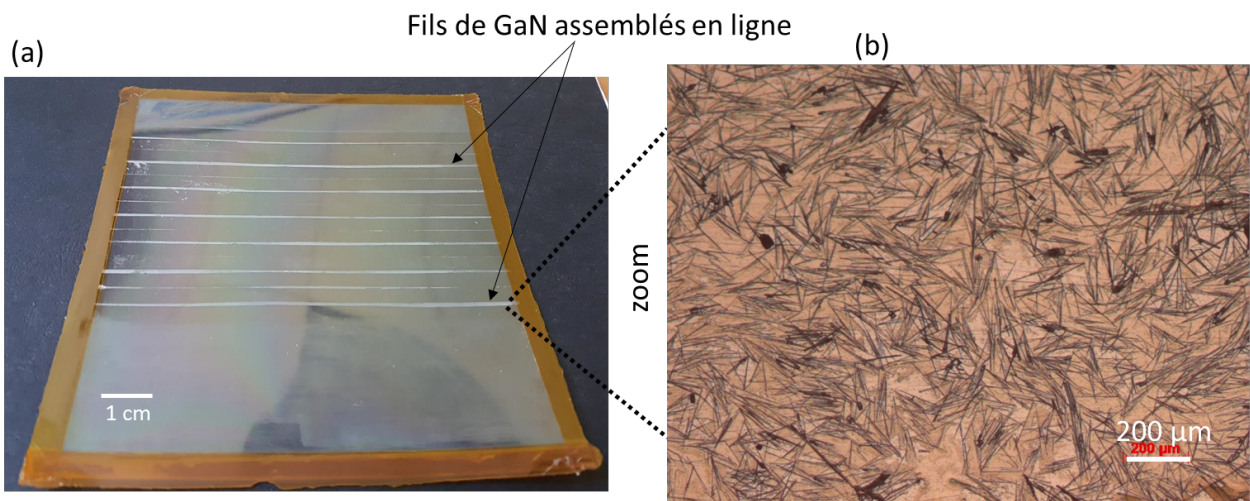


Figure 56. (a) Image d'un dispositif flexible réalisé sur un substrat souple PET/ITO comportant plusieurs lignes de fils assemblés par BOOSTREAM®. (b) Image prise au microscope optique d'une assemblée de fils au niveau d'une ligne.

### 2.2.5.3 Conclusion

Les techniques d'assemblage par voie chimique permettent la réalisation de capteurs souples sur des surfaces relativement grandes et de tailles variables. Le fait de disposer les fils horizontalement permet d'avoir des empilements très fins et conformables. Nous dressons ci-dessous un tableau comparatif énumérant les principales caractéristiques des deux techniques qui ont été étudiées :

	Langmuir-Blodgett	BOOSTREAM®
<b>Surface réalisée</b>	≤ 25 cm <sup>2</sup>	Jusqu'à 400 cm <sup>2</sup>
<b>Fonctionnalisation des fils</b>	Oui	Oui
<b>Temps de fabrication</b>	2.5 – 3 jours	1 jour
<b>Temps d'assemblage</b>	3h	< 1h
<b>Densité des fils</b>	Jusqu'au recouvrement total d'une monocouche	Densité moins importante
<b>Contrôle de l'orientation des fils</b>	Non	Non (plus aléatoire)

Tableau 12. Comparaison des techniques d'assemblage par voie chimique Langmuir-Blodgett et BOOSTREAM®.

Ces deux approches souffrent de plusieurs inconvénients majeurs. Premièrement, l'assemblage nécessite la fonctionnalisation chimique des fils. Cette étape délicate est nécessaire pour pouvoir maintenir les fils à la surface de l'eau lors du transfert. De plus, la mise en solution aqueuse des microstructures unidimensionnelles fait perdre l'ordre issu de la croissance de par leur forme anisotrope. Ceci entraîne une forte variabilité du procédé et engendre des assemblées désordonnées avec des organisations aléatoires susceptibles d'impacter le comportement électrique des capteurs à cause du caractère polaire des fils comme nous l'avons démontré à travers les simulations en éléments finis. Dans la suite du chapitre, nous allons étudier expérimentalement les effets engendrés par le procédé d'assemblage et nous démontrerons l'existence d'une forte variabilité en s'appuyant sur des mesures électriques réalisées sur des capteurs expérimentaux fabriqués dans le cadre de ces travaux.

## 2.3 Réalisations et caractérisations des capteurs

### 2.3.1 Fabrication des capteurs souples

Les capteurs horizontaux sont obtenus grâce à une succession de dépôts et d'encapsulations permettant la fabrication d'un composite contenant les fils piézoélectriques, et son intégration dans une structure capacitive sur un substrat flexible. Dans le cadre de cette thèse, nous avons opté pour des dispositifs horizontaux sous forme de lignes, réalisés sur des grandes surfaces. Par conséquent, la technique d'assemblage BOOSTREAM® a été préférée à la méthode Langmuir-Blodgett.

#### 2.3.1.1 Etapes de fabrication

##### *i- Dépôt d'électrodes par pulvérisation physique en phase vapeur (PVD)*

Le dépôt d'électrodes constitue la première et la dernière étape de fabrication. Une première électrode est déposée sur un substrat PET de  $125\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette électrode est composée d'une bicouche titane/aluminium de 20 et  $200\ \text{nm}$  d'épaisseur respectivement. Le titane joue le rôle d'une couche d'accroche qui permet de promouvoir l'adhésion entre le substrat plastique et l'aluminium.

Les deux couches sont déposées par évaporation thermique (PVD) sous vide en utilisant un évaporateur de type PLASSYS MEB 550S situé en salle blanche (classe ISO1000). Les matériaux à l'état solide sont placés au niveau des 5 creusets situés au niveau du socle de stockage dans la chambre basse de la machine. Ces matériaux sont évaporés avec un canon à électrons (effet thermoélectrique en chauffant un filament de tungstène). Le matériau est ensuite directement déposé à la surface du substrat monté à l'envers. La trajectoire du faisceau est définie par une différence de potentiel électrique combinée à l'action d'un champ magnétique additionnel qui permet de le focaliser vers les creusets. La vitesse du dépôt est liée à l'intensité du faisceau d'électrons frappant la cible et les dépôts ont été réalisés à une vitesse de  $0.2\ \text{nm/s}$  pour assurer une bonne uniformité morphologique de l'électrode.



Figure 57. Photo de l'évaporateur Plassys 550S du BCAi utilisé pour le dépôt des électrodes.



ii- *Dépôt de parylène-C par évaporation.*

Le parylène-C est utilisé en guise de couche d'encapsulation des fils de GaN. Ce diélectrique est choisi pour son excellente conformabilité ainsi que pour la facilité de dépôt et la disponibilité d'un bâti d'évaporation par voie sèche dans le laboratoire. Cette méthode présente l'avantage de fournir une couche parfaitement homogène, continue et conforme. Le parylène-C est d'abord introduit dans le bâti sous forme de dimère en poudre. Ce dernier est ensuite sublimé dans un vide primaire puis craqué à très haute température (600 °C) pour donner lieu à un gaz de monomère. Ce gaz est propagé à l'intérieur de la chambre de dépôt (cloche sur la Figure 58) maintenue sous vide pour être déposé à la surface des substrats. L'échantillon est mis en rotation tout au long du dépôt afin d'uniformiser l'épaisseur de la couche diélectrique déposée.

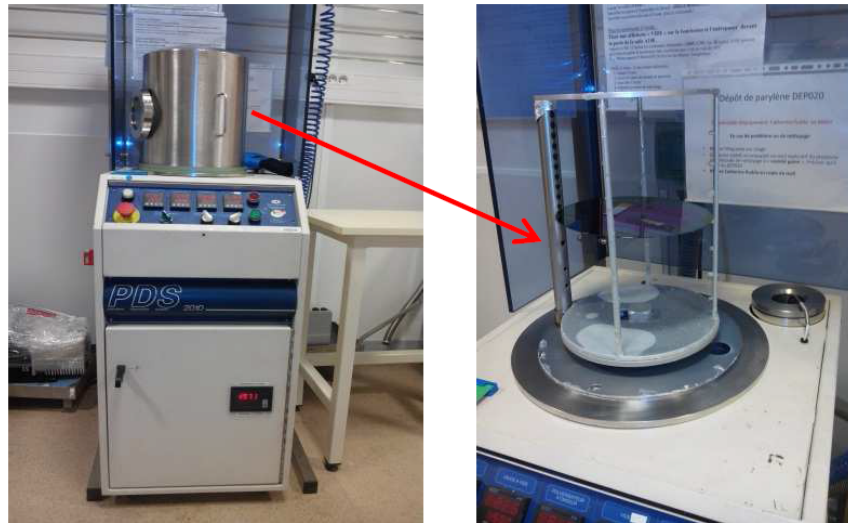


Figure 58. Photo du bâti de dépôt de Parylène avec une vue de l'intérieur de la cloche montrant le porte-substrat [133].

Nous montrons sur la figure ci-contre une image MEB d'une assemblée de fils après l'encapsulation par une fine couche de parylène-C (environ 1  $\mu m$ ). Cette image démontre l'excellente conformabilité du matériau et la bonne uniformité du dépôt le long de la surface des fils. Le parylène adhère parfaitement aux fils ce qui aura tendance à limiter les glissements d'interface lors de la déformation et permettra de transférer un maximum de déformation aux microstructures.

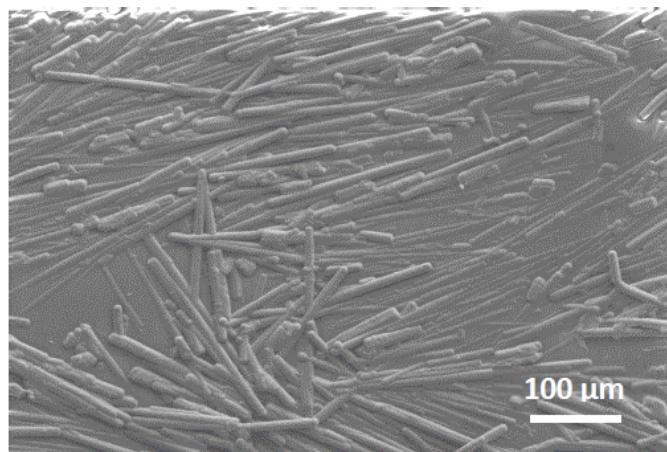


Figure 59. Image MEB d'une assemblée de fils encapsulés par une couche de 1  $\mu m$  de parylène-C [133].

### 2.3.1.2 Variantes des dispositifs réalisés

Des dispositifs flexibles ont été réalisés avec la technique BOOSTREAM® sur des substrats carrés de 14×14 cm<sup>2</sup> de surface. Les microfils utilisés pour ces réalisations sont issus de deux croissances différentes dont nous donnons les caractéristiques sur le tableau suivant.

Dispositif	Croissance	Temps de croissance	Flux de gaz porteur	Température	Pression	Silane	Longueur observée post-croissance (MEB)
D1	CR1	8000 s	500 sccm	1080 °C	800 mbar	202 nmol/min	179 µm
D2	CR2	6000 s					106 µm

Tableau 13. Tableau présentant les caractéristiques des croissances utilisées pour la réalisation des dispositifs horizontaux caractérisés.

Les longueurs moyennes rapportées dans le tableau ont été déduites à partir des observations MEB et sont en accord avec les valeurs de la courbe de la Figure 22 donnant l'évolution de la longueur en fonction du temps de croissance. La séparation des fils du substrat donneur par sonication acoustique et leur mise en solution aqueuse entraîne le plus souvent des cassures. Les longueurs de fils assemblés sur les dispositifs finaux sont donc différentes de celles obtenues à l'issue de la croissance. Ces longueurs ont été mesurées au microscope optique après l'assemblage et avant l'étape d'encapsulation. Nous rapportons sur la Figure 60, les histogrammes des valeurs observées pour les deux dispositifs étudiés.

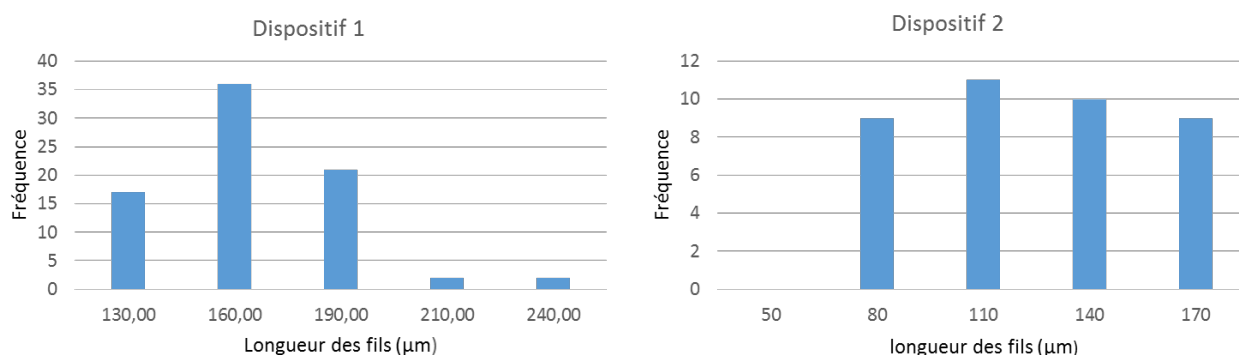


Figure 60. Histogrammes des distributions des longueurs des fils utilisés dans les deux dispositifs étudiés. Ces données sont obtenues à partir d'observations au microscope optique réalisées après l'assemblage et avant l'encapsulation.

Les microfils assemblés dans le capteur « 1 » possèdent une longueur moyenne de 152 µm supérieure à celle des fils du capteur « 2 » qui est évaluée à 104 µm.

## 2.3.2 Caractérisation des capteurs souples

### 2.3.2.1 Electronique de lecture

Les capteurs réalisés ont été caractérisés électriquement afin de comparer leurs performances en termes de potentiels électriques délivrés. Pour ce faire, une électronique adéquate a été développée pour mesurer précisément les signaux piézoélectriques. D'une façon générale, le capteur piézoélectrique est assimilable à

une source de tension en parallèle avec un circuit RC dont les composantes représentent la capacité interne et la résistance interne du dispositif (impédance interne). Si la sortie du capteur est branchée directement sur l'entrée de l'oscilloscope, sans étage de traitement intermédiaire, le signal mesuré dépendra de l'impédance interne du capteur et de celle de l'étage de mesure (câbles de connexion, oscilloscope). Ainsi, toute modification des câbles de liaison par exemple, de leurs longueurs ou de leur nature induira systématiquement une modification du signal électrique mesuré. Pour s'affranchir de ce problème, nous mettons en place un montage électronique à réaction à base d'un amplificateur opérationnel d'impédance d'entrée infinie muni d'une charge de bouclage sous forme d'un circuit RC parallèle décrit sur Figure 61. Cet étage de rétroaction joue le rôle d'un intégrateur. En effet, la capacité de bouclage a pour rôle d'accumuler les charges fournies par le capteur et de les transférer en sortie. La résistance  $R_f$  permet d'assurer la circulation d'un courant de polarisation et de purger les charges depuis la capacité afin d'éviter que l'amplificateur atteigne la saturation.

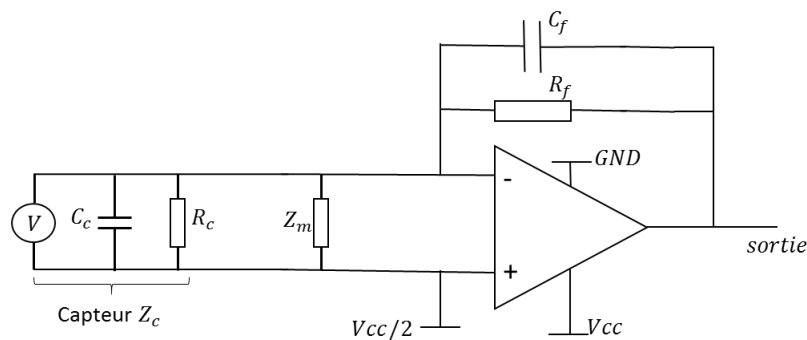


Figure 61. Schéma électronique du circuit de traitement utilisé lors des caractérisations.

Dans ce montage, selon l'hypothèse de l'amplificateur opérationnel idéal, les tensions aux bornes de  $Z_c$  et  $Z_m$  sont données par  $V_{Z_c} = V_{Z_m} = V^+ - V^- = 0 V$ . Par conséquent, aucun courant ne circule dans les éléments  $C_c$ ,  $R_c$  et  $Z_m$ . La tension  $V$  délivrée par le capteur est donc totalement transposée à l'entrée de l'amplificateur sans atténuation liée aux impédances. Ainsi, les charges délivrées par le capteur sont totalement transmises à la capacité de bouclage  $C_f$ .

L'expression de la tension de sortie  $V_s$  est donnée par :  $V_s(p) = -I(p) * Z_f(p)$  avec  $Z_f(p)$  l'impédance de réaction de l'étage RC parallèle telle que :  $Z_f(p) = \frac{R_f}{1+pR_fC_f}$ . D'autre part, l'expression du courant  $I$  dans la transformée de Laplace est :  $I = \frac{dQ}{dt} = pQ(p)$ .

Ainsi,

$$V_s(p) = -pQ(p) * \frac{R_f}{1 + pR_fC_f}$$

D'où

$$V_s(p) = -\frac{Q(p)}{C_f} * \frac{pR_fC_f}{1 + pR_fC_f}$$

Et finalement,

$$\frac{V_s(p)}{V_e(p)} = -\frac{C_c}{C_f} * \frac{pR_fC_f}{1 + pR_fC_f}$$

La fonction de transfert de ce circuit est celle d'un filtre passe-haut de fréquence de coupure  $f_c = \frac{1}{2\pi R_f C_f}$  et de gain statique en boucle fermée égal à  $\frac{C_c}{C_f}$ . Les valeurs de  $R_f$  et  $C_f$  ont été fixées à 120 M $\Omega$  et 200 pF respectivement ce qui donne une fréquence de coupure de 6Hz.

Pour des fréquences  $f$  supérieures à  $f_c$  ( $f \gg f_c$ ), nous avons :

$$\frac{pR_f C_f}{1 + pR_f C_f} \rightarrow 1 \text{ et } V_s(p) = -\frac{Q(p)}{C_f}$$

Pour des fréquences  $f$  en dessous de la fréquence de coupure ( $f \ll f_c$ ), l'effet du filtre devient prédominant et le signal est fortement atténué. On retrouve :

$$V_s(p) = -pQ(p)R_f$$

Dans notre cas, les signaux piézoélectriques générés par nos capteurs possèdent des fréquences supérieures ou égales à 11 Hz, ce qui se situe au-dessus de la fréquence de coupure choisie. Le signal de sortie ne sera donc pas perturbé par le filtre.

### 2.3.2.2 Caractéristiques électriques

#### 2.3.2.2.1 Variabilité des signaux électriques

La variabilité du procédé d'assemblage par voie chimique a été vérifiée expérimentalement par la caractérisation électrique du dispositif D2 (Tableau 13) réalisé par la technique BOOSTREAM<sup>®</sup>. Nous avons effectué une série de mesures au niveau de plusieurs régions le long de la surface du capteur dans le but d'étudier l'évolution de la forme du signal et son amplitude en fonction de la zone sollicitée. Cette étude nous permettra d'évaluer le degré de variabilité présente au sein d'une même assemblée de fils afin de prouver son influence sur le rendement. Nous montrons sur la figure suivante les signaux électriques récoltés par l'excitation mécanique en compression (1 N/cm<sup>2</sup>) de 3 zones différentes du capteur D2 fabriqué sous forme d'une ligne de 6 mm d'épaisseur et de 11 cm de longueur. La vitesse d'excitation mécanique est fixée à 900 mm/min.

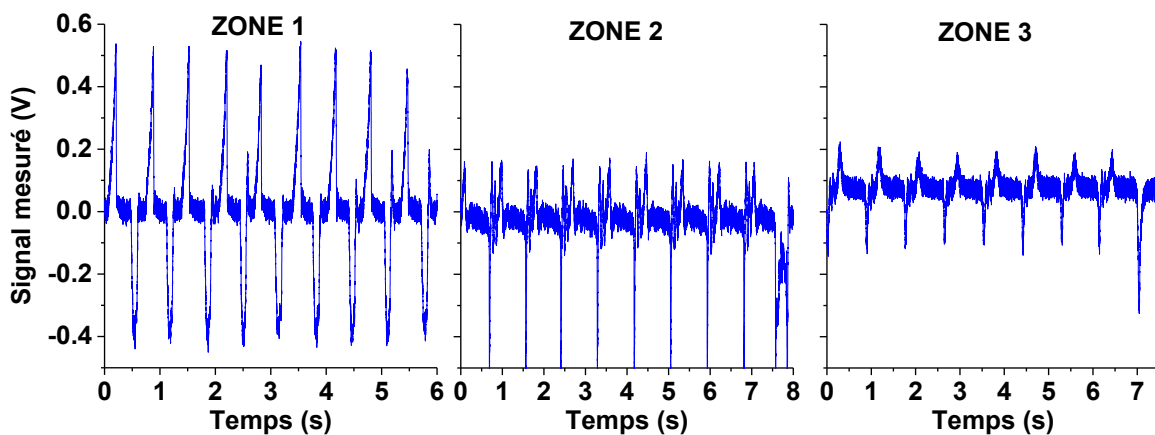


Figure 62. Tensions piézoélectriques mesurées au niveau de trois zones d'un même capteur (D2) fabriqué par BOOSTREAM<sup>®</sup> à partir de fils ayant une longueur moyenne de 104  $\mu\text{m}$ . La caractérisation est réalisée pour une force de compression de 1 N/cm<sup>2</sup> appliquée localement avec une vitesse d'excitation périodique de 900 mm/min.

Il est important de souligner qu'une compression ponctuelle correspond à une flexion à l'échelle du fil micrométrique. En comparant ces graphes, nous observons des variations importantes de l'amplitude du signal : nous atteignons les  $500\text{ mV}$  au niveau de la zone 1 et à peine  $200\text{ mV}$  dans la zone 3 par exemple. La variabilité du procédé impacte également la forme de la tension mesurée : le signal piézoélectrique est beaucoup plus net au niveau de la zone 1 en comparaison avec les zones 2 et 3. Pour certains capteurs fabriqués avec le même procédé, le signal électrique est quasi-inexistant. Nous montrons par exemple sur la figure suivante la réponse piézoélectrique récoltée à la sortie de deux capteurs réalisés à partir de la même croissance que celle du capteur D2.

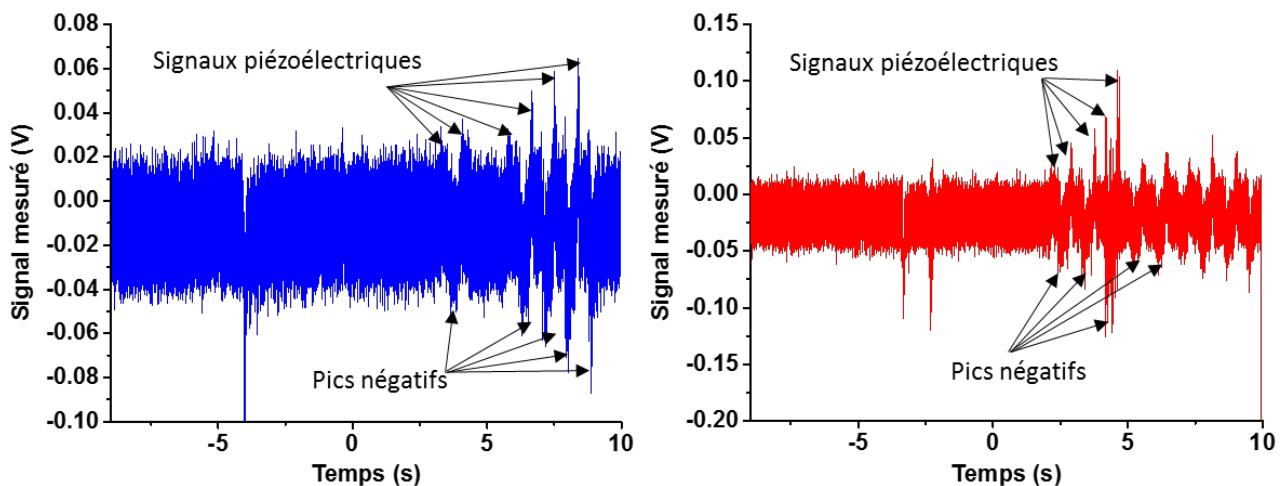


Figure 63. Signaux piézoélectriques mesurés sur des dispositifs fabriqués à partir d'une même croissance et identique à celle utilisée pour le capteur D2. Les caractérisations sont réalisées pour une force de compression de  $1\text{ N/cm}^2$  appliquée localement.

Les signaux ci-dessus sont extrêmement faibles par rapport aux mesures rapportées sur la Figure 62 pour des dispositifs fabriqués à partir de fils identiques en termes de longueur ( $104\text{ }\mu\text{m}$  en moyenne). Les tensions mesurées ne dépassent pas les  $0.05\text{ V}$  au lieu de  $0.5\text{ V}$  retrouvées pour le capteur D2. Cela révèle un effet intrinsèque au procédé de fabrication et confirme les résultats théoriques obtenus par les simulations.

#### 2.3.2.2.2 Dépendance des signaux piézoélectrique de la longueur des fils : comparaison avec la simulation

L'influence de la longueur des fils sur la réponse piézoélectrique du capteur a été étudiée par simulation en éléments finis dans la section 2.2.3.2. Cette étude avait démontré que les signaux étaient une fonction décroissante de la longueur. Dans cette partie, nous allons étudier expérimentalement cet effet en comparant les signaux électriques issus de la caractérisation des deux capteurs D1 et D2 (Tableau 13) ayant la même forme et dimensions mais utilisant des longueurs de fils différentes ( $152\text{ }\mu\text{m}$  et  $104\text{ }\mu\text{m}$  respectivement). Les deux capteurs ont été soumis à une compression locale d'une amplitude de  $1\text{ N/cm}^2$  appliquée au niveau des zones délivrant un maximum de potentiel. Les signaux piézoélectriques ont ensuite été mesurés à travers le circuit de traitement précédemment décrit. Nous montrons sur la figure suivante les profils de potentiel électrique récoltés dans les deux cas de figures.

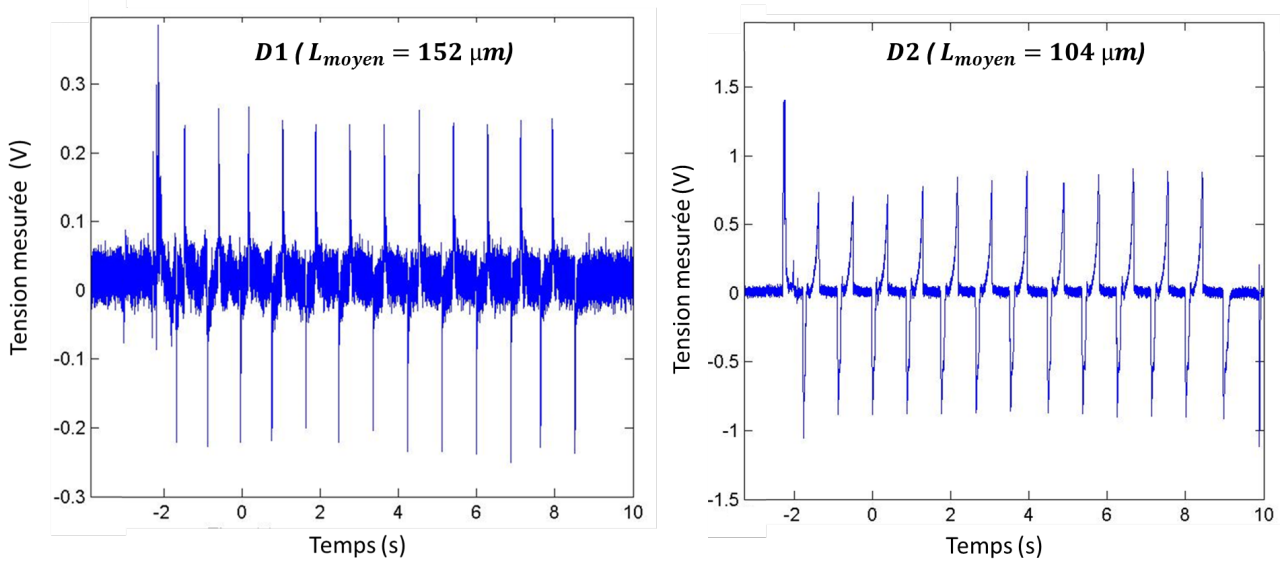


Figure 64. Signaux piézoélectriques délivrés par les capteurs D1 et D2 fabriqués à partir de fils ayant des longueurs moyennes de 150  $\mu\text{m}$  et 104  $\mu\text{m}$  respectivement. Les caractérisations sont réalisées pour une force de compression de 1  $\text{N}/\text{cm}^2$  appliquée localement.

Le dispositif D2, dont la longueur moyenne des fils est de 104  $\mu\text{m}$ , délivre une tension de pic moyenne de l'ordre de 0.7  $\text{V}$  contre une moyenne de pic de 0.25  $\text{V}$  mesurée pour le capteur D1 comportant des fils de 152  $\mu\text{m}$ . Ce résultat est en accord avec les tendances théoriques retrouvées par les calculs et confirme les conclusions quant aux effets de ce paramètre géométrique sur les niveaux de potentiel piézoélectriques délivrés<sup>9</sup>.

## 2.4 Résumé et conclusions générales du chapitre

Nous avons étudié dans ce chapitre des capteurs souples à base de microfils de GaN assemblés horizontalement en structure capacitive. Dans cette configuration, nous avons démontré par des simulations en éléments finis l'importance de la forme conique des fils pour l'obtention d'un signal électrique. La comparaison des cartographies de potentiel au sein d'une structure capacitive contenant un fil cylindrique puis un fil conique a été concluante quant à l'importance de ce paramètre. Les études réalisées concernant les effets des paramètres géométriques des fils ont démontré qu'on était capable d'améliorer les signaux piézoélectriques délivrés par le capteur en jouant sur la longueur et la conicité des fils qui y sont incorporés. En effet, il a été conclu que l'augmentation de la longueur des fils entraînait une baisse des signaux piézoélectriques et que l'augmentation de la conicité les améliorait jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle le potentiel commençait à saturer. Ces résultats ont été en accord avec les mesures expérimentales obtenues à partir de la comparaison des signaux électriques délivrés par des capteurs réalisés sous forme de lignes, fabriqués par la technique BOOSTREAM® à partir de fils ayant de longueurs différentes. L'étude de la conicité n'a pas été abordée. Elle correspond à une des perspectives de ce travail, mais ne devrait pas impacter considérablement les dispositifs d'après nos simulations.

<sup>9</sup> Par cette conclusion, nous supposons que les deux dispositifs sont soumis au même degré de variabilité puisqu'ils ont été réalisés dans des conditions expérimentales identiques.

Cette architecture présente plusieurs avantages notamment la possibilité de l'utiliser efficacement pour la détection de mouvements vibrationnels grâce à la disposition horizontale des fils qui offrent une surface de contact avec le matériau fonctionnel plus importante. Cette caractéristique est d'autant plus importante que l'épaisseur de l'empilement est très fine (5 – 10  $\mu m$ ) dans cette architecture, due au fait que les fils ultra longs soient couchés, et qui attribue davantage de flexibilité et de conformabilité au dispositif.

Par ailleurs, l'étude de l'état de l'art et ce travail ont révélé les difficultés que posent les procédés d'assemblage pour la réalisation des architectures à fils horizontaux à cause de la difficulté de micromanipulation des nanostructures. Ce problème se pose d'autant plus que les fils sont généralement crûs verticalement et selon une direction cristallographique donnée. Les procédés rapportés dans les travaux cités présentent un caractère aléatoire, peu reproductible dont le résultat n'est pas vraiment maîtrisé. Les mêmes problèmes ont été rencontrés pour nos techniques d'assemblage par voie chimique, à savoir BOOSTREAM® et LANGMUIR-BLODGETT. La mise en solution aqueuse des fils fait perdre l'orientation relative issue de la croissance et engendre des assemblées de fils désordonnées et des orientations relatives aléatoires vis-à-vis de la polarité de la croissance (fils de polarité N).

L'influence du caractère aléatoire de ces procédés et du manque de contrôle de l'orientation relative des fils sur le rendement des capteurs a été démontrée par des simulations en éléments finis qui ont permis de calculer les potentiels électriques délivrés par des structures capacitives comportant des fils disposés différemment les uns par rapport aux autres. Ces calculs ont démontré une forte variabilité des signaux en fonction de la disposition des fils considérée. Cette variabilité a été ensuite confirmée expérimentalement en étudiant les signaux électriques délivrés par les capteurs fabriqués par BOOSTREAM®. Nous avons vu que la réponse électrique variait d'un capteur à un autre et variait également au sein du même dispositif en fonction de la zone sollicitée. Ces résultats sont une preuve supplémentaire de la faible reproductibilité des procédés d'assemblage par voie chimique et justifient la difficulté de réalisation de dispositifs fonctionnels.

Cette problématique difficilement surmontable nous a menée à proposer une solution pour intégrer les fils de GaN dans des structures capacitives tout en conservant l'orientation de leurs axes polaires issue de la croissance.

## Chapitre 3 Capteurs à fils verticaux

### 3.1 Introduction générale et état de l'art

Les problématiques liées au manque de contrôle de l'orientation relative des fils dans les structures horizontales assemblées par voie chimique peuvent être surmontées par l'intégration verticale des fils piézoélectriques en conservant l'alignement et l'orientation issus de la croissance. Les dispositifs à fils verticaux, parfois désignés dans la littérature par VING (Vertically Integrated NanoGenerators) [135], furent introduits en 2007 par W. Xudong *et al.* Leur dispositif était constitué d'une assemblée de nanofils de ZnO crûs sur substrat de silicium en contact direct avec une électrode métallique en forme de dents de scie représentée sur la Figure 65. La déformation des nanofils était induite par le biais de l'électrode dont le mouvement latéral était actionné par une onde acoustique [136]. L'auteur démontrait que la forme triangulaire de l'électrode était nécessaire à l'obtention d'un signal de sortie et que le dispositif était capable de fournir un signal continu de l'ordre de  $0.5 \text{ nA}$  en maintenant le mouvement mécanique de l'électrode par le biais de l'onde acoustique (source d'énergie mécanique environnante). Néanmoins, on remarque sur l'image (D) de la Figure 65 que les fils ne sont pas tous en contact avec la surface métallique du fait de l'inhomogénéité de leurs longueurs. Le signal récupéré provient de la contribution de quelques fils uniquement. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler la longueur des fils par des procédés qui permettent de réaliser des croissances les plus homogènes possible afin de maximiser le signal collecté.

Ce problème peut être résolu en encapsulant les nanostructures dans une couche de polymère dont l'épaisseur est égale à la longueur du plus petit fil de telle sorte à ce que l'électrode déposée par-dessus puisse être en contact avec un nombre maximal de fils. C'est ce qui a été proposé par S. Xu *et al.* en réalisant la structure décrite sur la Figure 66 [108]. A partir d'une assemblée de nanofils de ZnO obtenus par croissance hydrothermale [137] sur un substrat silicium couvert d'or, une couche de PMMA a été déposée par revêtement centrifuge (spin-coating) puis gravée pour exposer les sommets des fils. Le durcissement de cette couche permet de rigidifier la structure afin de mieux transférer la déformation et de prévenir les flambements qui peuvent provoquer des cassures aux pieds des nanostructures. Une électrode de platine a ensuite été déposée par-dessus la couche de PMMA en contact avec les sommets des nanofils. Cette électrode forme une barrière Schottky avec l'oxyde de zinc, nécessaire à la récupération du signal électrique dans cette configuration [138]. Ces dispositifs opèrent principalement en compression et le potentiel provient de la sollicitation axiale des nanofils piézoélectriques. L'auteur rapporte un niveau de signal de l'ordre de  $55 \text{ mV}$  pour une contrainte mécanique de  $6,25 \text{ MPa}$  appliquée sur un dispositif de  $4 \text{ mm}^2$  de surface. Cela correspond à une force de  $6.25 \text{ N/mm}^2$  et une efficacité de  $0.0088 \text{ V} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$  soit  $8.8 \text{ mV}$  pour  $1 \text{ N}$  appliqué à une

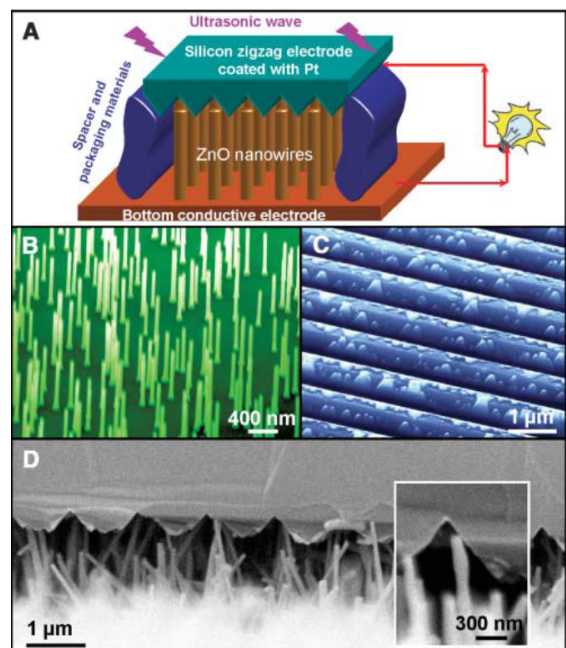


Figure 65. (a) Schéma représentatif de la structure du nanogénérateur. (b) Image MEB de nanofils de ZnO sur un substrat GaN. (c) Image au microscope optique de l'électrode en zigzag obtenue par la gravure d'une couche de platine. (d) Coupe transversale du nanogénérateur montrant les fils en contact avec l'électrode [136].



surface de  $1 \text{ mm}^2$  (ou encore  $8.8 \text{ mV}$  pour une force de  $100 \text{ N}$  appliquée sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$ ). A titre de comparaison, ces chiffres correspondent au poids d'une personne de  $102 \text{ kg}$  qu'il faudrait concentrer sur une surface de  $10 \text{ cm}^2$  pour obtenir une réponse électrique de  $8.8 \text{ mV}$ . Il est ainsi clair que ces dispositifs possèdent une efficacité de conversion électromécanique très faible qui les rend difficilement utilisables pour la récupération d'énergie ou la détection des forces environnantes qui n'atteignent pas, de manière générale, ces gammes d'amplitudes. Cela est probablement causé par la faible longueur des fils ( $\leq 4 \mu\text{m}$ ), intrinsèquement liée au procédé de croissance par voie hydrothermale (nous démontrons par la suite qu'effectivement, les fils très courts sont peu sensibles à la contrainte). De plus, la faible densité de fils qui est de l'ordre de  $1.9 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , pourrait aussi justifier les faibles performances électriques de ces dispositifs. On s'attachera à démontrer que de telles performances pourront être améliorées en optant pour des fils plus longs, dont on pourra par exemple faire varier la longueur au moyen d'un procédé qui permettra aussi de réaliser des densités plus élevées.

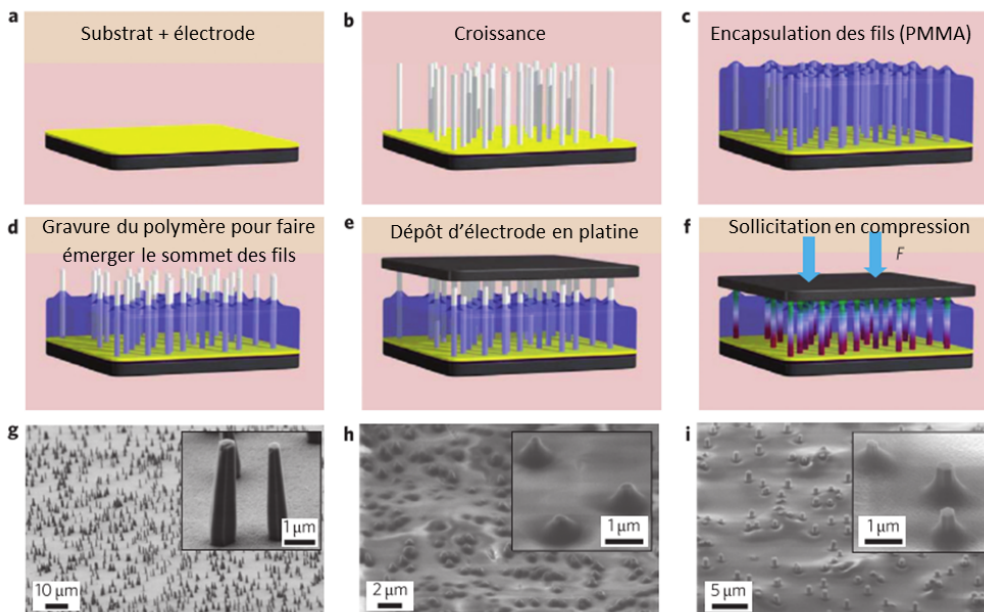


Figure 66. (a-f) Étapes de fabrication d'un nanogénérateur vertical. (g-i) Images MEB correspondant aux étapes b, c et d respectivement.

Pour contourner la contrainte des faibles longueurs de fils imposée par le procédé de croissance [139][140], la même équipe a proposé de superposer deux couches de croissance afin de former un dispositif vertical à deux étages : des nanofils de ZnO sont crûs avec le même procédé chimique (croissance hydrothermale) sur les deux faces d'un substrat flexible de Polyester revêtu d'un empilement  $\text{Cr}(5 \text{ nm})/\text{ZnO}(50 \text{ nm})$  (couche de germination) [111]. Les fils ont ensuite été encapsulés dans du PMMA, suivi du dépôt d'une couche  $\text{Cr}/\text{Au}$  en guise d'électrode supérieure. Les auteurs ont caractérisé les performances électriques en flexion et rapportent un niveau de tension de l'ordre de  $10 \text{ V}$  et un courant allant jusqu'à  $1 \mu\text{A}$ , ce qui est bien au-dessus de la plupart des dispositifs présentés dans la littérature. Bien que la longueur totale des nanofils ne dépasse pas les  $4 \mu\text{m}$ , de telles performances électriques se justifient par la très grande densité des nanofils ZnO qui s'apparentent à une couche bidimensionnelle comme l'on peut constater sur la Figure 67(b). La densité fut améliorée par rapport aux dispositifs précédents (Figure 66) par l'introduction d'une couche supplémentaire de germination avant de procéder à la croissance. En effet, une telle densité induit une certaine « continuité » du matériau fonctionnel le long de la surface du substrat ce qui permet au dispositif de mieux se conformer à

la déformation appliquée, en particulier lorsqu'il s'agit de la flexion. À plus faible densité, les fils auraient été très espacés à la surface et les auteurs auraient obtenu des « points » de mesure éloignés, une sorte de détection discrète ou échantillonnée de la déformation, et un signal moins important en sortie. L'auteur ne quantifie pas la densité mais assimile les nanofils à une couche mince et uniforme de ZnO.

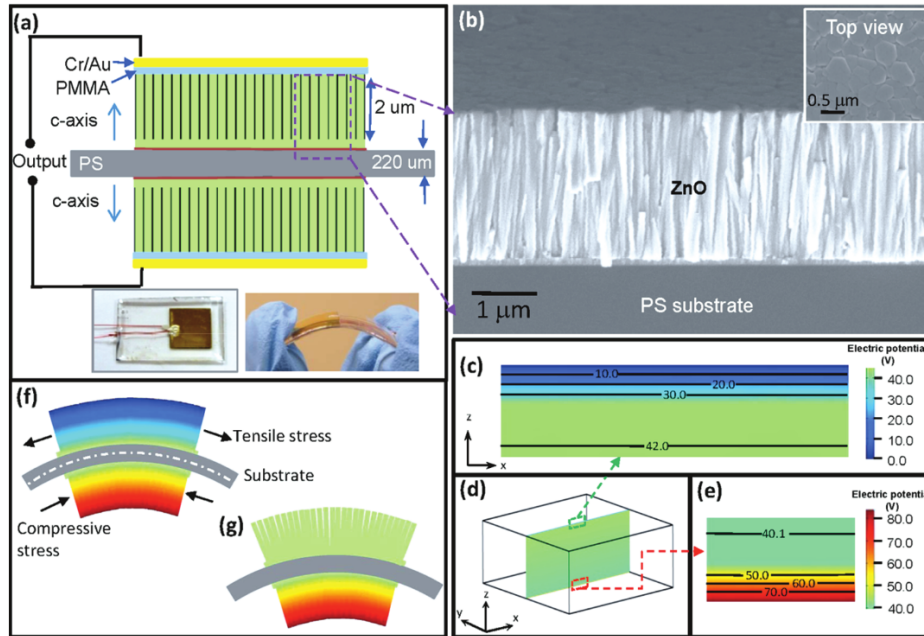


Figure 67. (a) Schéma illustrant le dispositif à deux étages. Les signaux électriques issus des deux étages s'additionnent. (b) Image MEB d'une couche quasi bidimensionnelle de nanofils de ZnO. (c, d, e) Simulations par éléments finis de la distribution du potentiel électrique dans les deux étages du nanogénérateur dans le cas d'une flexion (déformation non représentée). Dans ces simulations, l'auteur assimile les nanofils à une couche bidimensionnelle de ZnO. La zone de potentiel positif est représentée sur la figure (c) et celle correspondant au potentiel négatif sur la figure (e). (f et g) Simulations par éléments finis de la distribution des contraintes mécaniques dans les deux étages quand le dispositif est soumis à une flexion [111].

Les auteurs démontrent la possibilité d'utiliser ce dispositif pour alimenter un phototransistor et transmettre le signal électrique fourni par ce dernier à travers un transmetteur RF à transistor unique alimenté par un condensateur chargé de  $22 \mu F$ . L'énergie nécessaire à la réalisation de cette opération est de l'ordre de  $100 mW$ . Compte tenu des performances électriques présentées dans cet article, et sans tenir compte des pertes liées aux résistances et aux fuites électriques, cette énergie pourrait être récupérée au bout de  $5 \times 10^3$  cycles de déformation. Pour une fréquence d'excitation de  $2 Hz$ , nécessaire pour permettre la recharge du condensateur de stockage, ce nombre de cycles correspondrait à une excitation continue pendant 41 min. Ce temps peut être réduit considérablement en utilisant le dispositif développé par G. Zhu *et al.* [141]. Cette troisième version de nanogénérateur VING est obtenue à travers la croissance chimique de nanofils de ZnO sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'ITO puis d'une couche de germination de ZnO. La croissance des fils est localisée en ce sens qu'elle s'opère sur des surfaces de  $1 cm^2$  définies par un procédé de photolithographie réalisé sur le substrat initial. Les nanofils sont ensuite recouverts d'une couche de PMMA qui dépasse leurs sommets et empêche la formation du contact Schottky avec l'électrode d'aluminium déposée par-dessus. La structure finale est décrite sur la Figure 68. La tension délivrée par ce nanogénérateur de  $10 cm^2$  est de l'ordre de  $37 V$  avec un courant maximal de  $12 \mu A$ . Dans ce cas, la durée d'excitation nécessaire pour alimenter un circuit de  $100 mW$ , à une fréquence de  $2 Hz$ , est ramenée à 1 min de sollicitation continue qui correspond à 112 cycles. Néanmoins, cette performance est calculée pour une force de compression de  $1 MPa$  soit  $100 N/cm^2$ . A titre comparatif, si ce dispositif devait être utilisé pour fonctionnaliser les semelles d'une paire de chaussures de peinture 42, (soit 27 cm de longueur et 10 cm de largeur), il fau-

drait que chacune des semelles soit soumise à une force totale de  $13500\text{ N}$  supposée uniformément répartie sur toute sa surface ; ce qui voudrait dire que la personne qui les chausse devrait peser  $1350\text{ kg}$  pour pouvoir générer une tension similaire à celle rapportée dans l'article au bout d'une minute de marche rapide à une vitesse de  $7,2\text{ km/h}$  soit  $2\text{ m/s}$  (vitesse équivalente à la fréquence de  $2\text{ Hz}$  mentionnée plus haut avec un pas de  $1\text{ m}$ ). Nous ne disposons pas de données concernant l'évolution du niveau de potentiel en fonction de la force appliquée pour pouvoir évaluer la faisabilité dans le cas d'une personne d'un poids moyen de  $70\text{ kg}$ . En tout état de cause, ces chiffres démontrent qu'il sera difficile d'utiliser efficacement ces dispositifs en tant que récupérateurs d'énergie pour l'alimentation de circuits électroniques et d'appareils nomades de manière durable. Par contre, il paraît très intéressant de les exploiter pour des applications de type capteurs compte tenu des niveaux de tensions délivrées.

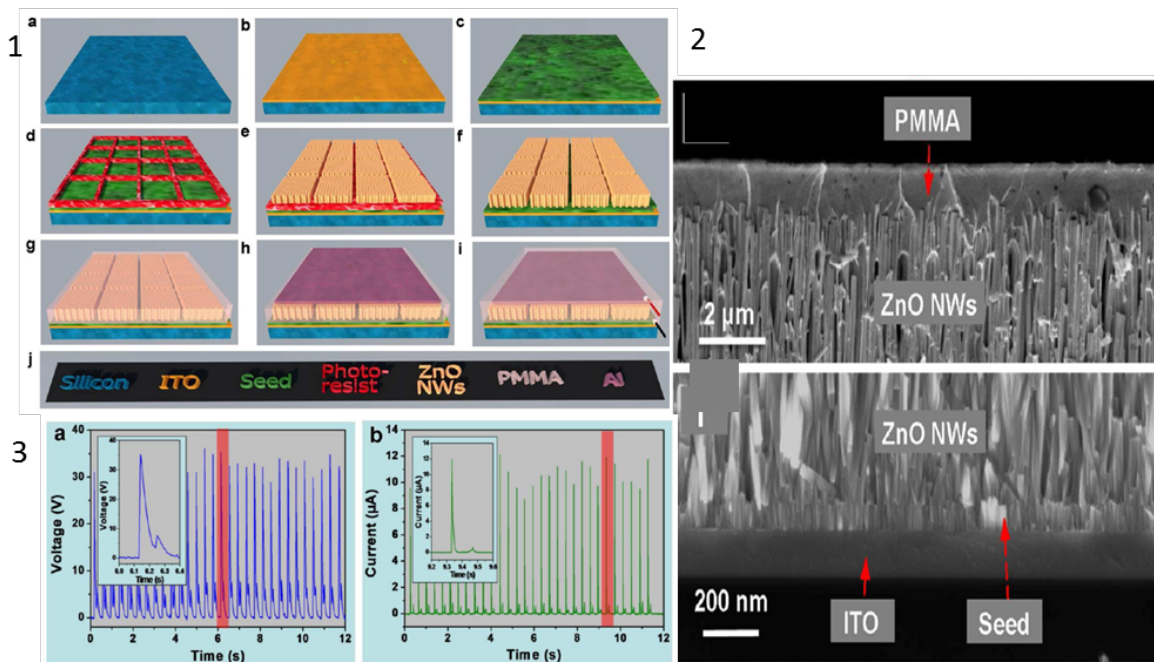


Figure 68. (1) Procédé de fabrication du dispositif et schéma de l'architecture finale. (2) Image MEB des nanofils de ZnO encapsulés dans du PMMA. (3) Profils des signaux délivrés par le nanogénérateur (tension et courant) [141].

Dans le cadre de nos travaux, nous avons proposé d'intégrer les fils de GaN verticalement dans une matrice souple de PDMS contactée par des électrodes métalliques pour former une structure *capacitive* relativement simple dont le fonctionnement est similaire à celle développée par G. Zhu *et al.* citée ci-haut [141]. Le schéma de principe est décrit sur la Figure 69. Le recours à structure capacitive nous permet de s'affranchir des problématiques liées au contact Schottky qui impose des contraintes supplémentaires, notamment en ce qui concerne le choix du métal, et dont la géométrie et la taille influencent fortement les mécanismes de récupération de potentiel comme l'ont démontré N. Jamond *et al.* des pour nanofils de GaN [115]. Dans la suite du chapitre, nous étudierons en détail cette géométrie, ses variantes et ses particularités. Nous commencerons par présenter le procédé de fabrication ainsi que les différentes variantes de dispositifs qui peuvent être réalisées. Ensuite, nous détaillerons les mécanismes de fonctionnement et nous en déduirons la géométrie optimale qui sera utilisée par la suite. En se basant sur des calculs par éléments finis réalisés sous COMSOL® Multiphysiques, nous étudierons les effets des paramètres géométriques sur le rendement électrique pour conclure quant aux dimensions optimales à cibler lors de la fabrication. Enfin, nous aborderons la caractérisation électrique des dispositifs fabriqués dans le but de valider les résultats de simulation et nous conclurons par la présentation d'un modèle électrique équivalent.

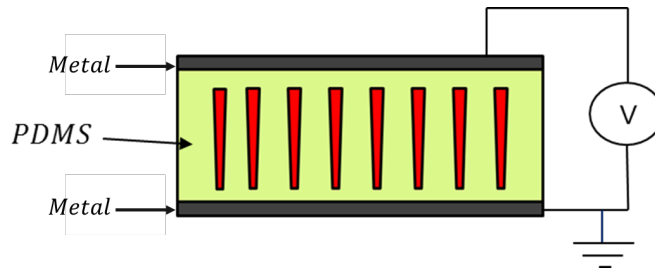


Figure 69. Schéma du capteur capacitif à fils verticaux montrant l'empilement, la disposition des fils au sein du diélectrique ainsi que la configuration de mesure du signal.

## 3.2 Capteurs flexibles à base de fils de GaN intégrés verticalement

### 3.2.1 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication proposé est simple et facilement reproductible. Il permet de réaliser des dispositifs de tailles différentes à partir de substrats donneurs issus de la croissance. Les fils verticaux crûs selon la direction cristallographique ( $\bar{c}$ ) sont transférés dans une matrice de polymère en conservant l'orientation relative imposée par la croissance. On s'affranchit ainsi des problématiques liées au manque de contrôle de l'orientation des fils rencontrées dans le cas des capteurs à fils horizontaux assemblés par voie chimique. Le procédé se déroule en trois étapes détaillées ci-après :

#### 3.2.1.1 Préparation du PDMS et dépôt par revêtement centrifuge (*Spin-coating*)

Dans un premier temps, un mélange de PDMS est préparé selon un ratio de 10 :1 en masse d'élastomère et d'agent durcisseur (1 *gr* d'agent durcisseur est mélangé à 10 *gr* d'élastomère). Ce ratio déterminera les propriétés mécaniques de la couche après la réticulation. Des études ont démontré que le module de Young et le coefficient de Poisson dépendaient de ce ratio et plus précisément de la quantité d'agent durcisseur [142], [143] : son augmentation entraîne l'augmentation de la rigidité et donc du module de Young. Le mélange est ensuite homogénéisé manuellement. Cela provoque la création de bulles d'air encapsulées à l'intérieur du polymère qui peuvent induire une discontinuité dans le matériau s'il est directement durci. Il est donc nécessaire de dégazer le mélange en le plaçant dans un dessiccateur relié à une pompe aspirante ou en le laissant à l'air libre si les quantités sont faibles ; auquel cas les bulles d'air remontent spontanément à la surface et sont libérées dans l'air au fil du temps. Le PDMS utilisé est celui de la marque Sylgard 184. Les figures suivantes montrent l'évolution d'un mélange de 10 *gr* de PDMS conservé à l'air libre pendant 35 min.

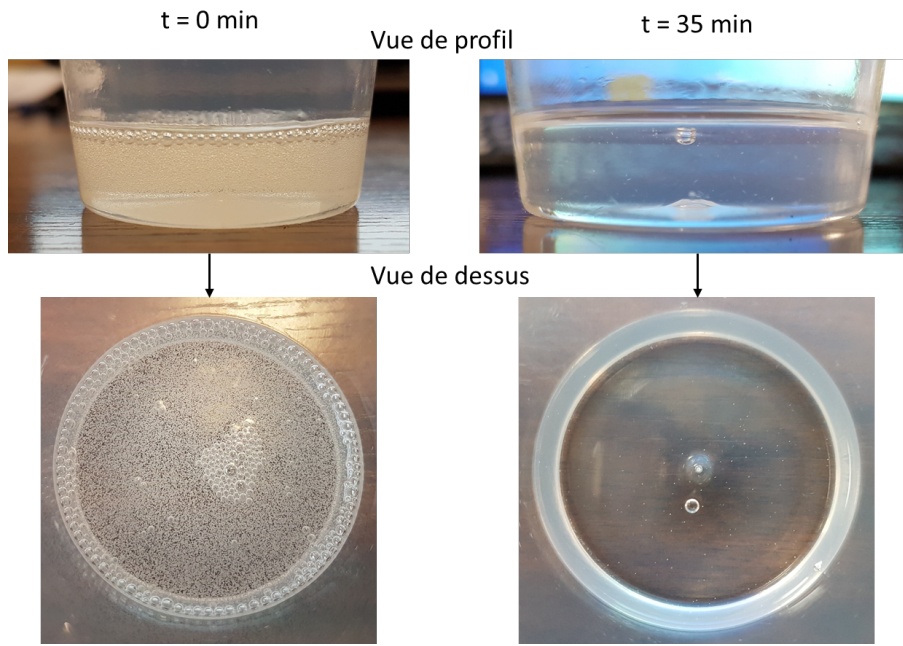


Figure 70. Image de l'évolution de l'état d'un mélange de PDMS laissé à l'air libre pendant 35 min.

Une fois le PDMS entièrement dégazé, il est déposé par revêtement centrifuge (spin-coating) à la surface d'un substrat donneur recouvert de fils de GaN verticaux. L'épaisseur de la couche de PDMS peut être contrôlée par la vitesse de rotation et la durée du dépôt. Elle dépend également du volume supplémentaire induit par la présence des fils et qui sera déterminé par leur longueur et leur nombre (donc densité).

En effet, l'épaisseur supplémentaire induite par la présence de fils à la surface peut être évaluée par un calcul simple qui stipule que celle-ci correspond à la hauteur d'un cylindre dont la surface de la base est égale à la surface du substrat et dont le volume est égal au volume total des fils :

En supposant une forme cylindrique des fils, on a :  $V_{fil} = \pi L R_{fil}^2$  avec  $L$  et  $R_{fil}$  la longueur et le rayon du fil respectivement. Pour une densité de croissance  $d$  et un substrat de surface  $S_{sub}$  et de rayon  $R_{sub}$ , nous obtenons un nombre total de fils égal à  $N_{fils} = S_{sub} \times d = \pi R_{sub}^2 \times d$ . Par conséquent, le volume supplémentaire induit par les fils est donné par :  $V_{fils\_total} = V_{fil} \times N_{fils}$ . Ainsi, l'épaisseur supplémentaire correspond à ce volume est donnée par :  $t_{fils} = V_{fils\_total} / S_{sub}$ , soit une épaisseur  $t_{fils} = \pi L_{fil} R_{fil}^2 \times d$ . Finalement, l'épaisseur totale du dépôt correspondra à la somme de l'épaisseur obtenue sur substrat nu et de l'épaisseur supplémentaire engendrée par les fils.

On donne sur la courbe de la Figure 71 l'évolution de l'épaisseur totale de la couche déposée en fonction de la vitesse de rotation pour une durée de dépôt de 60s. La courbe en pointillés correspond aux épaisseurs obtenues sur un dépôt sur substrat nu, observé au microscope électronique à balayage, alors que les courbes en trait continu donne l'évolution de l'épaisseur totale calculée, en fonction de la vitesse du dépôt pour différentes valeurs de longueurs des fils. Pour ce calcul, nous considérons une densité de fils  $d = 10^8$  fils/ $\mu m^2$  et un rayon moyen des fils  $R = 1 \mu m$ .

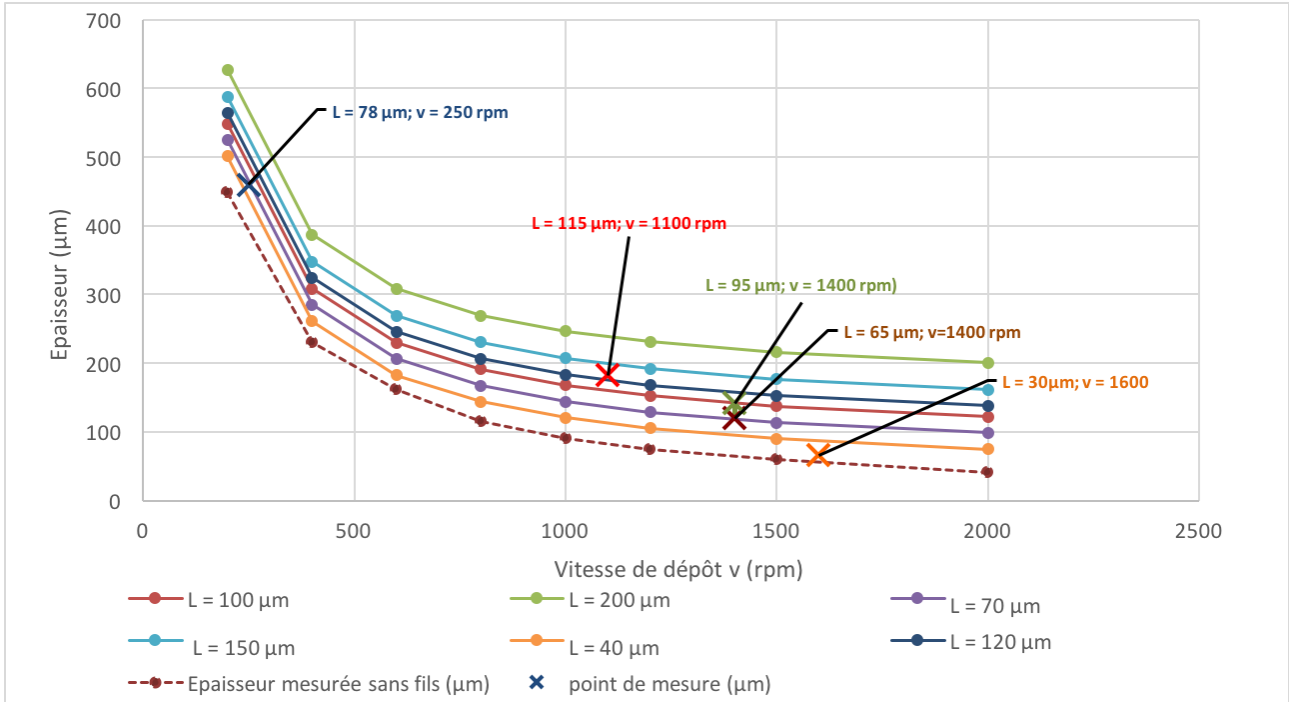


Figure 71. Courbe de l'évolution de l'épaisseur de la couche de PDMS déposée en fonction de la vitesse de rotation pour une durée de dépôt de 60 s et une quantité fixe de PDMS.

La quantité du mélange versée sur le substrat doit être supérieure au volume de la couche ciblée. Si par exemple, nous voulons déposer une couche de 200 μm d'épaisseur, le volume associé pour recouvrir entièrement et uniformément un substrat de 2 pouces est de  $= \pi R^2 h = 400 \text{ mm}^3$ . Ainsi la quantité de matière dispersée au début du procédé doit être supérieure à cette valeur pour assurer un apport suffisant pour couvrir la totalité du substrat et atteindre l'épaisseur voulue. A titre d'illustration, on montre sur Figure 72 une image MEB d'une couche de 50 μm d'épaisseur.

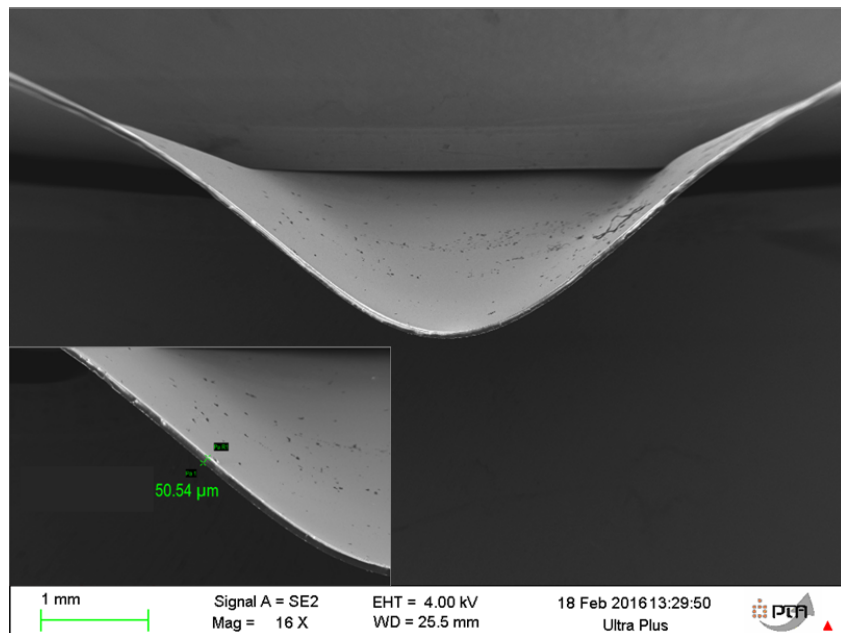


Figure 72. Image MEB d'une fine couche de PDMS de 50 μm d'épaisseur.

### 3.2.1.2 Recuit et pelage

Le dépôt du PDMS est suivi d'une étape de recuit pour initier et accélérer le processus de polymérisation de ce dernier et lui attribuer le caractère mou et flexible. Le recuit s'opère à une température de 120 °C pendant 30 min. Une plus longue exposition provoque la solidification de la couche et la rend fragile et susceptible de briser facilement compte tenu des propriétés thermodurcissables de ce polymère. Selon d'autres travaux, la réticulation peut aussi être réalisée à 80 °C pour une durée de 60 min [58] ou pendant 180 min à 70° C [144]. Nous donnons sur le tableau suivant les propriétés du PDMS (ratio 10 :1) après réticulation.

Propriété	Valeur
Module de Young	750 kPa
Coefficient de Poisson	0.49
Constante diélectrique	2.8

Tableau 14. Valeurs des principaux coefficients mécanique et diélectrique du PDMS [145].

A la fin du recuit, nous décollons la couche déposée par les bords à l'aide d'un scalpel puis nous pelons la membrane contenant les fils de GaN qui lui confèrent une couleur blanchâtre et non plus transparente comme le montre la Figure 73.

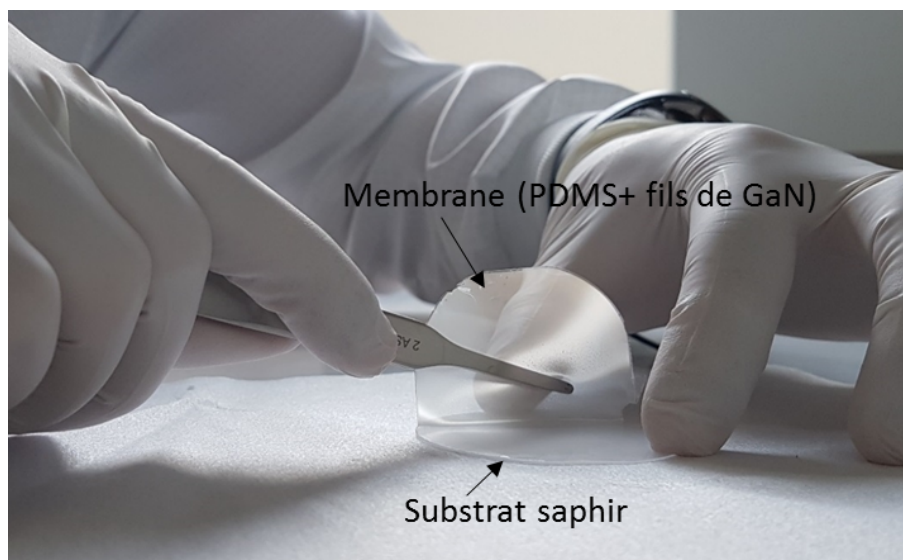


Figure 73. Image du procédé de pelage de la membrane de PDMS emportant les fils de GaN. La couleur blanchâtre prouve l'existence des fils au sein du PDMS qui est naturellement transparent.

Le composite a été observé au microscope optique pour vérifier la présence et la disposition des fils de GaN au sein du PDMS. L'image suivante démontre l'existence des microstructures au sein de la couche pelée faisant 180  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. On remarque que les fils restent droits après le dépôt du PDMS par revêtement centrifuge. La surface finale du dispositif est limitée par la surface du substrat initial de croissance qui fait ici 5 cm de diamètre (2 pouces), soit 20  $\text{cm}^2$ . Néanmoins, ce procédé est parfaitement transposable à la fabrication de dispositifs plus grands si le réacteur permet la réalisation de croissances sur des substrats de diamètres plus importants.

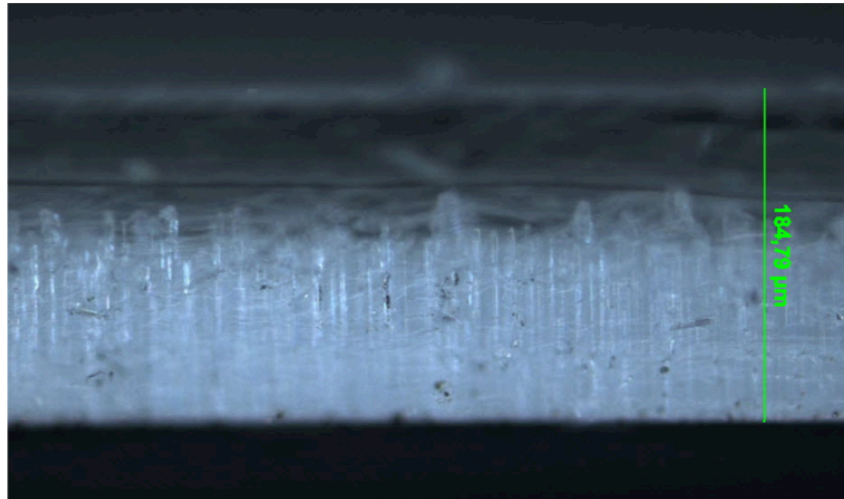


Figure 74. Image MEB d'une coupe transversale de la membrane souple contenant les fils de GaN. Seules les extrémités des fils apparaissent puisque la coupe effectuée au scalpel n'est pas parfaitement verticale.

### 3.2.1.3 Métallisation

Le pelage est suivi d'une étape de métallisation pour déposer les électrodes de la structure capacitive. Ces dernières sont constituées d'une bicouche titane (10 nm)/or (200 nm) ou titane (10 nm)/aluminium (200 nm) et ne sont pas en contact avec les fils de GaN. Cette métallisation est réalisée par évaporation sous vide avec une machine de PVD (Physical Vapour Deposition) en salle blanche. Le titane joue le rôle d'une couche d'adhésion, tandis que l'or est souvent préféré à l'aluminium à cause de la fragilité de ce dernier qui rompt la discontinuité de la métallisation (apparition de fissures au sein de l'électrode dès lors que le dispositif flexible est déformé). Par ailleurs, l'adhésion de l'électrode peut être améliorée en exposant la surface du PDMS à un plasma de dioxygène pour supprimer les liaisons pendantes en surface [146]. Pour pouvoir observer les signaux piézoélectriques, il est nécessaire, compte tenu de cette architecture, d'établir des contacts avec les couches métalliques. Une première solution consiste à souder un fil sur un bout de scotch cuivre puis de venir coller ce dernier sur la face métallisée comme le montre la figure ci-contre (Figure 75). Bien qu'on ait pu observer des signaux avec les premiers dispositifs élaborés de la sorte, cette option présente énormément d'inconvénients. En effet, le scotch cuivre n'est pas un bon flexible étant donné qu'il ne revient pas à son état initial après une déformation, ce qui altère la flexibilité globale du dispositif complet. En outre, nous avons constaté que le contact cuivre avait tendance à se décoller en emportant des morceaux de la couche de métal (Ti/Au ou Ti/Al) déposée en-dessous. Ceci réduisait la durée de vie du dispositif et rendait la caractérisation difficile.

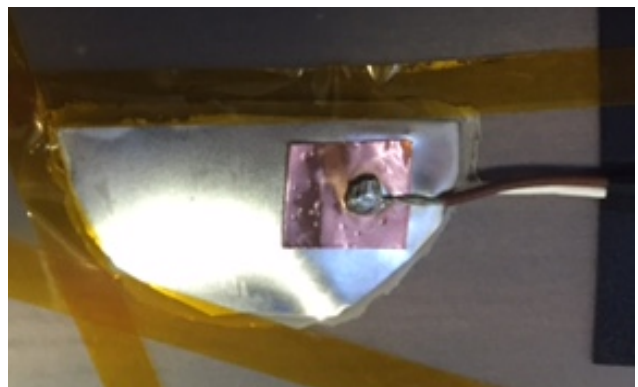


Figure 75. Image d'un capteur souple réalisé avec des électrodes Ti/Al contactées par scotch cuivre.

Une deuxième solution possible consiste à utiliser des substrats de PET revêtus d'une couche d'ITO en guise d'électrode. Dans ce cas, après le pelage, le composite est directement transposé à la surface du substrat métallisé et y adhère parfaitement. Cette opération est réalisée sur les deux faces du diélectrique pour former une structure capacitive. Le PET/ITO constitue alors à la fois le substrat (flexible) et l'électrode. L'interface



PET(ITO)(175  $\mu\text{m}$ (200 nm)/PDMS a été observée au MEB pour évaluer la qualité du contact (Figure 76(a)). Nous observons une adhésion uniforme le long de la surface avec très peu d'espacement entre les deux couches. Cette deuxième alternative demeure meilleure d'autant plus qu'il est plus facile d'établir des contacts filaires pour observer les signaux sur un oscilloscope : des fils sont tous simplement fixés sur chacune des surfaces métallisées du substrat avec du scotch cuivre selon l'architecture qu'on présente sur la Figure 76(c). Dans ce cas, le scotch cuivre est déporté de la partie sensible et n'influence pas la flexibilité globale du dispositif.

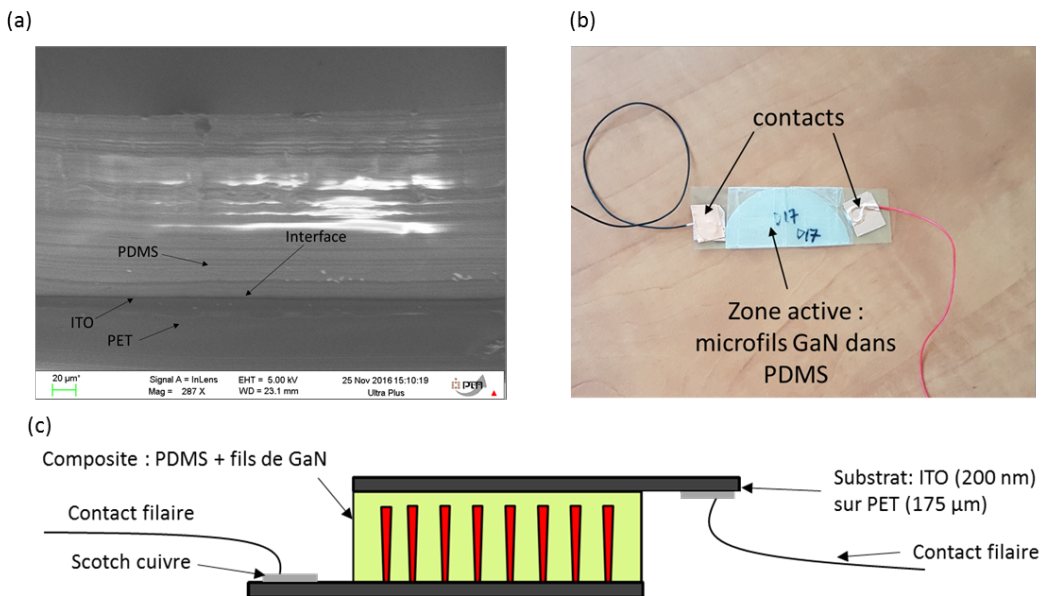


Figure 76. (a) Image MEB de l'interface PDMS/ITO montrant la bonne adhérence de la couche pelée sur la couche d'électrode. (b) Image du dispositif réel montrant la zone active ainsi que les contacts réalisés par du scotch cuivre et déportés sur les extrémités. (c) Architecture du capteur montrant la disposition des contacts. Les fils utilisés possèdent des longueurs comprises entre 40 et 200  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur du PDMS varie entre 1.2 et 4 fois la longueur des fils. L'épaisseur du substrat PET est de 175  $\mu\text{m}$  et celle de la couche ITO est de 200 nm.

### 3.2.1.4 Les différentes variantes de l'architecture du capteur

Différentes variantes de la géométrie du capteur peuvent être réalisées à partir de ce même procédé en fonction de la position souhaitée des fils dans la membrane. Trois configurations sont décrites sur la Figure 77. La première est celle décrite ci-dessus, sans étape supplémentaire. Pour les deux suivantes, une étape de dépôt de PDMS doit être réalisée sur la face arrière de la membrane une fois détachée du substrat. Dans la configuration (b), les fils de GaN sont centrés dans la matrice de polymère. Les épaisseurs des dépôts doivent être minutieusement contrôlées. Pour la réalisation de la configuration (c), l'épaisseur du premier dépôt ne doit pas dépasser la longueur des fils et un dépôt en face arrière est également nécessaire.

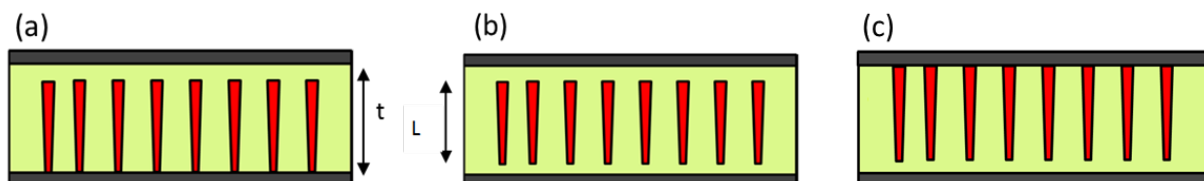


Figure 77. Illustration de trois variantes de dispositifs pouvant être réalisées par le même procédé de fabrication.

Du point de vue mécanique, ces architectures ne sont pas équivalentes<sup>10</sup>. Pour une contrainte mécanique donnée, les fils piézoélectriques seront plus ou moins sollicités selon leur disposition au sein de la matrice souple et par rapport aux électrodes métalliques. Ce point sera étudié par la suite pour définir la structure qui permettra d'obtenir le meilleur rapport de conversion.

### 3.2.2 Mécanisme de fonctionnement des dispositifs

Dans les études qui suivront, nous nous baserons sur une structure à fil unique pour étudier les mécanismes de génération de potentiel et les effets des paramètres géométriques. La structure consiste en un fil de GaN encapsulé dans une couche de PDMS avec des électrodes métalliques. La géométrie du fil est définie par la donnée de sa longueur  $L$ , son angle de conicité  $\alpha$  et son diamètre (haut ou bas) comme nous l'avons présenté au début du chapitre précédent (cf. Figure 35). L'épaisseur de la couche diélectrique  $h$  est définie en fonction de la longueur du fil qui y est incorporé selon un rapport  $r = h/L$ . La structure est présentée sur la figure ci-contre.

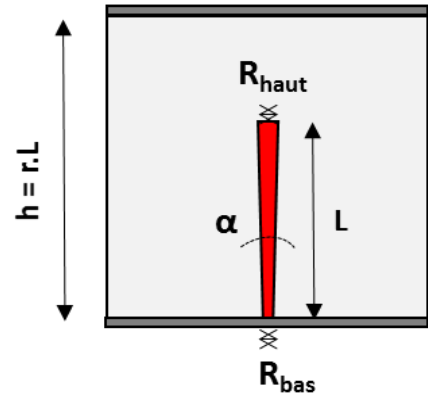


Figure 78. Schéma de la structure à fil unique utilisée pour les calculs. La figure indique les paramètres géométriques du fil et les dimensions de la couche de PDMS.

#### 3.2.2.1 Sollicitation en compression

En compression, le potentiel électrique provient de la déformation directe des fils selon l'axe piézoélectrique principal ( $\vec{c}$ ) qui induit une séparation verticale des charges. La polarité azote des fils induit un potentiel piézoélectrique positif au sommet. Ce dernier est récolté par effet électrostatique au niveau de l'électrode métallique. Le fil de GaN déformé peut donc être assimilé à un dipôle électrostatique à l'origine du potentiel mesuré au niveau de l'électrode. La Figure 79 montre la cartographie de potentiel au sein d'une structure capacitive contenant un fil unique de  $100 \mu m$  de longueur ( $R_{haut} = 1 \mu m$ ), soumise à une contrainte de compression de  $5 nN/\mu m^2$  appliquée uniformément sur la face supérieure de la matrice souple. La face inférieure est mise à la masse (dans un premier temps les électrodes ne sont pas représentées).

<sup>10</sup> Les variantes (a) et (c) sont comparables du fait de la présence d'une couche de PDMS au-dessus/au-dessous de l'une des extrémités uniquement.

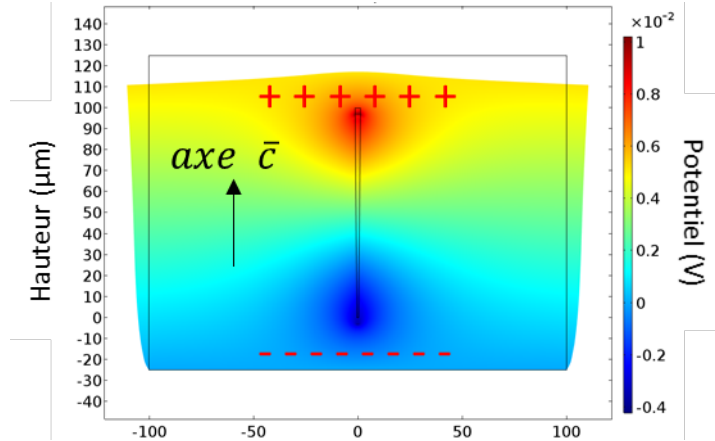


Figure 79. Cartographie du potentiel électrique au sein d'une couche de PDMS contenant un unique fil de GaN de 100 µm de longueur, soumise à une compression de 5 nN/µm<sup>2</sup> uniformément appliquée sur la face supérieure. La masse est définie au niveau de la face inférieure.

La force appliquée n'est pas entièrement transférée au fil à cause de la couche de PDMS qui l'amortit partiellement. De plus, le potentiel mesuré au niveau de l'électrode est moindre que le potentiel créé au sommet du fil à cause de la nature diélectrique du PDMS. La couche de PDMS a donc un rôle à la fois mécanique et électrique qui sera investigué davantage dans la suite du chapitre.

### 3.2.2.2 Sollicitation en flexion

Dans le cas de la flexion, la déformation verticale des fils est engendrée par l'effet Poisson. En effet, l'élongation latérale de la couche de PDMS provoque un rétrécissement de son épaisseur, proportionnel au coefficient de Poisson, qui engendre la compression verticale des fils. La déformation est donc induite par un effet « indirect » ou (« secondaire »). Le coefficient de Poisson du PDMS est de 0.49, ce qui veut dire que pour une élongation donnée, seul 49 % de la déformation sera transposée selon l'axe vertical. Ajoutons à cela l'atténuation induite par l'amortissement de la couche diélectrique. Au final, le fil ressentira une très faible déformation. Le rendement de conversion mécanique-électrique sera faible –mais non nul– dans ce cas et il en va de même pour le potentiel mesuré.

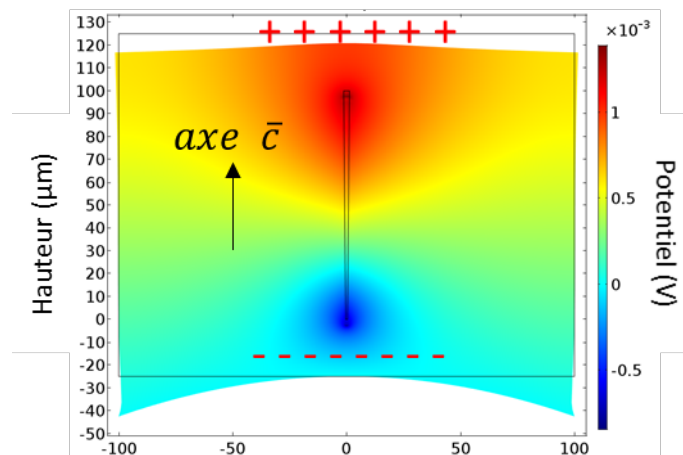


Figure 80. Cartographie du potentiel électrique au sein d'une couche de PDMS contenant un fil unique de 100 µm de longueur soumise à une flexion de 10 cm de rayon de courbure appliquée au niveau de la face inférieure. La masse est définie au niveau de cette même face.

### 3.2.3 Dimensionnement du dispositif

Dans cette partie, nous comparerons les différentes variantes de dispositifs présentées pour déduire l'architecture permettant d'optimiser le rendement de conversion électromécanique. L'étude sera, en un premier temps, réalisée par le biais d'un modèle mécanique *simplifié* qui sera ensuite appuyé par des simulations en éléments finis. Dans ce qui suit, nous limiterons la comparaison aux géométries (a) et (b) (Figure 77) et nous considérerons une contrainte en compression uniquement puisque la flexion revient à une sollicitation de l'axe vertical également par l'effet Poisson.

#### 3.2.3.1 Modèle mécanique analytique

Le PDMS est un polymère thermodurcissable. Le passage de l'état viscoélastique initial à l'état solide est réalisé par le biais d'un recuit à haute température (section 3.2.1.2). Dans cet état, le comportement du PDMS peut être assimilé, au premier ordre, à celui d'un solide élastique pour de faibles valeurs de déformations. Dans le modèle mécanique suivant, chaque couche de PDMS est représentée par un ressort dont la constante de raideur  $k$  dépend de l'épaisseur  $t$  de la couche. On notera la constante de raideur associée à une couche  $i$ , d'épaisseur  $t_i$ ,  $k_i(t_i)$ . Les schémas mécaniques équivalents des structures (a) et (b) sont donnés par :

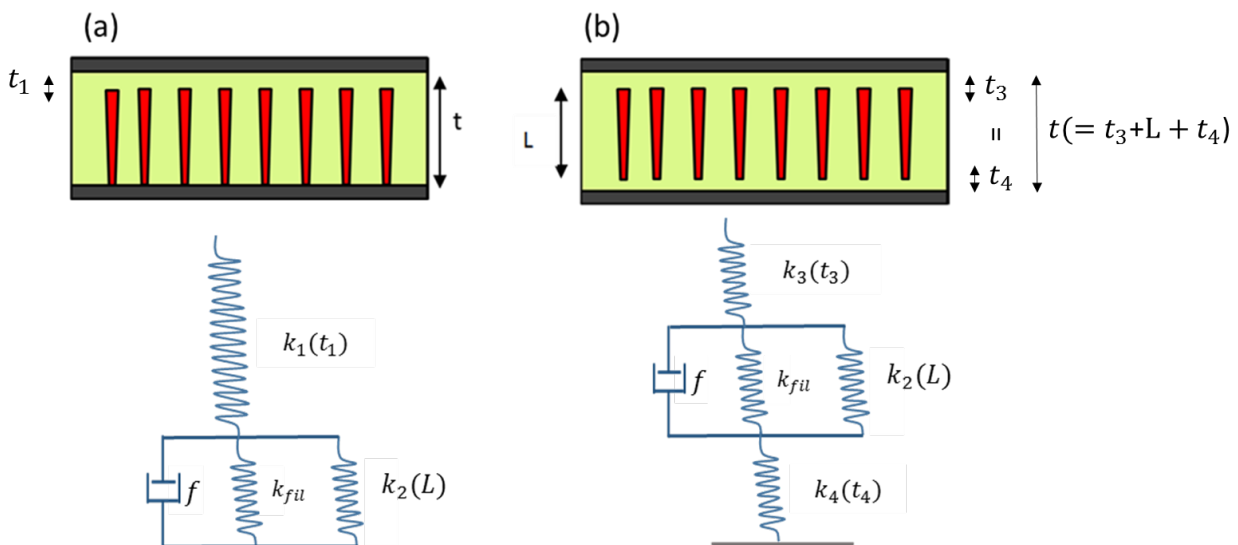


Figure 81. Schémas des modèles mécaniques équivalents des structures (a) et (b). L'épaisseur totale  $t$  est identique dans les deux configurations. Dans la configuration (a) nous avons  $t = t_1 + L$  et dans la configuration (b)  $t = t_3 + L + t_4$  avec  $t_3 = t_4$ .  $k_i(t_i)$  représente la constante de raideur équivalente d'une couche de PDMS d'épaisseur  $t_i$  et  $k_{fil}$  représente la constante de raideur équivalente d'un fil.

Les ressorts  $k_1(t_1)$ ,  $k_3(t_3)$  et  $k_4(t_4)$  représentent les couches de PDMS au-dessus et/ou au-dessous des fils.  $k_{fil}$  représente la constante de rigidité d'un fil de GaN, mis en parallèle avec un ressort de constante  $k_2(L)$  qui représente le PDMS entourant ce fil. Le facteur  $f$  représente les phénomènes de frottement et de glissement qui s'opèrent à l'interface PDMS/fil. Nous comparerons dans ce qui suit des dispositifs à dimensions égales : l'épaisseur totale  $t$  est identique pour les deux capteurs. Dans la deuxième configuration, les fils sont centrés dans la couche ; ce qui signifie que les couches de PDMS situées en-dessus et en-dessous des fils possèdent la même épaisseur ( $t = t_3 + L + t_4$  avec  $t_3 = t_4 = t_1/2$ ). Notre but est de démontrer que la constante de raideur du PDMS est une fonction non linéaire de l'épaisseur. Ainsi, le fait de disposer deux

couches de PDMS de part et d'autre du fil induira plus d'amortissement que si on dispose une seule couche au niveau d'une extrémité seulement, bien que l'épaisseur de cette dernière soit égale à la somme des épaisseurs des deux premières.

L'évolution de la constante de raideur en fonction de l'épaisseur de la couche a été étudiée par éléments finis à travers un modèle qui tient compte de l'élasticité non-linéaire du PDMS due à son caractère polymérique. L'expression  $k(t)$  est extraite en calculant la déformation de la couche en fonction de la force. Le déplacement induit  $\Delta L$  présente une évolution linéaire en fonction de la charge:  $F/S = \alpha_t \cdot \Delta L$  avec  $\alpha_t$  la pente de la courbe correspondante à une couche d'épaisseur  $t$ . Les valeurs de  $\alpha_t$  sont extraites de la Figure 82(a) et permettent de calculer les valeurs correspondantes de la constante de raideur  $k = S \times \alpha_t$  (cf. Figure 82(b)) avec  $S$  la surface de la structure qui est ici de  $200 \times 200 \mu m^2$ .

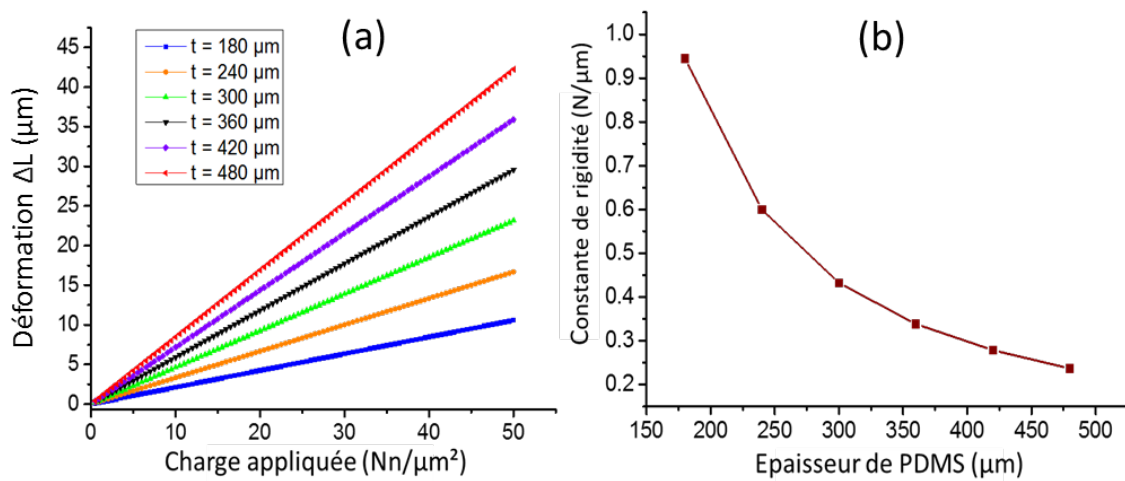


Figure 82. (a) Evolution de la déformation ( $\Delta L$ ) en fonction de la charge pour différentes valeurs d'épaisseur  $t$ , les pentes droites donnent les valeurs de  $\alpha_t$ . (b) Valeur calculée de la constante de raideur ( $k = S \times \alpha_t$ ) en fonction de l'épaisseur du PDMS avec une surface simulée de  $S = 200 \times 200 \mu m^2$ .

On remarque, d'après la Figure 82(b), que la constante de raideur équivalente décroît avec l'épaisseur, ce qui est qualitativement cohérent avec le fait qu'une couche très épaisse induit plus d'amortissement ce qui correspond à une constante de raideur plus faible ( $\Delta L = F/k$ ). En outre, on observe un comportement *non linéaire*<sup>11</sup> de la constante de raideur en fonction de l'épaisseur. Par conséquent, les configurations (a) et (b) ne sont pas équivalentes bien que  $t_3 = t_4 = t_1/2$  et nous avons:  $k_1(t_1) = k(t_3 + t_4) \neq k_3(t_3) + k_4(t_4)$ . En se basant sur l'expression mathématique de la courbe de tendance extraite à partir de ces données ( $k(t) = 1381,2 \cdot t^{-1.409}$ ), nous comparons les constantes de raideur  $k_a (= k_1(t_1))$  et  $k_{eq\_b} = \left( \frac{k_3(t_3) \cdot k_4(t_4)}{k_3(t_3) + k_4(t_4)} \right)$  en calculant le rapport  $\beta = k_a / k_{eq\_b}$ . La grandeur  $k_{eq\_b}$  représente la constante de raideur équivalente de  $k_3$  et  $k_4$  en série. La partie contenant le fil et les phénomènes de frottement/glisement n'a pas été incluse dans cette comparaison car elle est commune aux deux structures et identique. Le rapport  $\beta = k_a / k_{eq\_b}$  a été calculé pour des épaisseurs de PDMS de 180, 240, 300, 360, 420 et 480  $\mu m$ . On retrouve que pour toutes ces valeurs, nous avons  $\beta = 0.75 < 1$  à cause de la non-linéarité de la fonction  $k(t)$ . Par conséquent, le fait de disposer deux couches de PDMS de part et d'autre du fil engendre plus d'amortissement

<sup>11</sup> Cette non-linéarité est due au caractère polymérique du PDMS.

comparé au cas où une seule couche est disposée au-dessus du fil, bien que l'épaisseur de cette dernière soit égale à la somme des deux premières. Ainsi, pour une contrainte mécanique donnée, la déformation induite dans la configuration (a) sera plus importante que celle de la configuration (b). Par conséquent, on s'attendrait à avoir des niveaux de tensions plus élevés avec la première architecture, ce qui est favorable puisque c'est la plus simple à réaliser.

### 3.2.3.2 Vérification du modèle mécanique par éléments finis : comparaison des niveaux de potentiel des deux architectures

Les conclusions du modèle mécanique simplifié précédent peuvent être confirmées par des calculs en éléments finis pour comparer les niveaux de potentiel fournis par les deux architectures pour une contrainte identique. Nous reprenons dans cette étude des structures à fil unique ( $L = 100 \mu\text{m}$ ,  $R_{\text{haut}} = 1 \mu\text{m}$ ,  $\alpha = 1^\circ$ ) déclinées dans les deux configurations (a) et (b) représentées ci-contre (Figure 83). Une contrainte de compression d'amplitude variable est uniformément appliquée au niveau de l'électrode supérieure tandis que l'électrode inférieure est mise à la masse et est mécaniquement fixée. Le module d'Young et le coefficient de Poisson du PDMS (1 :10) sont de  $750 \text{ kPa}$  et  $0.49$  respectivement (cf. Tableau 14 [145]). On trace sur la Figure 84 l'évolution de la déformation axiale subie par le fil en fonction de la charge pour les deux architectures ainsi que celle du potentiel électrique pris au niveau de l'électrode supérieure en fonction de l'amplitude de la charge mécanique appliquée.

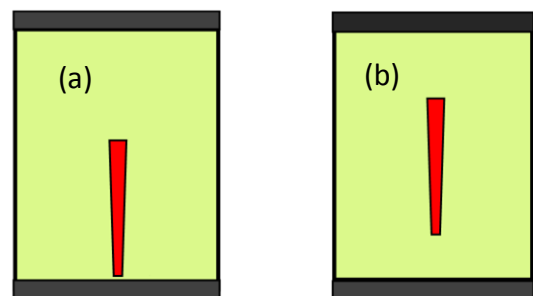


Figure 83. Illustration des structures simulées selon les deux configurations (a) et (b) décrites précédemment.

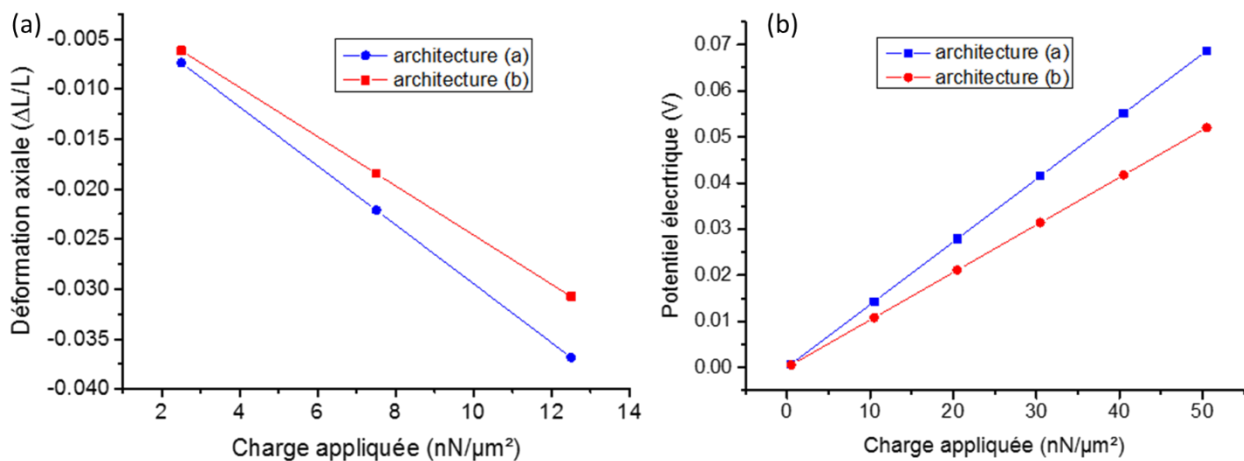


Figure 84. (a) Variations de la déformation axiale vue par le fil ( $L = 100 \mu\text{m}$ ) en fonction de la charge appliquée pour les architectures (a) et (b). (b) Variations du potentiel électrique pris au niveau de l'électrode supérieure pour les architectures (a) et (b) ( $L = 100 \mu\text{m}$ ).

La déformation subie par le fil est plus importante dans l'architecture (a). De plus, le potentiel délivré par la structure (a) est plus élevé que celui de la structure (b) pour une contrainte identique. Ce résultat est en accord avec l'analyse basée sur le modèle mécanique simplifié.

### 3.2.3.3 Conclusions

Nous concluons, à la suite de ces études, que l'architecture (a) est plus favorable et permet d'obtenir des taux de conversion électromécanique plus importants et des niveaux de potentiel plus élevés sous l'effet d'une compression. On démontre ainsi qu'on parvient à améliorer l'efficacité du dispositif en jouant simplement sur la disposition des fils dans la matrice. Par ailleurs, cette géométrie (a) ne nécessite aucune étape supplémentaire de dépôt après le pelage ce qui simplifie encore davantage le procédé de fabrication. Les études théoriques et expérimentales que nous aborderons dans la suite de ce chapitre se focaliseront donc uniquement sur cette géométrie.

### 3.2.4 L'influence des paramètres géométriques

Dans une approche comparative avec les capteurs à fils horizontaux, nous aborderons dans cette partie les effets des paramètres géométriques des fils (longueur et conicité) en se basant sur des simulations en éléments finis. Le but est d'approfondir la compréhension des phénomènes de génération de potentiel et de définir les règles de dimensionnement qui vont nous guider lors de la fabrication des capteurs dont on cherchera à maximiser les performances et la sensibilité.

#### 3.2.4.1 Effet de la conicité

Nous avons vu que l'aspect conique des fils est essentiel à la création du signal électrique dans les capteurs à fils horizontaux (cf. Figure 38 dans la section 2.2.2). Afin d'étudier l'influence de ce paramètre dans la configuration à fils verticaux, nous calculons le potentiel électrostatique créé au sein d'une structure contenant un seul fil, soumise à une compression.

Cette étude est réalisée pour plusieurs valeurs de  $L$  et pour différentes valeurs du rayon inférieure du fil ( $R_{bas}$ ) avec des valeurs de  $\alpha$  variant entre 0 et 2°<sup>12</sup>. L'épaisseur totale de la structure est de 1.5 fois la longueur du fil. On montre sur la Figure 85 l'évolution du potentiel électrique pris au niveau de l'électrode supérieure en fonction de  $\alpha$  dans les deux cas de figure pour une contrainte en compression de 2.5 nN/ $\mu\text{m}^2$ .

---

<sup>12</sup> Le cas  $\alpha = 0^\circ$  est un cas hypothétique représentant un fil cylindrique, selon la définition donnée dans la partie 2.2.2, et dont le but est d'évaluer l'importance de la forme conique.

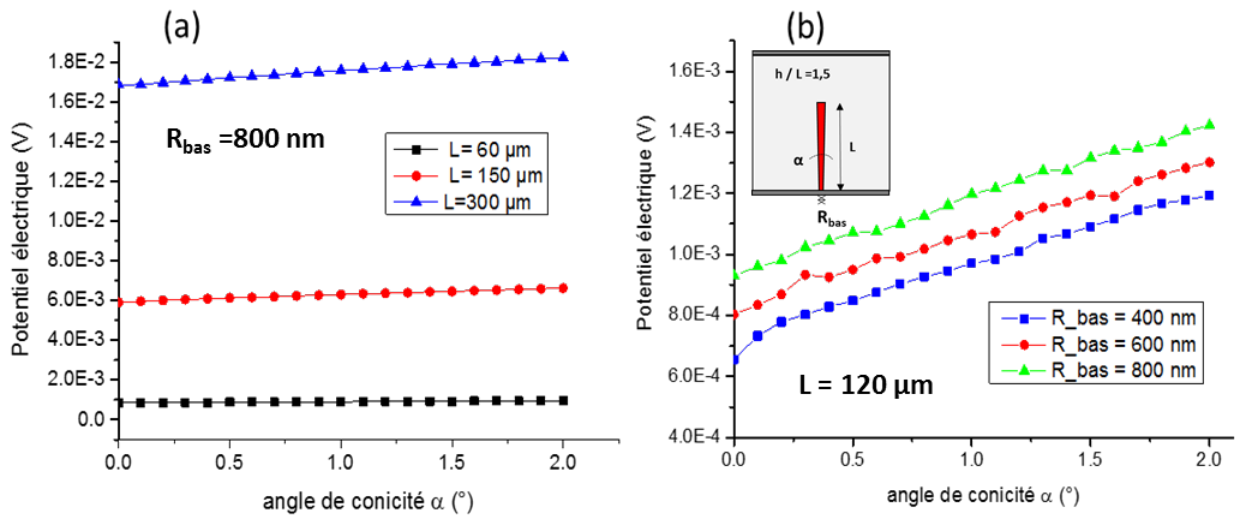


Figure 85. (a) Evolution du potentiel électrique calculé en fonction de l'angle de conicité  $\alpha$  pour  $L = 60, 150$  et  $300$   $\mu\text{m}$  à  $R_{bas}$  constant égal à  $800$  nm. (b) Evolution du potentiel électrique en fonction de  $\alpha$  pour  $R_{bas} = 400, 600$  et  $800$  nm à longueur  $L$  constante égale à  $120$   $\mu\text{m}$ . En inset on donne les dimensions et les paramètres géométriques de la structure.

A longueur constante, on observe une très légère croissance du potentiel en fonction de l'angle de conicité. De plus, il faut noter que, le potentiel calculé pour un angle nul (fil « cylindrique ») est *strictement supérieur* à zéro ce qui signifie que la forme conique n'est pas strictement requise pour la génération de potentiel contrairement aux capteurs à fils horizontaux pour lesquels nous avons démontré que le mécanisme de génération reposait essentiellement sur la conicité (Figure 38). De plus, elle s'avère peu critique vis-à-vis de la performance de telles structures compte tenu des faibles variations observées. Par ailleurs, nous remarquons que les niveaux de potentiel augmentent avec l'élargissement de la base des fils (augmentation de  $R_{bas}$ ) bien que la différence ne soit pas aussi importante que celle induite par la variation de la longueur comme l'on peut voir sur la Figure 85 (a). Le potentiel électrique est 3 fois plus grand pour  $L = 300$   $\mu\text{m}$  que pour  $L = 150$   $\mu\text{m}$ . Ces variations révèlent donc un effet important et intrinsèque de la longueur que nous allons étudier par la suite.

### 3.2.4.2 Effet de la longueur

L'influence de la longueur des fils sur les signaux délivrés est étudiée par éléments finis à partir de la même structure à fil unique soumise à une compression. Dans cette étude, l'angle de conicité est fixé à  $1^\circ$ . On montre sur la Figure 86, la variation du potentiel électrique calculé au niveau de l'électrode en fonction de  $L$  pour des valeurs de contrainte mécanique de  $2.5, 7.5$  et  $12.5$   $\text{nN}/\mu\text{m}^2$ .



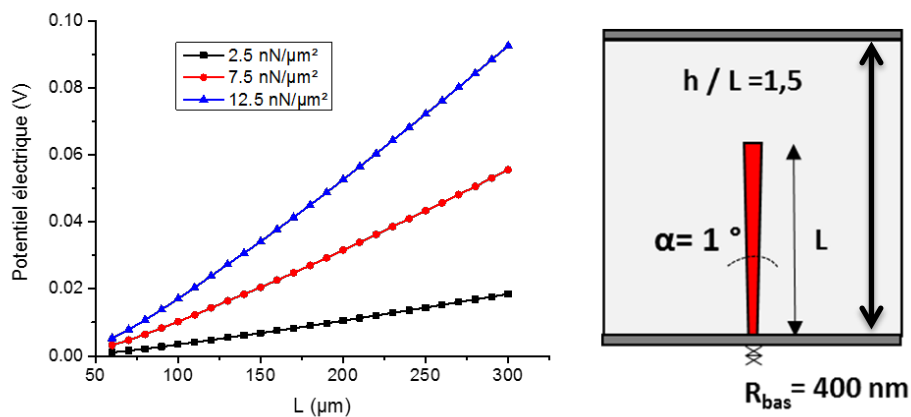


Figure 86. Evolution du potentiel calculé au niveau de l'électrode supérieure d'une structure capacitive à fil unique, représentée à droite de la courbe, en fonction de la longueur du fil pour trois valeurs de force de compression.

Nous remarquons une tendance croissante du potentiel électrique en fonction de la longueur pour les trois amplitudes de contrainte. La variation du potentiel entre 60 et 300  $\mu\text{m}$  est faible pour  $F = 2.5 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$  et est de plus en plus importante pour les valeurs élevées de contrainte mécanique (pour  $F = 12.5 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$  par exemple). Par ailleurs, nous remarquons que le potentiel électrique obtenu pour  $L = 60 \mu\text{m}$  est quasi-identique pour  $F = 2.5, 7.5$  et  $12.5 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$  alors que ce dernier est presque 5 fois plus important entre 2.5 et  $12.5 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$  pour  $L = 300 \mu\text{m}$ . Nous en déduisons donc que les fils longs sont beaucoup plus sensibles à la variation de la contrainte et donc plus favorables dans le cas de l'application capteur.

### 3.2.4.3 Effet de l'épaisseur du PDMS

La couche de diélectrique flexible qui entoure les fils, en l'occurrence le PDMS, possède à la fois un rôle mécanique et électrostatique. Du point de vue mécanique, compte tenu des dimensions micrométriques des fils encapsulés et leur densité, le comportement mécanique du dispositif en termes de rigidité et flexibilité est principalement dicté par cette couche (Tableau 14). D'autre part, du point de vue de l'électrostatique, le potentiel électrique collecté au niveau de l'électrode supérieure est plus petit que celui généré par l'effet piézoélectrique au niveau du sommet du fil car le champ fourni par ce dernier est atténué par la couche diélectrique présente autour. Par conséquent, l'optimisation de nos capteurs passe nécessairement par le bon dimensionnement de cette couche.

Le potentiel généré par l'effet piézoélectrique est essentiellement localisé au sommet du fil où il est maximal (cf. Figure 79). Ainsi, le potentiel collecté au niveau de l'électrode métallique dépendra de la distance qui la sépare de l'extrémité du fil. Celle-ci ne dépend pas seulement de l'épaisseur de la couche mais aussi de la position relative du fil par rapport à l'électrode et donc de sa longueur. Par conséquent, ce paramètre doit aussi être pris en compte lors de l'étude des effets de la variation de la couche de PDMS. Cette étude sera donc réalisée en fonction d'un rapport  $r$  de l'épaisseur de la couche  $h$  et de la longueur des fils  $L$  :  $r = h/L$  (Figure 87). Ce paramètre nous permet de quantifier la distance séparant la zone de potentiel maximal de la position de l'électrode.

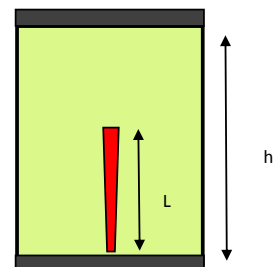


Figure 87. Illustration d'une structure capacitive à fil unique avec la définition des paramètres  $L$  et  $h$ .

Pour une valeur de  $L$  fixée à  $150\ \mu\text{m}$ , nous faisons varier le rapport  $r = h/L$  entre 1.2 et 4. La valeur de l'épaisseur du PDMS est calculée et implémentée pour chaque valeur du paramètre  $r$ . On trace sur la Figure 88 l'évolution de la déformation  $\Delta L/L$  vue par le fil et du potentiel calculé au niveau de l'électrode supérieure en fonction du rapport  $h/L$  pour une contrainte en compression de  $2.5\ \text{nN}/\mu\text{m}^2$ .

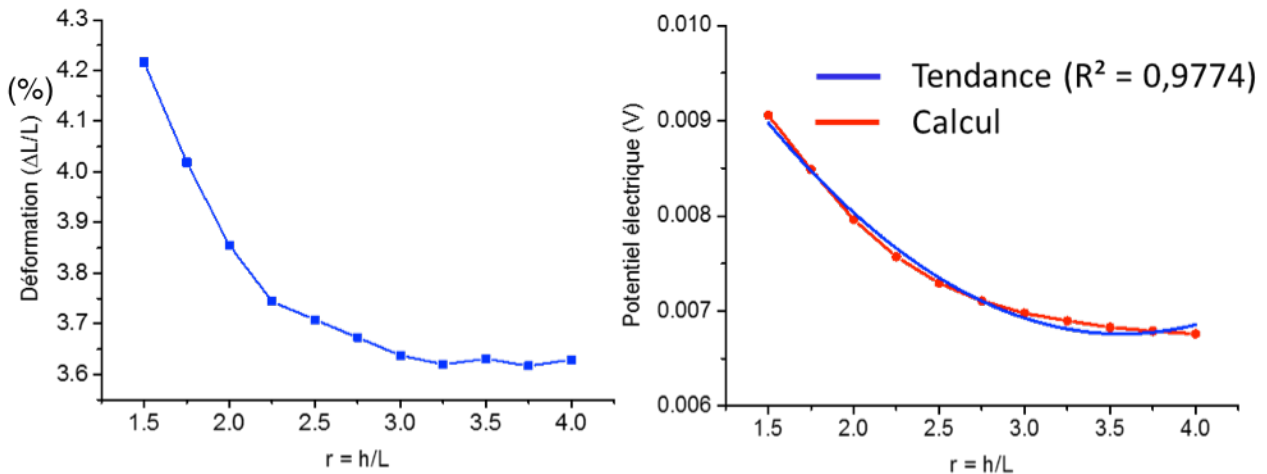


Figure 88. (a) Evolution de la déformation  $(\Delta L/L)$  subie par le fil en fonction du rapport  $r = h/L$ . (b) Evolution du potentiel calculé, pris au niveau de l'électrode supérieure en fonction du rapport  $h/L$  pour une structure à fil unique de longueur  $L = 150\ \mu\text{m}$  et une contrainte de  $2.5\ \text{skPa}$  ( $\text{nN}/\mu\text{m}^2$ ).

Le comportement du potentiel calculé en fonction du rapport  $h/L$  suit une loi polynomiale en  $x^2$  ( $F(x) = 0.0052x^2 - 0.0037x + 0.01337$  avec  $R^2 = 0.9774$ ). Le potentiel diminue en fonction de  $h/L$  de 22% de sa valeur entre  $h/L = 1.5$  et 4. La valeur passe de 9 à 7  $\text{mV}$  et se stabilise à ce niveau à partir d'un rapport  $h/L \cong 2.5$ . En effet, cette valeur seuil du rapport  $h/L$  correspond à la limite à partir de laquelle la déformation subie par le fil stagne comme on peut voir sur la Figure 88(a). En effet, au-delà de  $h/L \cong 2.5$  le fil n'est que très peu déformé et cette déformation n'augmente plus. Dans cette gamme de valeurs du rapport  $r$ , correspondant à des épaisseurs de couche  $h > 2.5L$ , la force appliquée est fortement amortie par le PDMS ce qui fait que la sollicitation n'est que faiblement transférée au fil, d'où la diminution de la déformation subie (Figure 88(b)). Cet effet mécanique est combiné à la forte atténuation du potentiel électrique due à l'épaisseur importante du PDMS au-dessus du sommet du fil.

### 3.2.4.4 Conclusions

Nous avons étudié dans cette partie l'influence de la géométrie du matériau actif, en l'occurrence les fils de GaN, sur les niveaux de potentiel générés en se basant sur des simulations en éléments finis. Contrairement aux capteurs à fils horizontaux, nous avons montré que la forme conique des fils n'est pas strictement nécessaire pour le fonctionnement des capteurs dans cette architecture, bien qu'elle tende à améliorer légèrement les performances. De fait, les potentiels obtenus pour des fils cylindriques sont strictement positifs avec une faible augmentation en fonction de l'angle ; ce qui confirme le mécanisme de fonctionnement qui s'appuie principalement sur la déformation verticale des fils selon l'axe piézoélectrique principal ( $\vec{c}$ ). Par ailleurs, nous avons aussi introduit quelques règles de dimensionnement susceptibles d'améliorer l'efficacité des dispositifs et leur sensibilité ; à commencer par l'utilisation de fils longs ( $> 100\ \mu\text{m}$ ) étant donné qu'ils fournissent des niveaux de potentiel élevés et sont très sensibles à la variation de la force. On démontre aussi que l'épaisseur de la couche de PDMS doit être déterminée en fonction

de la longueur  $L$  des fils utilisés et que celle-ci doit se situer entre  $1.2L$  et  $1.5L$  dans le but de maximiser le rendement de conversion électromécanique et minimiser les pertes diélectriques. L'épaississement de cette couche entraîne un amortissement plus important de la force appliquée (Figure 82), ce qui limite la déformation subie par les fils et réduit par conséquent le potentiel électrique.

Ces résultats de simulations numériques seront confrontés dans la suite du chapitre aux résultats issus des mesures électriques réalisées sur des capteurs que nous avons fabriqués selon les procédés précédemment décrits.

### 3.2.5 L'impact de la densité de croissance sur le rendement des capteurs : calculs en éléments finis

Nous avons montré que la géométrie des fils de GaN a un impact majeur sur le rendement de nos capteurs. Nous nous sommes basés tout le long de cette partie sur une structure constituée d'un fil unique afin d'étudier les seuls effets de la géométrie. Néanmoins, nos dispositifs contiennent une multitude de fils. Ainsi, il est inévitable que le rendement des capteurs dépende aussi de leur distribution, leurs positions relatives ou encore leur densité. Dans ce qui suit, il s'agit d'étudier l'impact de l'assemblage des fils sur le niveau de potentiel généré en étudiant les effets de leur densité et de leur position relative.

Dans les dispositifs verticaux, les fils obtenus par croissance verticale sont directement intégrés dans la matrice souple à travers le dépôt et le pelage du PDMS. La distribution des fils, leur densité et leurs positions relatives sont donc connues et dictées par le procédé de croissance auto-organisée. Ce procédé de croissance par MOVPE aboutit à des densités de fils de l'ordre de  $10^6$  à  $10^8$  *fils/cm*<sup>2</sup>. Pour calculer la distance moyenne  $d$  entre deux fils, on fait l'approximation selon laquelle ces derniers sont équidistants et régulièrement répartis sur un réseau carré à la surface du substrat donneur comme on le représente sur le schéma de la Figure 89.

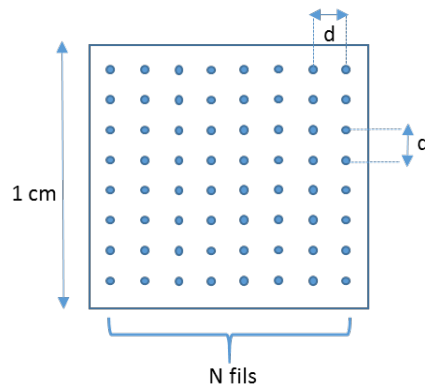


Figure 89. Schéma d'une distribution régulière hypothétique de  $N^2$  fils de GaN sur une surface carrée de  $1\text{ cm}^2$ ,  $d$  étant la distance séparant deux fils voisins.

Dans ce cas de figure, le long d'un cm de longueur, nous avons approximativement un nombre de fil  $N$  tel que :  $\sqrt{10^6} < N < \sqrt{10^8}$ , et comme  $(N + 1) \cdot d = 1\text{ cm}$ , on en déduit que  $\frac{1}{\sqrt{10^8}+1} < d < \frac{1}{\sqrt{10^6}+1}$  (en cm) et donc  $1\ \mu\text{m} < d < 10\ \mu\text{m}$ . Sur l'image suivante, réalisée par microscopie électronique à balayage, on montre les zones de croissance des fils de GaN obtenues après une étape de nucléation suivie de quelques secondes de croissance verticale. Les motifs à section hexagonale constituent les bases des fils. Grâce à un

logiciel de traitement d'image, nous avons pu mesurer la distance moyenne entre ces plots. On retrouve des distances variant entre 2 et 10  $\mu\text{m}$  ce qui est cohérent avec le calcul réalisé avec l'hypothèse d'une distribution régulière sur un réseau carré.

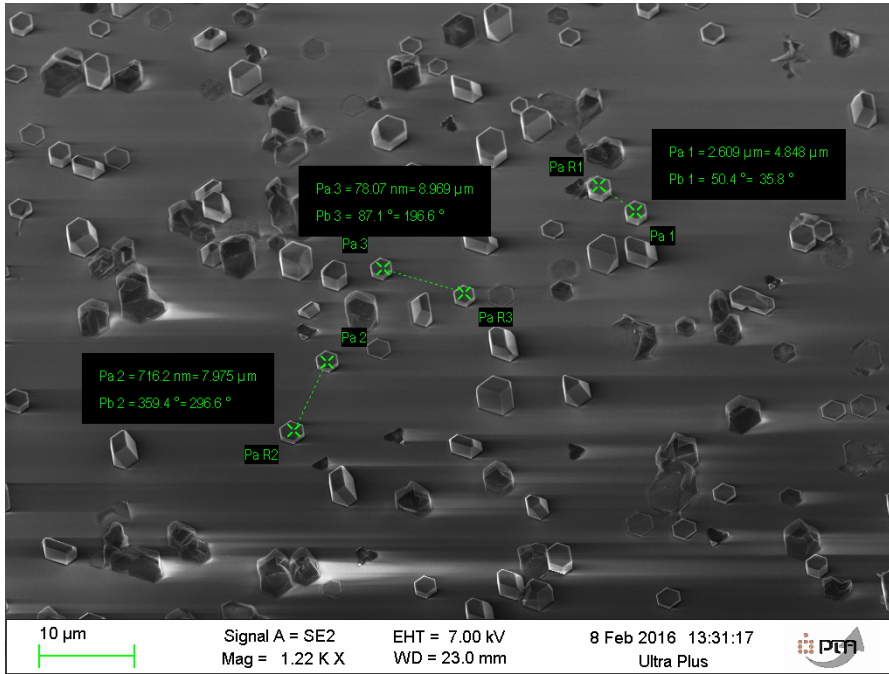


Figure 90. Image MEB d'une croissance à un stade précoce montrant les zones de nucléation et les bases des fils de GaN avec quelques mesures de distances moyennes entre ces derniers.

Par ailleurs comme on l'a dit auparavant, pour une sollicitation verticale, le potentiel est principalement localisé au niveau du sommet du fil (Figure 79). Ainsi, l'interaction entre les champs générés par les fils ne dépend pas seulement de leur position relative sur le substrat (déterminée par la distance qui les sépare) mais aussi de la proximité des zones de fort potentiel en l'occurrence les sommets. Par conséquent, un deuxième paramètre géométrique intervient dans l'étude de l'interaction électrostatique entre les fils, à savoir le diamètre supérieur des fils (ou le rayon  $R_{haut}$ ). Dans le cadre de cette étude, on considère une cellule élémentaire d'une structure capacitive intégrant 16 fils de GaN de 120  $\mu\text{m}$  de longueur, séparés par une distance  $d$  et répartis selon une matrice carrée 4x4 (Figure 92). La largeur de la couche est définie en fonction du paramètre  $d$ . Cette dernière est égale à  $5d$ . L'épaisseur est définie par  $h = 1.5L$  faisant toujours référence à la longueur des fils. L'évolution du potentiel calculé au niveau de l'électrode supérieure est étudiée en fonction d'un paramètre adimensionnel  $a$  intégrant les deux principaux paramètres régissant les interactions, à savoir la distance moyenne  $d$  et le rayon haut du fil  $R_{haut}$  représentés sur la Figure 91. On définit le paramètre  $a$  tel que :  $a = R_{haut}/d$ .

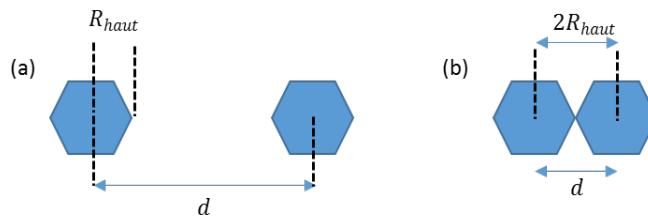


Figure 91. (a) Définition des paramètres  $d$  et  $R_{haut}$ . (b) Illustration du cas extrême de fils accolés où la distance  $d$  est égale à deux fois le rayon.

L'étude est réalisée pour un rapport  $a$  variant entre 0.1 et 0.5. Pour une valeur de  $R_{haut} = 1 \mu m$ , cela correspond à une distance  $d$  qui varie entre 11 et 2  $\mu m$ . Ces valeurs sont réalistes vis-à-vis du mode de croissance choisi. Il est à noter que  $a = 0.5$  correspond à  $d = 2R_{haut}$  ce qui représente le cas où les fils sont accolés (Figure 91(b)). C'est donc une valeur maximale qui ne peut pas être dépassée. En ce qui concerne la valeur minimale  $a = 0.1$ , correspondant à  $d = 11 \mu m$ , on considère qu'au-delà de 11  $\mu m$ , les effets d'interactions entre les fils deviennent négligeables. On montre sur la courbe de la Figure 92 l'évolution du potentiel par unité de surface en fonction du paramètre  $a$  avec une image 3D de la matrice de fils pour une compression de  $5 nN/\mu m^2$ .

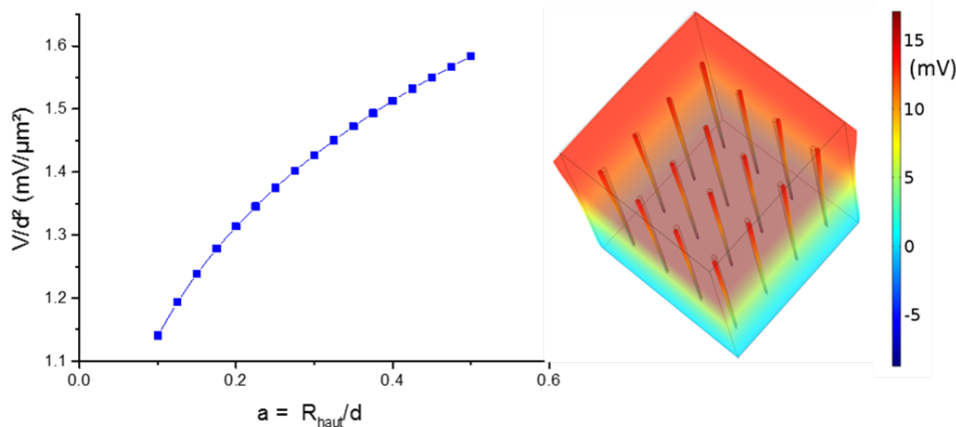


Figure 92. Variation du potentiel par unité de surface en fonction du paramètre  $a = R_{haut}/d$  pour un réseau de 16 fils ( $4 \times 4$ ) de  $120 \mu m$  de longueur intégrés en structure capacitive dans une couche de PDMS dont l'épaisseur est 1.5 fois la longueur des fils, soit  $180 \mu m$ , montrée à droite de la figure. Les électrodes ne sont pas représentées pour pouvoir visualiser les fils se trouvant à l'intérieur. La structure est soumise à une compression de  $5 kPa$  ( $nN/\mu m^2$ ).

Pour une contrainte mécanique donnée, on arrive donc à améliorer le potentiel de sortie en réduisant la distance entre les fils. Cela revient à augmenter le nombre de fils par unité de surface quand celle-ci est fixée par les dimensions du substrat de croissance. Par ailleurs, si la densité et la forme sont contrôlées précisément par le procédé de croissance, comme c'est le cas de la croissance localisée qui utilise des substrats sur lesquels les zones de croissance sont prédéfinies par un procédé de lithographie, on pourra éventuellement jouer sur le diamètre des fils afin d'améliorer les niveaux de potentiel en réalisant des structures plus larges. Pour cela, on peut envisager de jouer sur la diminution de la pression lors de la croissance ou bien sur la réduction du flux de silane pour ralentir la formation de la couche de passivation  $SiN_x$  en début de croissance et permettre aux microstructures de continuer à s'élargir latéralement comme nous l'avons expliqué au premier chapitre (section 1.3.3.1.2). Cet effet a déjà été utilisé dans la littérature dans l'article de Y. Hu *et al.* [111] qui introduit des nanogénérateurs de ZnO à deux étages, en comparaison avec les précédents dispositifs rapportés par son équipe [108]. La couche de nanofils piézoélectriques utilisée pour la fabrication du dispositif présenté dans ces travaux illustre le cas extrême ( $a = 0.5$ ) où les fils sont accolés. Dès lors, l'assemblée des nanofils est assimilable à une couche bidimensionnelle (Figure 67); capable de reproduire parfaitement la déformation appliquée, ce qui justifie les niveaux de tension exceptionnellement élevés (10 V).

### 3.3 Caractérisation électrique

Dans cette partie, nous présenterons les expériences de caractérisations électriques des capteurs à fils verticaux que nous avons réalisées, ainsi que les principaux résultats obtenus. Le but sera de comparer ces résultats aux différents calculs numériques prédictifs réalisés en éléments finis, de valider les règles de design établies à travers ces simulations et d'évaluer l'exactitude de nos modèles. Par ailleurs, nous quantifierons aussi les propriétés générales de nos capteurs notamment leur robustesse, leur endurance ainsi que leur comportement dynamique. Nous aborderons par la suite la question énergétique pour statuer sur la possibilité de les utiliser en tant que récupérateurs d'énergie.

#### 3.3.1 Banc de caractérisation

##### *3.3.1.1 Description du banc et montage électrique*

Les caractérisations électriques ont été réalisées sur un banc mécanique de compression automatisé dont une photo est donnée en annexe 3. Il s'agit du banc Multitest 25-*i* du constructeur Mecmesin<sup>13</sup> pouvant fournir une force de compression entre 1 et 50 *N* avec une vitesse allant de 1 à 1000 *mm/min*. Ce banc est piloté par un ordinateur externe via un logiciel fourni. Ce logiciel permet d'éditer, de modifier les recettes de test ou d'en créer de nouvelles selon le besoin de l'utilisateur. L'interface logicielle offre la possibilité de choisir le type de test (statique, cyclage, etc.), l'amplitude de la force appliquée, la vitesse d'application de celle-ci ainsi que le nombre de cycles de compression à effectuer. Le capteur est placé sur un support métallique solide et est connecté à l'électronique de lecture réalisée sur une plaque de prototypage et (annexe 4), dont l'architecture a été présentée dans la partie 2.3.2 du chapitre 2. La sortie de la carte électronique est connectée à un oscilloscope pour visualiser et enregistrer le signal. La masse de l'oscilloscope est connectée à un plan de masse commun permettant de s'affranchir du bruit ambiant. Le schéma suivant illustre le montage dans sa globalité. La contrainte appliquée par le banc n'est pas ponctuelle : elle est répartie sur une surface de 6 *cm*<sup>2</sup> tandis ce que les substrats ont une surface moyenne de 20 *cm*<sup>2</sup>. Ainsi, les valeurs de forces utilisées seront par la suite données en *N/cm*<sup>2</sup>.

---

<sup>13</sup> <http://www.mecmesin.com/multitest-25-i-25kn>

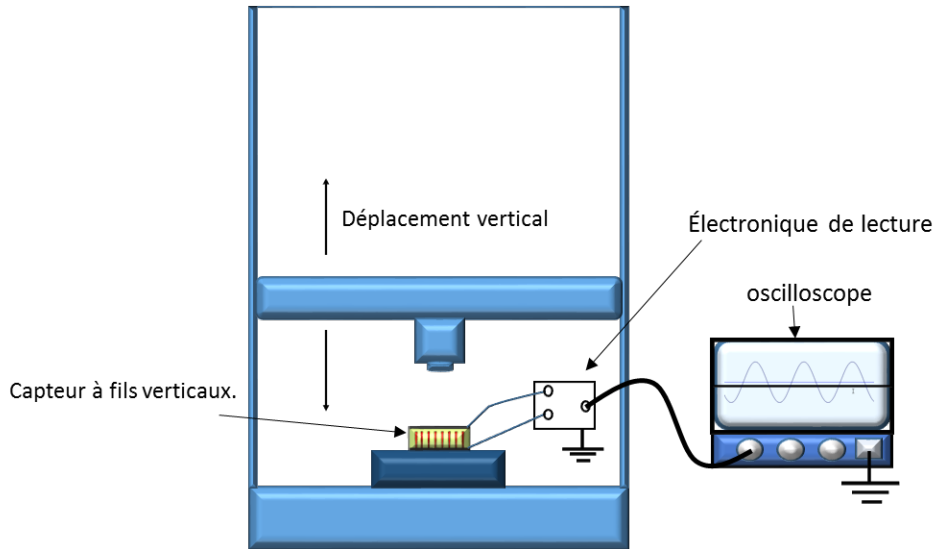


Figure 93. Schéma du montage de test sur banc de compression automatisé.

### 3.3.1.2 Présentation des capteurs réalisés

Nous avons fabriqué plusieurs capteurs avec différentes caractéristiques géométriques afin d'étudier expérimentalement les règles de dimensionnement. Les descriptions de l'ensemble des capteurs réalisés (puis caractérisés) sont données dans le tableau suivant :

<b>Effet de longueur</b>	Nom de dispositif	D1	D2	D3	D4	D5
	Temps de croissance (s)	2000	4000	6000	10000	12000
	Longueur moyenne $L$ ( $\mu\text{m}$ )	40	70	110	160	190
	Rapport $r = h/L$	Rapport $h/L = 2$				
<b>Effet du rapport <math>r = h/L</math></b>	Nom de dispositif	D6	D7	D8	D9	D10
	Longueur des fils ( $\mu\text{m}$ )	$L = 110$ (6000 s de croissance)				
	Rapport $r = h/L$	$r = 1.2$	$r = 1.5$	$r = 2$	$r = 3$	$r = 4$

Tableau 15. Tableau récapitulatif des différents capteurs réalisés et leurs dimensions :  $h$  représente l'épaisseur de la couche de PDMS et  $L$  la longueur moyenne des fils observée au MEB.

Les dispositifs D1 à D5 ont été fabriqués à partir de fils ayant des longueurs différentes en utilisant les résultats de croissance MOVPE obtenus au chapitre 1 concernant l'évolution de la longueur en fonction du

temps de croissance (cf. Figure 22). Le but est d'étudier l'effet de ce paramètre géométrique sur le niveau de signal fourni par le capteur. Les longueurs données dans le tableau correspondent aux longueurs moyennes issues de la croissance utilisée pour chaque dispositif (voir Figure 22). Le rapport  $r$  entre l'épaisseur du PDMS  $h$  et la longueur des fils  $L$  est constant pour les cinq capteurs :  $r = h/L = 2$  (en accord avec les conditions de simulation auxquels les caractérisations se réfèrent).

Par ailleurs, les dispositifs D6 à D10 sont destinés à l'étude de l'effet de l'épaisseur de la couche de diélectrique en fonction du rapport  $r = h/L$ . Ces capteurs sont fabriqués à partir d'une même croissance, dont la longueur moyenne des fils est de l'ordre de  $110 \mu m$ , mais avec un rapport  $r$  variant entre 1.2 et 4. L'épaisseur totale de PDMS  $h = r \times L$ , déposée par revêtement centrifuge (spin-coating) est calculée pour chaque valeur de  $r$ . Elle est ensuite réalisée en ajustant la vitesse de rotation selon la courbe décrite sur la Figure 71.

### 3.3.2 Résultats des caractérisations électriques

#### 3.3.2.1 Dimensionnement du capteur

##### 3.3.2.1.1 La longueur des fils

Les capteurs D1, D2, D3, D4 et D5 ont été caractérisés en compression. Pour chaque amplitude de force appliquée, des mesures de 10 cycles ont été réalisées afin de pouvoir calculer une valeur moyenne de la tension de pic délivrée. On montre sur la figure ci-contre, les signaux piézoélectriques obtenus pour les capteurs D2 ( $L = 70 \mu m$ ) et D3 ( $L = 110 \mu m$ ) avec une excitation manuelle. On montre que les signaux obtenus sont plus élevés pour le capteur D3 qui comporte des fils plus longs. Nous traçons sur la Figure 95(a), l'évolution de la valeur moyenne des pics de potentiel en fonction de la longueur des fils ainsi que les courbes de tendances correspondantes obtenues avec les coefficients de détermination<sup>14</sup>  $R^2$  rapportés pour chaque tracé. Ces valeurs sont obtenues à partir de la caractérisation automatisée sur le banc de compression, pour des forces de 1, 0.6 et  $0.31 N/cm^2$ . Dans cette étude, la vitesse d'excitation est fixée à  $900 mm/min$ .

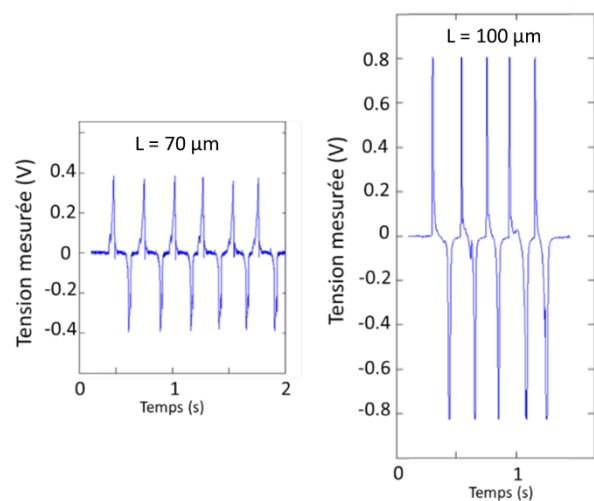


Figure 94. Signaux piézoélectriques des capteurs D2 et D3 en sollicitation manuelle, mesurés à travers le circuit électronique de traitement.

<sup>14</sup> Le coefficient de détermination  $R^2$  mesure la précision d'une courbe de tendance. Il s'agit d'une indication de la qualité de l'approximation. Ce coefficient est égal au carré du coefficient de corrélation.



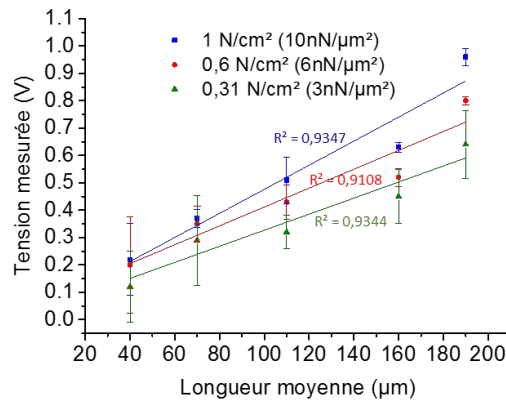


Figure 95. Evolution de la tension mesurée en fonction de la longueur moyenne des fils pour différentes valeurs de la force appliquée. Les points sur les courbes correspondent aux valeurs moyennes des pics de potentiel mesurés pour chaque dispositif sur 10 cycles.

Nous constatons une augmentation de la tension mesurée en fonction de la longueur des fils  $L$  quelle que soit la valeur de la force appliquée. Par ailleurs, en comparant les niveaux des signaux obtenus pour  $L = 40$  et  $190 \mu m$  par exemple, nous remarquons aussi que la variation de la tension en fonction de la force diffère selon  $L$ . En effet, les potentiels obtenus pour  $L = 40 \mu m$  sont quasiment identiques pour les trois valeurs de forces (barres d'erreurs superposées) tandis que la différence est notable pour  $L = 190 \mu m$  (avec des barres d'erreurs disjointes). Cette différence est de plus en plus importante à mesure que les fils sont longs. On en déduit que la sensibilité du capteur vis-à-vis de la contrainte mécanique est nettement améliorée par l'introduction des fils longs. Ces résultats sont en parfait accord avec les simulations et l'exactitude de ces tendances expérimentales est appuyée par des coefficients de détermination  $R^2$  très proches de 1 pour toutes les courbes. La dispersion peut notamment parvenir de l'inhomogénéité des longueurs des fils à la surface du substrat.

### 3.3.2.1.2 Dimensions de la couche de diélectrique.

Le même test de compression a été réalisé sur les capteurs D6 à D10 pour étudier l'effet de l'épaisseur de la couche de PDMS en fonction du rapport  $r = h/L$  avec  $L$  fixée à  $110 \mu m$ . Nous traçons sur la Figure 96 l'évolution des tensions mesurées en fonction de  $r$  pour une force de compression de  $1 N/cm^2$  et une vitesse d'excitation maintenue à  $900 mm/min$ . La courbe de tendance correspondante est tracée avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.9207$ .

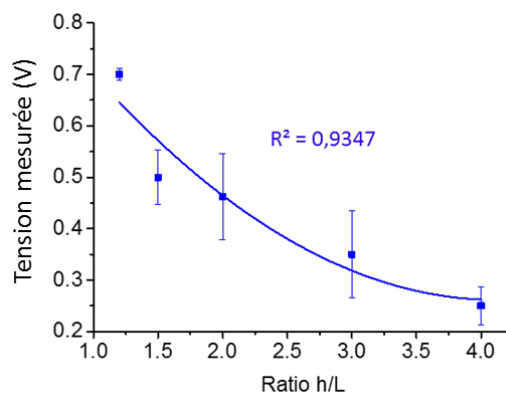


Figure 96. Evolution de la tension mesurée en fonction du rapport  $r = h/L$  pour une force de  $1 N/cm^2$  et une longueur de fils  $L = 110 \mu m$ . Les points sur la courbe correspondent aux valeurs moyennes des pics de potentiel mesurés sur 10 cycles..

La tension mesurée décroît en fonction du rapport  $r = h/L$ . Cette décroissance suit un comportement en  $r^2$  ( $V(r) = 0,0449r^2 - 0,3705r + 1,0261$ ) identique à celui que nous avons retrouvé par les simulations en éléments finis (cf. Figure 88). Cela montre que l'augmentation de l'épaisseur du PDMS pour une longueur de fils donnée entraîne une dégradation du potentiel mesuré, et ceci pour deux raisons que nous rappelons : du point de vue mécanique, l'élargissement de l'épaisseur entraîne un fort amortissement de la force appliquée et donc une faible déformation transférée au fil ce qui affaiblit le potentiel électrique créé par effet piézoélectrique. En outre, du point de vue de l'électrostatique, ce potentiel piézoélectrique qui est maximal au sommet du fil, est d'autant plus atténué que la couche de PDMS est épaisse à cause de sa nature diélectrique et de sa faible permittivité relative. Par conséquent, l'efficacité de conversion électromécanique du capteur est améliorée par l'utilisation d'une épaisseur qui ne dépasse pas les 1.5 fois la longueur des fils utilisés.

### 3.3.2.2 Dynamique de l'excitation : effet de la vitesse d'excitation

La réponse électrique des matériaux piézoélectriques dépend de la vitesse à laquelle ils sont sollicités. La dynamique de l'excitation mécanique joue donc un rôle déterminant et influe sur le niveau de potentiel généré. Ce phénomène a été démontré dans la partie 1.1.2.3 du premier chapitre en se basant sur les équations de la piézoélectricité. Nous étudions dans cette partie le comportement dynamique des capteurs piézoélectriques en évaluant les niveaux de signaux délivrés en fonction de la vitesse d'excitation notée  $v$ . Nous avons utilisé dans cette étude le capteur D4 ( $L = 160 \mu\text{m}$ ,  $r = h/L = 2$ ). Nous avons fait varier la vitesse  $v$  à laquelle les capteurs sont compressés entre 20 et 900  $\text{mm}/\text{min}$ . La force quant à elle était fixée à  $1 \text{ N}/\text{cm}^2$ . Les signaux électriques délivrés par le capteur sont visualisés et enregistrés depuis l'oscilloscope. Nous montrons sur la Figure 97 les profils des signaux piézoélectriques mesurés pour  $v = 20, 50, 100$  et  $300 \text{ mm}/\text{min}$ .

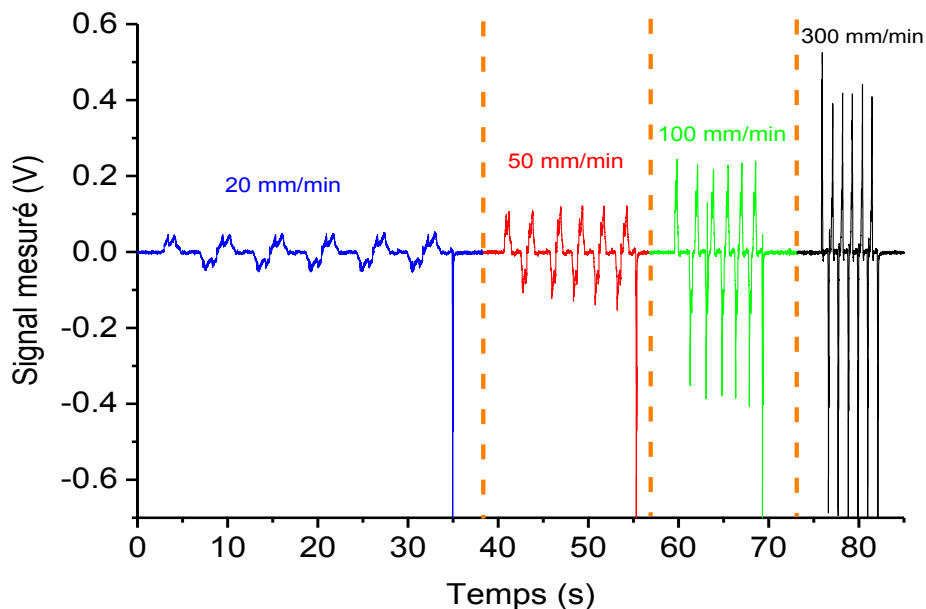


Figure 97. Profils des tensions mesurées en sortie du capteur D4 ( $L = 160 \mu\text{m}$ ,  $r = 2$ ) pour plusieurs valeurs de vitesse d'excitation  $v = 20, 50, 100$  et  $300 \text{ mm}/\text{min}$ .

La tension de pic délivrée augmente avec la vitesse de déformation. Elle varie de 50 à 400  $\text{mV}$  pour des valeurs de  $v$  entre 20 et 300  $\text{mm}/\text{min}$ . Nous donnons sur la Figure 98 l'évolution de la tension mesurée

(moyenne sur 10 cycles) en fonction de la vitesse d'actionnement  $v$  pour des valeurs allant jusqu'à  $900 \text{ mm/min}$ , vitesse proche de la limite de fonctionnement du banc automatique. Le potentiel mesuré varie fortement entre 20 et 200 mm/min. Cette variation est lente pour des valeurs de  $v$  supérieures à  $300 \text{ mm/min}$ .

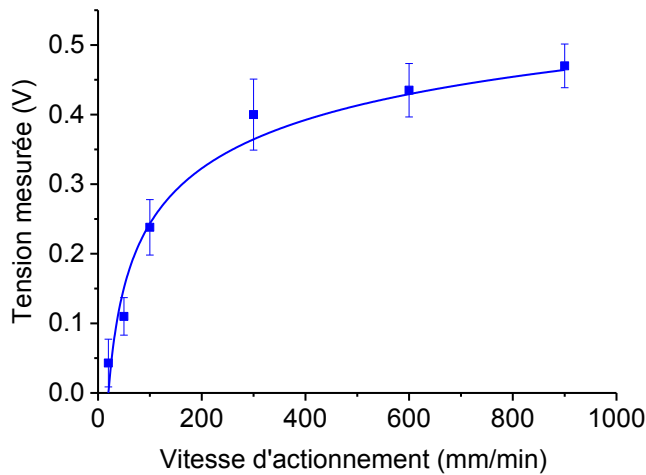


Figure 98. Evolution du potentiel piézoélectrique généré par le capteur D4 en fonction de la vitesse d'actionnement. Les points représentés sur la courbe correspondent aux valeurs moyennes des pics de potentiel mesurés pour chaque vitesse d'excitation sur 10 cycles.

La dépendance du niveau de tension de la vitesse de déformation s'explique également par des considérations relatives au temps de recombinaison des charges. En effet, le temps de recombinaison des charges créées par effet piézoélectrique dans le matériau est donné par  $\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma}$  où  $\epsilon_r$  et  $\sigma$  représentent respectivement la permittivité relative et la conductivité. Ainsi, si le temps d'excitation est très long par rapport au temps caractéristique de recombinaison ( $\tau_{exc} \gg \tau$ ), toute charge créée par effet piézoélectrique sera rapidement recombinée et nous verrons très peu de signal en sortie. Le niveau de potentiel piézoélectrique sera donc faible. En revanche, si le temps d'excitation est suffisamment court ( $\tau_{exc} \ll \tau$ ), nous aurons le temps d'observer le signal piézoélectrique avant la recombinaison des charges. A partir de cette analyse, nous constatons que les performances d'un matériau piézoélectrique ne sont pas définies uniquement par ses constantes piézoélectriques, qui déterminent l'amplitude de polarisation piézoélectrique, mais aussi par sa conductivité et sa permittivité relative qui vont définir « la durée de vie » du signal dans le temps. Pour un matériau piézoélectrique diélectrique, comme les céramiques piézoélectriques fabriquées à partir des pérovskites tels que le PZT, le temps de recombinaison des charges est très élevé à cause de sa forte permittivité relative ( $\epsilon_r = 1700$ ) [147] et sa faible conductivité ; ce qui justifie, en plus des coefficients piézoélectriques très élevés ( $d_{33} = 374 \text{ pm/V}$ ), l'efficacité de ces matériaux. Les matériaux piézoélectriques semiconducteurs sont souvent dopés. La concentration des porteurs libres  $n$ , définie par le niveau de dopage, intervient dans l'expression de la conductivité :  $\sigma = q \cdot \mu_e \cdot n$  avec  $n$  la concentration des porteurs libres,  $q$  la charge élémentaire et  $\mu_e$  la mobilité. Ainsi, la présence de dopage résiduel ou intentionnel de type  $n$  entraîne une augmentation de la conductivité et donc une diminution du temps caractéristique de recombinaison des charges ; ce qui nécessitera des excitations mécaniques relativement rapides pour l'utilisation de ce type de matériaux piézoélectriques. Ces phénomènes seront explicités autrement dans la suite du chapitre en se basant sur un modèle électrique équivalent décrivant le comportement électrique du matériau piézoélectrique.

### 3.3.2.3 Fiabilité des capteurs : cyclage et endurance

L'endurance des capteurs a été étudiée pour évaluer la stabilité des signaux dans le temps. Un capteur réalisé avec des fils de  $110\ \mu\text{m}$  de longueur (6000 s de croissance) et un rapport  $r = h/L = 1.2$  est utilisé dans cette étude. Le dispositif a été soumis à un test cyclique de 1000, 2000 et 3000 cycles de compression/relâchement sous une contrainte mécanique de  $1\ \text{N}/\text{cm}^2$  appliquée avec une vitesse d'actionnement fixée à  $900\ \text{mm}/\text{min}$ . L'évolution du signal mesuré dans le temps est donnée sur la Figure 99 pour un test de 1000 cycles.

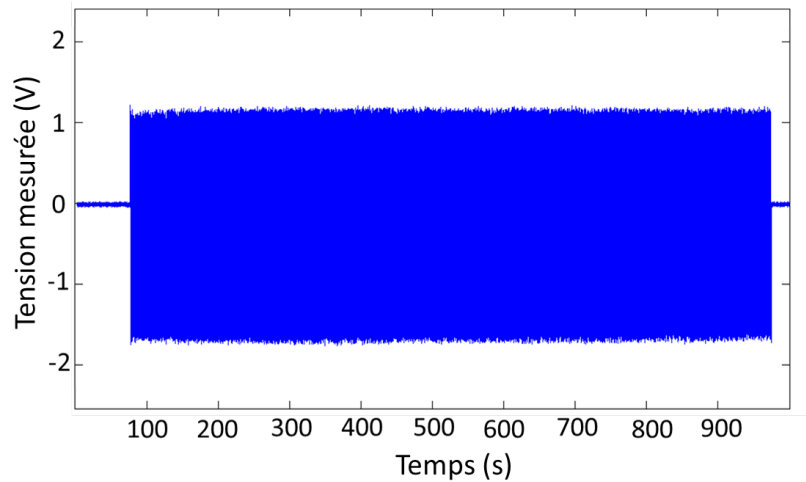


Figure 99. Signal piézoélectrique mesuré pendant 1000 cycles de compression. Une échelle temporelle de 500 s/div a été choisie afin de pouvoir visualiser la totalité des 1000 cycles sur l'écran de l'oscilloscope.

Le signal obtenu est stable tout au long du test et une valeur de pic moyenne de  $1.15\ \text{V}$  est mesurée sur les 1000 cycles de compression. Pour réaliser un test plus long, nous avons effectué trois mesures de 1000 cycles d'affilée, soit 3000 cycles au total. Les séries de mesures sont séparées par un temps très courts ayant servi à relancer le cyclage étant donné que le banc de test est limité à 1000 cycles consécutifs.

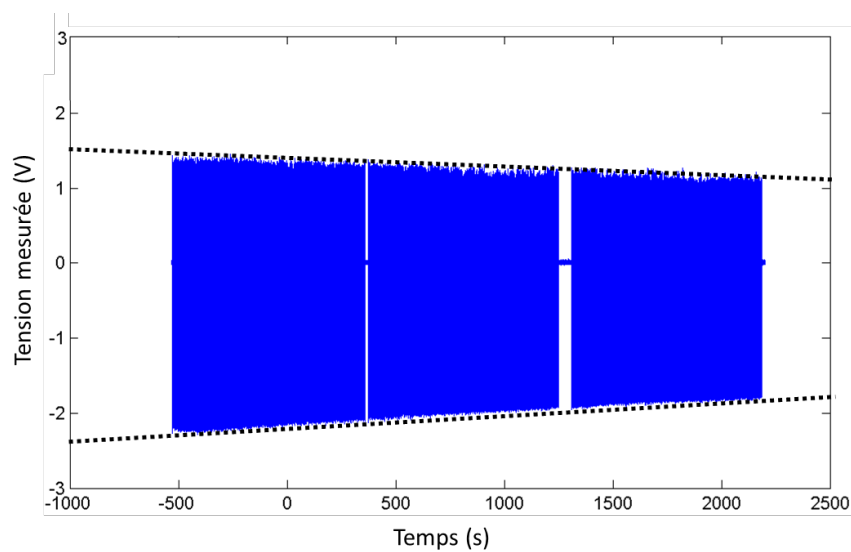


Figure 100. Signal piézoélectrique mesuré pendant 3000 cycles de compression ( $3 \times 1000$ ) sur une base de temps de 500 s/div définie sur l'oscilloscope afin de pouvoir visualiser la totalité des cycles.

La tension mesurée n'est plus constante au bout de 3000 cycles de compression. Le signal est réduit de 8 % au bout de 2000 cycles et de 15 % au bout de 3000 cycles par rapport à la valeur initiale mesurée. On remarque que cette atténuation était également présente pour les 1000 premiers cycles, bien que d'amplitude faible. Cette dégradation est probablement engendrée par la fatigue mécanique de la couche de PDMS à cause de sa nature polymérique. Les compressions consécutives causent probablement une déformation permanente au bout d'un certain nombre de cycles, ce qui fait que la couche molle ne revient plus à son état mécanique initial. Par conséquent, les fils ne sont plus sollicités de la même manière. Le comportement mécanique de cette couche peut être décrit par le modèle solide linéaire standard (SLS : standard linear solid) décrivant le comportement mécanique des polymères.

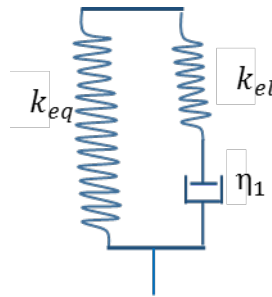


Figure 101. Schéma du modèle solide linéaire standard (SLS) décrivant le comportement mécanique d'un polymère.

Le ressort de constante  $k_{el}$  représente la composante élastique de la réponse mécanique qui décrit la déformation instantanée (et rétroactive) du matériau quand une compression lui est appliquée. L'amortisseur de constante  $\eta_1$  représente la conformabilité du matériau et tient compte de la variation de vitesse de déformation dans le matériau induite par la contrainte mécanique. Le ressort de constante  $k_{el}$  placé en parallèle de la première branche décrit la rigidité résiduelle restante dans le matériau à l'équilibre quand la branche ( $k_{el}, \eta_1$ ) est entièrement relaxée. Il représente une sorte de déformation interne permanente au sein du matériau. L'accumulation de cette rigidité au fil des déformations lors du cyclage finit par modifier la nature mécanique de la couche de polymère et peut justifier la fatigue mécanique qui induit une dégradation du potentiel électrique. Par ailleurs, le niveau de signal mesuré lors de 1000 premiers cycles ( $\cong 1.3 V$ ) est légèrement supérieur à celui du premier test ( $\cong 1.15 V$ ). Cette différence se justifie par la variabilité que nous avons au sein d'un même dispositif et qui est due à l'inhomogénéité des longueurs des fils et leur densité à la surface du substrat induite par la croissance auto-organisée.

### 3.3.2.4 Utilisation en tant que récupérateur d'énergie : génération d'énergie

Dans la littérature, beaucoup de dispositifs à base de fils sont utilisés en tant que récupérateurs d'énergie bien que les niveaux de courant délivrés demeurent faibles avec des valeurs de l'ordre de 10 nA. Dans ce cas de figure, ces dispositifs sont désignés par l'appellation « nanogénérateurs ». Nous avons étudié les rendements énergétiques de nos capteurs pour évaluer la possibilité de les utiliser en tant que récupérateurs d'énergie. L'énergie fournie par le dispositif a été mesurée en fonction de la charge résistive branchée entre ses bornes. Cette énergie est calculée à partir de la tension mesurée entre les bornes de la résistance par la formule suivante :  $E_R = V_p^2/R$  où  $R$  est la valeur de la résistance et  $V_p$  la tension de pic. Cette étude a été réalisée à une vitesse d'excitation de  $900 \text{ mm/min}$  pour des forces fixées à  $1 \text{ N/cm}^2$  et  $0.6 \text{ N/cm}^2$ . Nous montrons sur la figure suivante l'évolution de l'énergie  $E_R$  en fonction de la résistance donnée en  $\text{k}\Omega$  pour les deux valeurs de force.

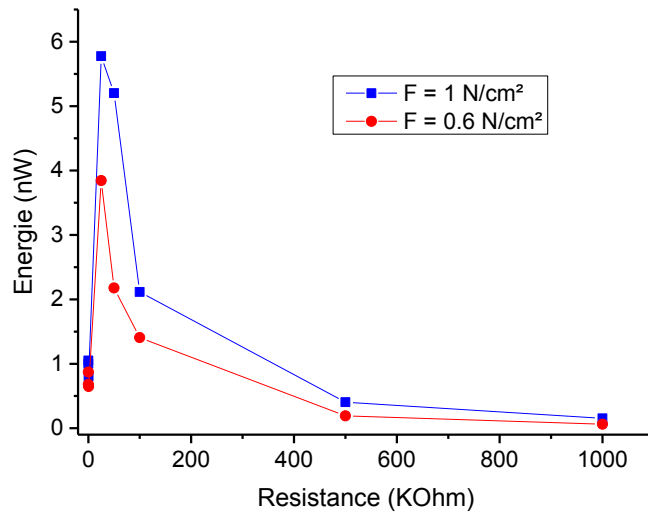


Figure 102. Evolution de l'énergie générée entre les bornes d'une charge résistive, branchée entre les bornes du capteur, en fonction de la valeur de celle-ci pour deux valeurs de force de compression.

Dans les deux cas, l'énergie fournie varie en fonction de la résistance avec une valeur pic maximale aux alentours de 100 k $\Omega$ , suivie d'une diminution pour des valeurs supérieures. Cette valeur optimale correspond à la résistance pour laquelle une adaptation d'impédance a lieu entre le dispositif et la charge résistive. La littérature rapporte que des tendances similaires ont été observées pour des dispositifs à base de nanofils de ZnO ou de BaTiO<sub>3</sub> [148], [149]. Néanmoins, les valeurs de résistances pour lesquelles on obtient un pic diffèrent étant donné qu'elles dépendent de l'architecture du dispositif, du mode de fonctionnement, des dimensions et de la nature des matériaux utilisés. Cette valeur de résistance est estimée en fonction de la capacité du capteur  $C$  et de la fréquence de fonctionnement  $\omega$  d'après l'expression suivante:  $R_{opt} = 1/\omega C$ . Nous avons réalisé des tests similaires avec deux vitesses d'actionnement différentes pour évaluer la dépendance vis-à-vis de  $\omega$ . Nous montrons sur la figure suivante les profils d'énergie fournie pour  $v = 300$  et  $900 \text{ mm/min}$ .

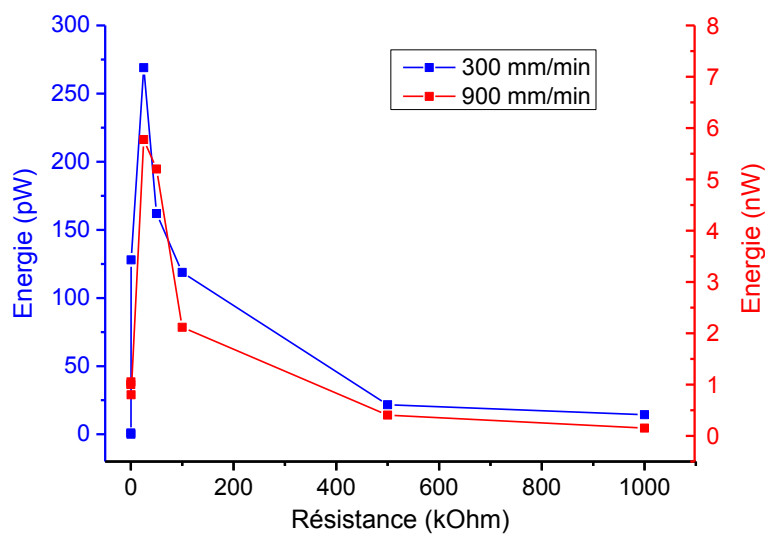


Figure 103. Evolution de l'énergie générée entre les bornes d'une charge résistive, branchée entre les bornes du capteur, en fonction de la valeur de celle-ci pour deux vitesses de déformation différentes.

Nous retrouvons un profil d'énergie similaire dans les deux cas avec un très léger décalage en abscisse du pic. Par ailleurs, les valeurs d'énergie fournies à  $300 \text{ mm/min}$  sont plus faibles à cause de la réduction des niveaux de potentiel engendrée par la diminution de la vitesse d'actionnement mécanique. Du point de vue applicatif, les valeurs d'énergie produites par de tels capteurs sont très basses et ne permettent pas d'alimenter un système électronique complexe constitué de circuits de gestion à base de transistors commutateurs pouvant fonctionner de manière autonome en se basant sur les seuls signaux générés. Comme attendu, nos dispositifs sont mieux adaptés à des applications capteurs.

### 3.3.2.5 Conclusions

Nous avons étudié dans cette partie les règles de dimensionnement des capteurs piézoélectriques à travers la caractérisation électrique de plusieurs dispositifs possédant des géométries différentes. Nous avons démontré expérimentalement que l'augmentation de la longueur des fils incorporés dans les capteurs verticaux est susceptible d'augmenter significativement les niveaux de tension récupérés et d'améliorer leur sensibilité. En outre, nous avons aussi montré que l'épaisseur du PDMS tend à influencer le rendement de conversion électromécanique pour des considérations mécaniques et électrostatiques. Cette épaisseur doit être définie en fonction de la longueur des fils  $L$  qui sont intégrés au dispositif selon un rapport  $r = h/L$  ne dépassant 1.5 ( $h < 1.5 \times L$ ) pour ne pas augmenter l'amortissement, et ne pas atténuer les signaux piézoélectriques à cause de la nature diélectrique du PDMS. De plus, l'étude du potentiel en fonction de la vitesse de déformation a révélé l'influence de la dynamique de l'excitation sur l'amplitude de la réponse piézoélectrique. L'augmentation de la vitesse d'actionnement engendre des niveaux de potentiel plus élevés. Par ailleurs, le test de nos capteurs en cyclage a démontré une très bonne stabilité du signal dans le temps. Ce dernier demeure stable au bout de 1000 cycles de compression/relâchement et se dégrade de 15 % au bout de 3000 cycles consécutifs, vraisemblablement à cause de la fatigue mécanique du polymère. D'autre part, nous avons confirmé que l'utilisation de ces dispositifs en tant que récupérateurs d'énergie demeure difficile compte tenu des faibles niveaux d'énergie fournis ( $< 10 \text{ nW}$ ), qui ne seraient pas suffisants pour alimenter un circuit autonome à base de transistors. Néanmoins, il est possible de réaliser une recharge de capacité de  $10 \text{ nF}$  voire  $100 \text{ nF}$  dans le but de stocker le peu d'énergie que ces dispositifs fournissent.

En conclusion, cette étude expérimentale a permis de confronter les mesures aux résultats théoriques afin de valider les calculs par éléments finis ainsi que les règles de design qui en avaient été déduites. Elle nous a aussi permis de démontrer expérimentalement la possibilité d'améliorer les rendements de nos dispositifs en s'appuyant sur le procédé de fabrication et ce dès l'étape de la croissance en jouant sur la morphologie des fils : fait qui a rarement été abordé dans la littérature. Il faut aussi souligner que le procédé de croissance par MOVPE est un point fort étant donné que cette méthode offre une marge de manœuvre considérable permettant de contrôler dans de grandes gammes la longueur, l'épaisseur et la densité des fils ; ce qui demeure difficile avec l'utilisation d'autres méthodes comme la croissance hydrothermale ou électrochimique.

## 3.4 Modèle électrique équivalent

### 3.4.1 Schéma électrique de base d'un matériau piézoélectrique

D'un point de vue électrique, un matériau piézoélectrique peut être comparé à un générateur de tension. Étant donné qu'il possède une impédance intrinsèque, le potentiel généré par effet piézoélectrique est

d'abord affecté par cette impédance interne. Ainsi, le matériau piézoélectrique est assimilable à une source de tension  $V_{pz}$  en série avec un circuit  $RC$  parallèle. La résistance  $R_{pz}$  représente les fuites internes dans le matériau tandis que la capacité  $C_{pz}$  schématise son comportement capacitif lors du rééquilibrage des charges qui s'apparente à une décharge électrique. La tension  $V_{pz}$  correspond au potentiel piézoélectrique créé par le matériau pendant un temps très court suivant la déformation mécanique. Pour des fils de GaN de polarité N (azote) par exemple, une compression engendrera un potentiel positif qui va durer pendant une durée très courte  $t_c$ . Une fois la contrainte relâchée, nous verrons apparaître une tension négative pendant une durée courte  $t_r$ . Ainsi, la tension  $V_{pz}$  présentera, pour un cycle de compression-relâchement, des pulses de signes opposés et d'amplitudes différentes sachant que la relaxation mécanique du matériau sous l'effet de la force de rappel dépend de ses propriétés mécaniques. Nous avons simulé la réponse électrique de ce circuit sous le logiciel LTSpice afin de visualiser la forme des signaux obtenus à la sortie du modèle (Figure 104).

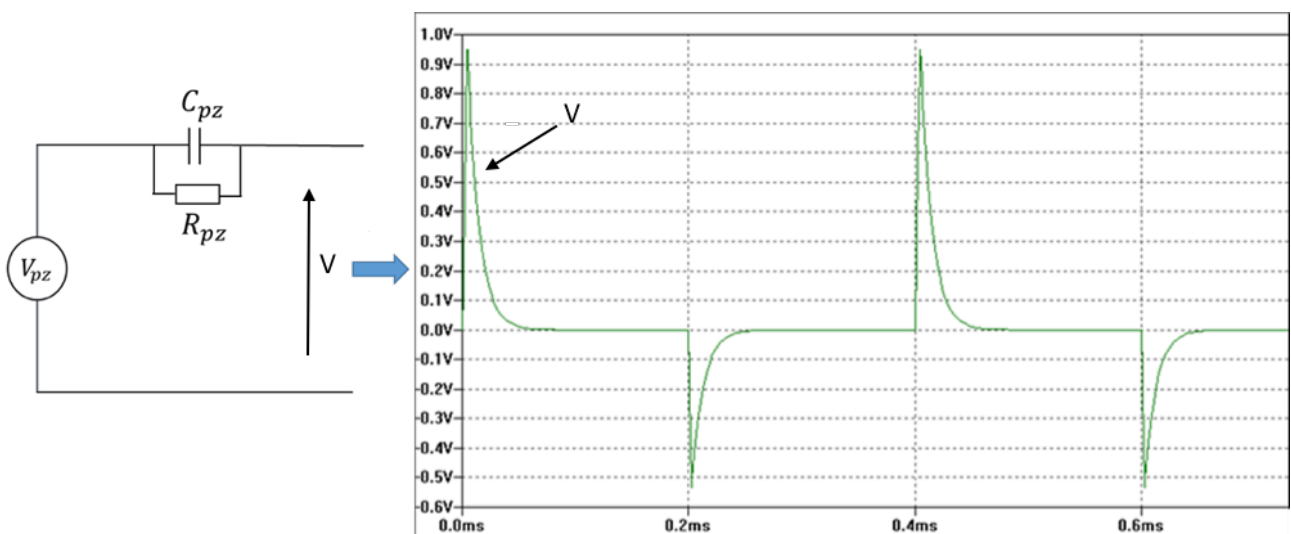


Figure 104. Schéma électrique équivalent décrivant le comportement d'un matériau piézoélectrique et les signaux électriques obtenus par simulation électrique de ce même circuit sous LTSPICE, reproduisant la réponse piézoélectrique. La simulation a été réalisée en circuit ouvert.

Ces signaux sont similaires aux signaux électriques délivrés par les matériaux piézoélectriques. Une simulation montrant la forme du signal  $V_{pz}$  est donnée sur l'annexe 5. Le phénomène de création des charges dans ces matériaux peut être décrit grâce à ce modèle. Pour ce faire, nous schématisons sur la figure suivante, le profil de potentiel électrique à la sortie du circuit  $RC$  (en rouge), superposé avec  $V_{pz}$  (en vert) pour établir l'analogie avec la réponse piézoélectrique. Il s'agit d'un dessin illustratif et élargi pour clarifier le processus de génération du signal piézoélectrique qui se déroule en 5 temps en analogie avec le modèle électrique :



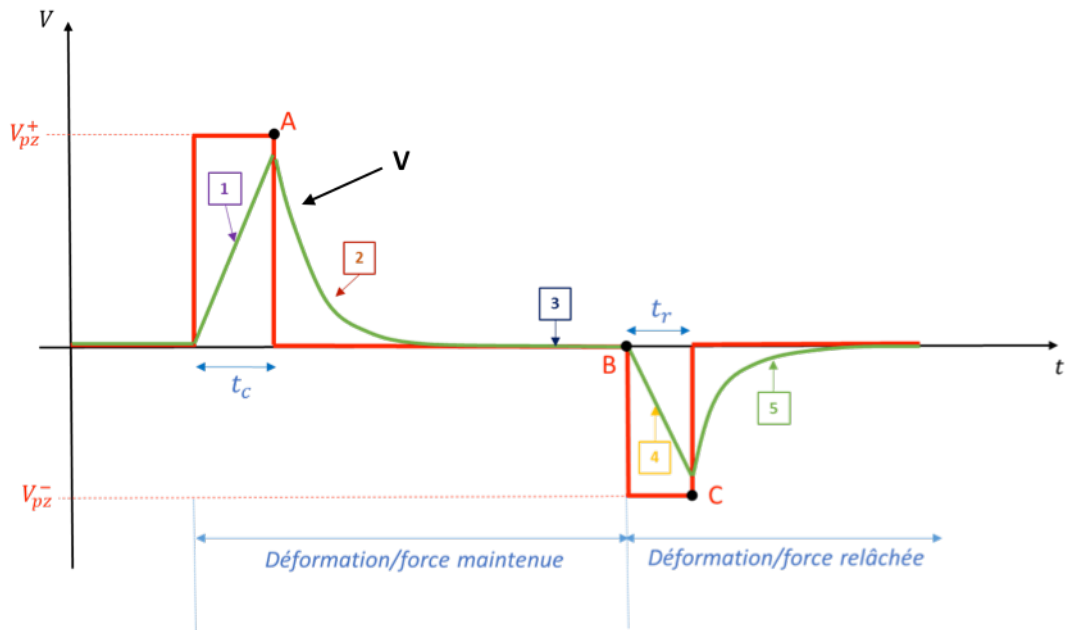


Figure 105. Schéma agrandi du processus de génération de la tension piézoélectrique en analogie avec le modèle électrique.

**1-** L'étape 1 correspond à la phase de sollicitation mécanique. Par l'application d'une force, un potentiel d'amplitude  $V_{pz}^+$  est créé pendant une durée très courte  $t_c$  qui représente le temps de création des charges piézoélectriques (équivalent physique). Une excitation plus rapide ( $t_c$  court) correspondra électriquement à une augmentation de l'amplitude  $V_{pz}^+$  pour les raisons que nous avons explicitées dans la partie 3.3.1.4 traitant les effets de la dynamique de l'excitation sur le potentiel mesuré. Pendant la durée  $t_c$ , la capacité  $C_{pz}$  commence à se charger. Le niveau de recharge qu'elle atteindra au bout de  $t_c$  dépendra du temps de réponse  $\tau_{R_{pz}C_{pz}}$  du circuit  $RC$ . Plus le temps de réponse  $\tau_{R_{pz}C_{pz}}$  est court, plus la tension atteinte entre les bornes de la capacité sera grande pour un temps  $t_c$  identique. Physiquement, un temps de réponse court correspond à une faible permittivité relative, qui définit  $C_{pz}$ , et une grande conductivité électrique qui détermine  $R_{pz}$ . Cette analogie électrique illustre l'influence de l'impédance interne du matériau qui dépend de ces deux paramètres.

Au niveau du point A, qui marque la fin de la création des charges induites par déformation mécanique, le système atteint un état intermédiaire mécaniquement stable sous l'effet d'une force externe maintenue.

**2-** Cette zone correspond à la phase de décharge électrique pendant laquelle le matériau cherche à s'équilibrer électriquement dans la position mécanique stable intermédiaire correspondant à l'état déformé. Du point de vue électrique, le circuit  $RC$  n'est plus soumis au potentiel  $V_{pz}^+$  à partir du point A. La capacité  $C_{pz}$  commence à se décharger jusqu'à atteindre une tension nulle correspondant à l'état d'équilibre électrostatique du matériau.

**3-** Pendant cette phase, la déformation est maintenue, l'état électriquement stable est atteint et le matériau est toujours à l'état déformé, mais plus aucune charge piézoélectrique n'est présente : il s'agit d'un état d'équilibre électrique intermédiaire. Le point B correspond au moment où la contrainte mécanique est relâchée. Le matériau entre dans une phase de relaxation mécanique.

**4-** Cette relaxation s'effectue sous l'effet de la force de rappel mécanique visant à libérer l'énergie mécanique emmagasinée dans le matériau dans l'état déformé. Ainsi, cette phase pourrait être

assimilée à une déformation dans le sens opposé engendrant un potentiel  $V_{pz}^-$  de signe négatif pendant une durée  $t_r$  correspondant au temps de création de « charges négatives » puisque le matériau se déforme à partir d'un état électrostatiquement stable (zone 3). Le processus de relaxation dépend essentiellement des propriétés mécaniques du matériau. En effet, il est possible que les microfils mettent beaucoup moins de temps à revenir à leur état mécanique initial (avant déformation) par rapport au temps mis pour les déformer et qui est dicté par la vitesse d'application de la force par l'opérateur externe. La relaxation dépendra de la force de rappel de l'environnement. Ainsi,  $t_r$  est généralement plus court que  $t_c$ .

5- Au point C, le matériau est complètement relaxé et la déformation induite par l'opérateur externe est entièrement relâchée. Une nouvelle position d'équilibre mécanique est atteinte dans laquelle le matériau cherchera à rééquilibrer les charges « négatives » créées pendant la phase (4) pour atteindre l'équilibre électrostatique. Dans certains cas de figure, le relâchement de la contrainte engendre des oscillations qui précèdent le retour à l'équilibre mécanique. C'est le cas pour les nanomatériaux de type nanofils déformés en flexion par une pointe micrométrique par exemple. Ces oscillations vont induire des signaux parasites de faibles amplitudes [150].

### 3.4.2 Schéma électrique élémentaire d'un capteur capacitif à base de matériau piézoélectrique

Dans un capteur capacitif à base de matériau piézoélectrique, les signaux piézoélectriques sont générés au sein d'une structure capacitive possédant une impédance interne. Les signaux électriques mesurés correspondent donc au signal piézoélectrique appliqué à cette impédance interne  $Z_i$  représentée par une capacité  $C_i$  et une résistance  $R_i$  en parallèle. Ainsi, le schéma électrique équivalent du capteur complet est donné ci-dessous.

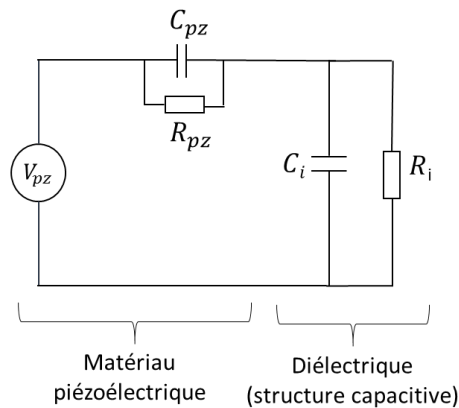


Figure 106. Modèle électrique équivalent du capteur capacitif complet.

#### 3.4.2.1 Etude dynamique : dépendance en fréquence

##### 3.4.2.1.1 L'analyseur d'impédance

L'analyseur d'impédance est un appareil de mesure qui permet d'établir le profil d'impédance d'un composant électronique en fonction de la fréquence. Le mode de fonctionnement consiste à appliquer une tension entre les bornes d'un composant électronique et d'en mesurer le courant. Cet appareil est capable de

balayer une large gamme de fréquences pouvant aller jusqu'à 120 MHz pour les plus sophistiqués. Cet outil est souvent utilisé en électronique pour étudier le comportement dynamique des matériaux piézoélectriques, des récupérateurs d'énergie vibrationnelle ou autres. En s'appuyant sur ce type de mesure, on peut également établir des modèles électriques équivalents d'un composant afin de décrire de manière simpliste son comportement électrique et le schématiser par un circuit électronique. L'analyseur d'impédance permet aussi de mesurer le profil de plusieurs éléments d'impédance comme la capacité, la résistance, l'inductance, la conductance, la réactance, etc...

Dans le cadre de ces travaux de thèse, cet outil a été utilisé pour étudier le profil de capacité du capteur piézoélectrique à structure capacitive. L'appareil utilisé est le modèle 6510B de la série 6500B du constructeur Wayne Kerr Electronics®, opérant dans une plage de fréquence entre 20 Hz et 10 MHz. Cet analyseur fournit des mesures avec une précision de l'ordre de 0.05 %.

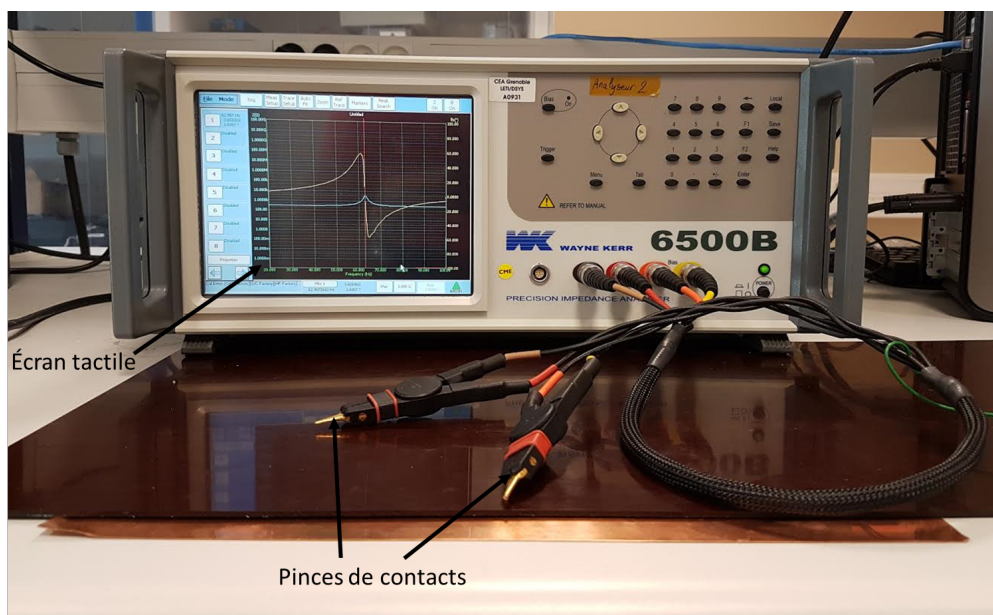


Figure 107. Image de l'analyseur d'impédance utilisé dans cette étude.

Avant de procéder à la mesure, des étalonnages en circuit ouvert et en circuit fermé sont réalisés dans le but de définir les limites d'impédance ( $0$  et  $\infty$ ). Dans le premier, les pincettes de contacts sont mises à l'air tandis que dans le deuxième elles sont en contact. Ces deux mesures correspondent à des mesures d'impédances infinie et nulle respectivement.

### 3.4.2.1.2 Profil de la capacité interne

Les profils de capacité ont été mesurés pour trois capteurs d'épaisseurs totales différentes pour des gammes de fréquences  $f$  entre 20 Hz et 10 MHz. Nous montrons sur les figures suivantes, l'évolution de  $C_i$  en fonction de  $f$ .

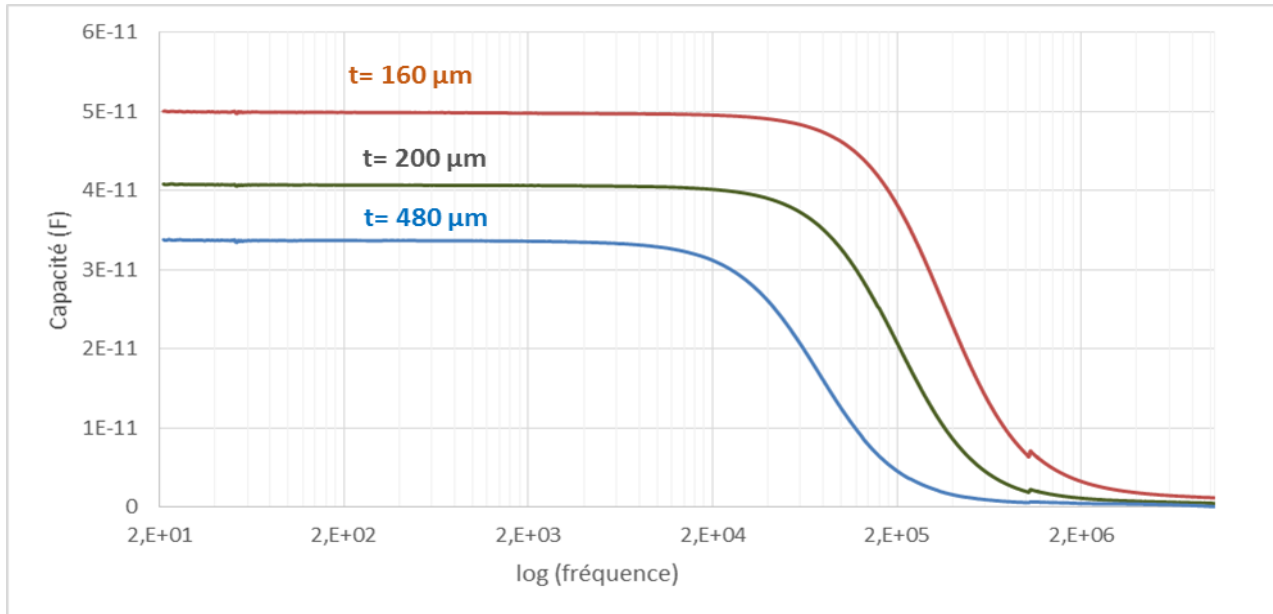


Figure 108. Profil de la capacité interne en fonction de la fréquence pour des dispositifs ayant des épaisseurs différentes :  $t$  correspond à l'épaisseur totale du capteur. Il s'agit ici de la capacité totale équivalente du capteur.

La valeur de capacité demeure constante pour des fréquences inférieures à 20 kHz et chute au-delà de cette valeur. Cette tendance se confirme pour les trois capteurs testés. Cette diminution se justifie par le fait qu'à partir de 20 kHz, le signal envoyé par l'analyseur d'impédance devient très rapide par rapport au temps de réponse nécessaire pour la recharge de la capacité dominée par le diélectrique (PDMS). Par conséquent, cette dernière n'atteint pas la recharge complète d'où la diminution des valeurs mesurées. Du point de vue applicatif, la dégradation de la capacité à haute fréquence (dégradation diélectrique) sera accompagnée d'une diminution du potentiel électrique mesuré. Par conséquent, il serait plus intéressant d'utiliser les capteurs en basse fréquence, en dessous du kHz.

En ce qui concerne la résistance, l'évaluation de sa variation en fonction de la fréquence ne donne pas de valeurs exactes. En effet, à haute fréquence, le signal appliqué entre les bornes du PDMS est très rapide par rapport au temps de recombinaison des charges créées à cause la polarisation du diélectrique sous l'effet du potentiel appliqué. Ainsi, au cours de la mesure, les charges non recombinaison s'accumulent dans le diélectrique et vont à leur tour participer à la conduction ; ce qui entraîne une augmentation du courant de fuite et donc une dégradation considérable de la résistance. Cette mesure n'a donc pas été réalisée.

### 3.4.3 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie la possibilité de modéliser la réponse piézoélectrique d'un matériau à partir d'un circuit élémentaire  $RC$ . Les signaux piézoélectriques sont assimilables à des cycles de charge et de décharge d'un condensateur selon une dynamique dictée par les valeurs de la capacité et de la résistance. Cette même modélisation a été étendue au capteur capacitif pour proposer un schéma électrique équivalent qui décrit le comportement global du capteur et qui tient compte de la structure capacitive. L'étude fréquentielle de la capacité interne du dispositif a démontré la dégradation de celle-ci à haute fréquence ( $> 2 \text{ kHz}$ ). Par ailleurs, il reste encore à établir un lien entre les valeurs  $R_{pz}$  et  $C_{pz}$ , du modèle électrique, et les propriétés physiques du matériau afin d'avoir des données réalistes qui permettent de mieux calibrer le modèle. En outre, pour pouvoir étudier le comportement dynamique, la dépendance du niveau

de tension piézoélectrique  $V_{pz}$  devrait pouvoir être évaluée en fonction de la vitesse de déformation à l'échelle du matériau, à partir de calculs *ab-initio* par exemple qui modéliseraient les phénomènes de création des charges piézoélectriques et ceux liés à la recombinaison. Ces études pourraient permettre de mieux cerner le fonctionnement et pourront guider d'éventuels ajustements du modèle électrique.

### 3.5 Résumé et conclusions générales sur la réalisation et les mécanismes physiques de capteurs à fils verticaux

Nous avons rapporté à travers ce chapitre la possibilité de fabriquer des capteurs piézoélectriques souples à base de fils de GaN intégrés verticalement dans une structure capacitive. Cette architecture a permis de s'affranchir du problème lié au manque de contrôle de l'orientation relative des fils, posé par les techniques d'assemblages par voie chimique utilisés pour la fabrication des dispositifs à fils horizontaux. Ainsi, la polarité issue de la croissance est conservée grâce à un procédé d'assemblage simple et facilement reproductible qui consiste à peler les fils à partir d'un substrat donneur. Nous avons montré par des simulations par éléments finis que le potentiel provient de la sollicitation verticale de l'axe cristallographique  $\bar{c}$  de la structure Wurtzite dans les deux modes d'opération, à savoir la compression et la flexion. La forme conique des fils, quant à elle, n'intervient pas dans le mécanisme de génération de potentiel pour cette géométrie (contrairement à configuration horizontale). Outre le très bon contrôle de l'orientation relative des fils vis-à-vis de la polarité qu'offre cette architecture, le procédé de fabrication proposé permet d'ajuster les performances des capteurs en jouant sur les longueurs des fils et la dimension de la couche diélectrique. Les simulations en éléments finis réalisées dans ce contexte ont permis d'élucider l'influence de ces paramètres sur les niveaux de potentiel électrique généré. En effet, nous avons montré que l'utilisation des fils longs entraînait l'augmentation du potentiel et améliorerait la sensibilité des capteurs. La couche diélectrique doit être dimensionnée en fonction de la longueur des fils utilisés et la recommandation veut que l'épaisseur de celle-ci ne dépasse pas les 1.5 fois leur longueur moyenne pour optimiser l'efficacité de conversion électromécanique et réduire les pertes diélectriques. Ces règles de dimensionnements déduites des simulations sont en adéquation avec les mesures électriques expérimentales qui démontrent des niveaux de signaux allant jusqu'à 2 V en excitation manuelle. En effet, la comparaison des réponses électriques en compression de plusieurs capteurs réels nous a permis d'appuyer les simulations et de valider les conclusions qui en sont issues. Les tests de fiabilité et d'endurance montrent une bonne stabilité du signal électrique à travers les premiers 1000 cycles de compression/relâchement et une dégradation s'élevant à 15 % au bout de 3000 cycles consécutifs. Malgré ces très bonnes performances, ces dispositifs demeurent difficilement utilisables en tant que récupérateurs d'énergie compte tenu des faibles niveaux d'énergie délivrés mais sont très prometteurs pour l'utilisation en tant que capteurs d'autant plus que très peu de travaux sur l'utilisation des microfils de GaN de ces dimensions ( $> 10 \mu m$ ) en structure capacitive sont rapportés dans la littérature. Ajoutons à cela les avantages que présente le procédé de fabrication proposé en termes de facilité de réalisation, de reproductibilité, de coût et de passage à l'échelle industrielle. Toutes les étapes élémentaires sont maîtrisées ce qui induit très peu d'aléas et de variabilité. La rapidité de ce procédé est un avantage aussi. A titre d'exemple, en une journée et avec un équipement de laboratoire, nous sommes à même de réaliser les croissances nécessaires ainsi que l'assemblage pour fabriquer jusqu'à 12 capteurs de  $5 cm^2$ . En outre, nous possédons encore une marge d'amélioration considérable avec la possibilité de recourir à la croissance localisée qui permet de mieux contrôler la densité des fils (et donc de l'augmenter éventuellement) et de réduire l'inhomogénéité des longueurs à la surface du substrat. Cela est

susceptible d'améliorer les rendements et les niveaux de potentiels comme nous l'avons démontré à partir des simulations.

# Chapitre 4 Le dopage dans les fils piézoélectriques

## 4.1 Introduction et état de l'art

Les fils piézoélectriques à base de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les capteurs et les récupérateurs d'énergies sont souvent dopés d'une façon intentionnelle ou pas de par les procédés de croissance qui permettent de les réaliser [73], [151], [74]. Les fils de GaN crûs par MOVPE peuvent être par exemple très fortement dopés au silicium (dopage n). Dans nos conditions expérimentales, ce dopage provient du silane injecté *in-situ* pendant la phase de croissance verticale qui permet d'obtenir des structures unidimensionnelles (section 1.3.3.1.2 du chapitre 1). La concentration des donneurs est évaluée à plusieurs  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui représente un niveau de dopage très élevé et donc un semi-conducteur fortement dégénéré.

Toutefois, l'existence de porteurs libres dans un matériau piézoélectrique influence forcément son comportement piézoélectrique. En effet, la présence des charges libres et des donneurs ionisés modifiera localement la distribution du piézopotential dans le fil et par conséquent le niveau de signal récolté. D'autre part, le champ électrique créé au sein du matériau sous l'effet de la contrainte mécanique, entraînera le mouvement des charges libres introduit par le dopage et donc le changement de leur distribution initiale. Il existe donc une corrélation entre les phénomènes de transport (au sens du remplissage de bandes) et la piézoélectricité qui se déroulent simultanément au sein de la structure dès lors que l'effet piézoélectrique est activé par une contrainte mécanique.

Cette problématique a été peu abordée dans la littérature. Une étude a été réalisée par Y. Gao *et al.* [152] dans laquelle les variations du profil de potentiel sont explorées en fonction du dopage pour des fils de ZnO soumis à une contrainte en flexion. Ces structures sont représentées par un cylindre de  $600 \text{ nm}$  de longueur et de  $50 \text{ nm}$  de diamètre. La force latérale appliquée est de l'ordre de  $80 \text{ nN}$ .

En l'absence de dopage, le potentiel piézoélectrique présente une symétrie par rapport à l'axe principal du fil comme le montre la figure ci-contre. Les régions de potentiel positif ( $+0.4 \text{ V}$ ) et négatif ( $-0.4 \text{ V}$ ) correspondent aux côtés en traction et en compression respectivement.

Les résultats de cette étude montrent que l'introduction des porteurs libres entraîne une diminution considérable du niveau de potentiel du côté positif du fil. La valeur de ce dernier passe de  $0.4 \text{ V}$  à  $0.3 \text{ V}$  pour une concentration de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  comme l'on peut voir sur la cartographie de potentiel présenté sur la Figure 110 (a) et (b) en comparaison avec les figures (c) et (d) qui représentent le cas où l'effet semi-conducteur n'est pas pris en compte. En revanche, le niveau de potentiel du côté négatif ne varie quasiment pas. En effet, l'écrantage du potentiel positif est engendré par le mouvement et l'accumulation des porteurs libres dans la zone de compression sous l'effet du champ piézoélectrique interne.

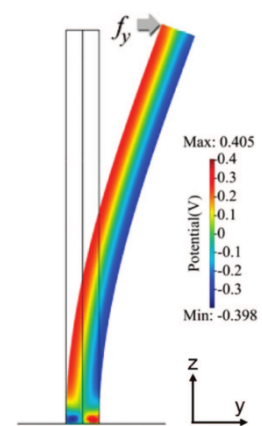


Figure 109. Cartographie du potentiel dans un nanofil ZnO soumis à une flexion le long de l'axe y [155].

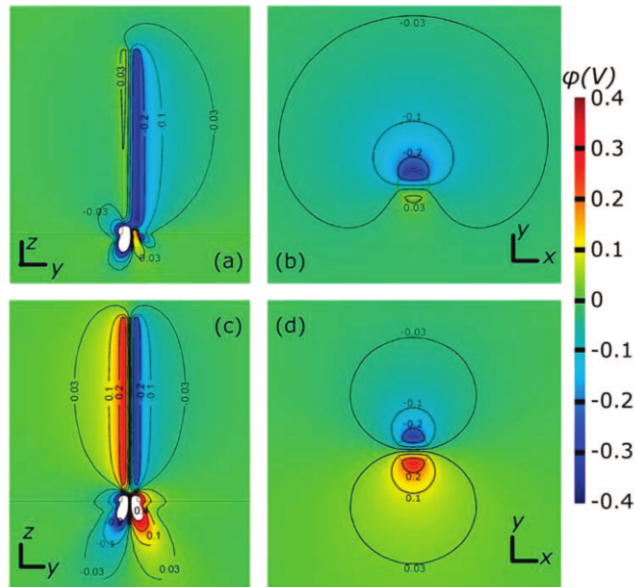


Figure 110. (a et b) Distribution du potentiel électrique ( $\phi$ ) dans un nanofil de ZnO de longueur  $L = 600$  nm et de diamètre  $a = 50$  nm, soumis à une contrainte en flexion de 80 nN appliquée au sommet du fil en présence de dopants de concentration  $10^{17}$  cm $^{-3}$ . (c et d) Cartographie en absence de dopants [152].

Les courbes suivantes montrent les variations des profils de potentiel (a), du paramètre  $\eta = (E_f - E_c)/k_B T$  (b), la concentration des charges libres (c) et des donneurs ionisés (d) en fonction de la concentration des dopants. Les graphes sont tracés le long du diamètre du fil à une hauteur  $z = 400$  nm (c'est-à-dire au 2/3 de la hauteur du fil).

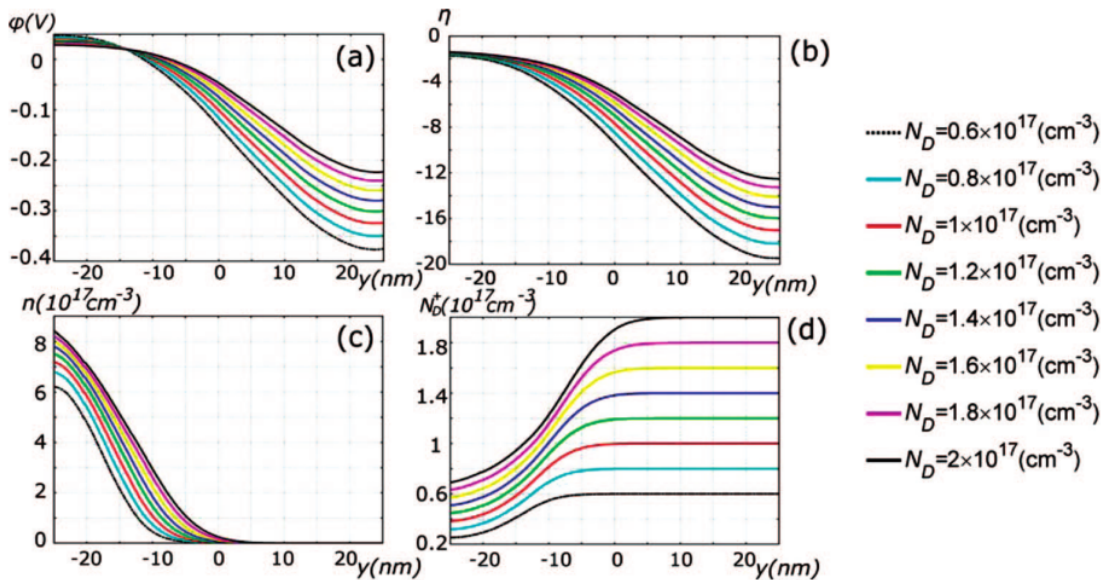


Figure 111. (a) Profil du potentiel  $\phi$ . (b) Profil de la variable  $\eta$  (définie comme  $(E_f - E_c)/k_B T$ ). (c) Profil de la distribution des charges mobiles  $n$ . (d) Distribution des dopants ionisés le long du diamètre. Les courbes sont tracées à la hauteur  $z = 400$  nm pour un nanofil de ZnO de longueur  $L = 600$  nm et de diamètre  $a = 50$  nm soumis à une flexion latérale de 80 nN pour différentes valeurs de dopage de type n [152].

Les courbes (c) et (d) montrent la création d'une zone d'accumulation et de déplétion des charges négatives au niveau de la région de potentiel positif (à gauche) et négatif (à droite) respectivement. Les charges accumulées à gauche créent un potentiel  $\Delta V$  négatif qui vient s'ajouter au potentiel piézoélectrique et



le réduire. Dans cette région du fil, la concentration des dopants ionisés est relativement faible à cause de la forte concentration des porteurs libres. Dans la zone de déplétion, la concentration des donneurs ionisés est constante.

Dans cette étude, le potentiel est calculé au niveau de la hauteur  $z = 400 \text{ nm}$  uniquement. En effet, l'auteur suppose que le potentiel piézoélectrique est constant le long des faces latérales. Par conséquent, les effets seront identiques à ceux présentés sur la Figure 111, quelle que soit la position le long de l'axe vertical (Figure 109). En pratique, lorsque le fil est soumis à une flexion, la contrainte ressentie par les faces latérales décroît en fonction de la hauteur. La tension est maximale au niveau du pied du fil et celle-ci décroît en se rapprochant du sommet et il en va de même pour le potentiel piézoélectrique. Ainsi, les effets ne seront pas exactement identiques le long du fil et il sera important de prendre en compte ces considérations mécaniques et d'étudier le couplage entre la distribution des charges libres et le profil de potentiel dans toute la structure. Cela nous permettra de mieux comprendre la corrélation qui existe entre les différentes quantités physiques mises en jeu dans le cas de la flexion [107], [136]. De plus le cas de la compression, qu'on retrouve dans de nombreux dispositifs, n'est pas abordé dans cette étude et sera donc traité plus tard dans ce chapitre. Cette étude a été reprise par G. Mantini de l'université de Rome, en collaboration avec les équipes du professeur Wang [153]. L'auteure s'est intéressée aux effets des dimensions du fil sur la distribution des porteurs libres et du potentiel électrostatique dans les mêmes conditions que l'étude précédente. Ces grandeurs ont été étudiées en fonction de la longueur  $L$ , du diamètre  $a$  et du rapport d'aspect  $L/a$  des nanofils ZnO.

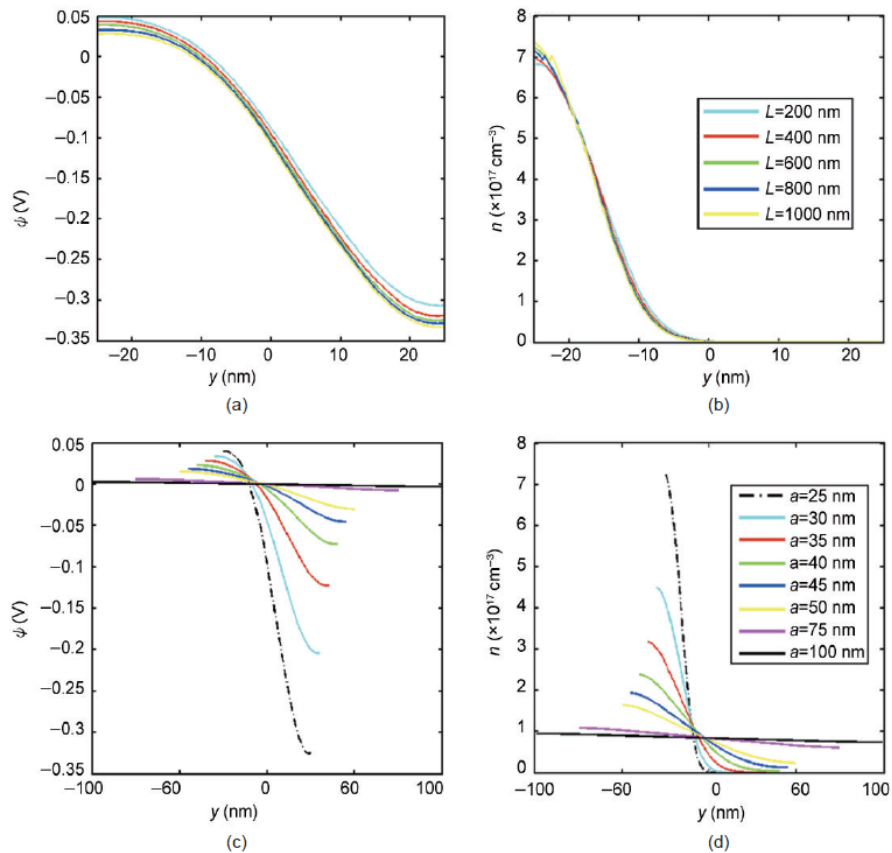


Figure 112. (a et b) Profil du potentiel  $\phi$  et de la concentration des charges mobiles  $n$  en fonction de la longueur du fil à diamètre constant. (c et d) Profil de  $\phi$  et  $n$  en fonction du diamètre à longueur constante. Les courbes sont tracées le long du diamètre à la hauteur  $z = 400 \text{ nm}$  pour un nanofil de ZnO de longueur  $L = 600 \text{ nm}$  et de diamètre  $a = 50 \text{ nm}$  soumis à une flexion latérale de  $80 \text{ nN}$  pour une concentration de dopage  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [153].

Ces résultats montrent d'abord que les profils de potentiel piézoélectrique et de la distribution des charges, pris à une hauteur  $z = 400 \text{ nm}$ , sont insensibles aux variations de la longueur  $L$  du fil ( $200 \text{ nm} < L < 1000 \text{ nm}$  sur la Figure 112 (a) et (b)). Puis, que la variation du diamètre (noté  $a$ ) engendre une baisse du potentiel et une planarisation de la distribution pour les grandes valeurs de  $a$  (voir les figures (c) et (d) sur la Figure 113). Par ailleurs, l'auteure affirme dans la suite que le potentiel dépend assez fortement du rapport d'aspect  $L/a$  et varie en fonction de ce paramètre géométrique comme le montre la Figure 113. Cela pose une contradiction avec les résultats précédents qui supposent que les grandeurs physiques étudiées sont insensibles à la variation de la longueur. En effet, la variation de la longueur à diamètre constant induit systématiquement une variation dans le rapport d'aspect et donc une variation dans la distribution du potentiel et des charges mobiles ; chose qui n'a pas été observée dans l'étude rapportée sur la Figure 112 (a) et (b) ! Ce point doit donc être éclairci par de nouvelles études, chose qui n'a encore pas été rapportée dans la littérature.

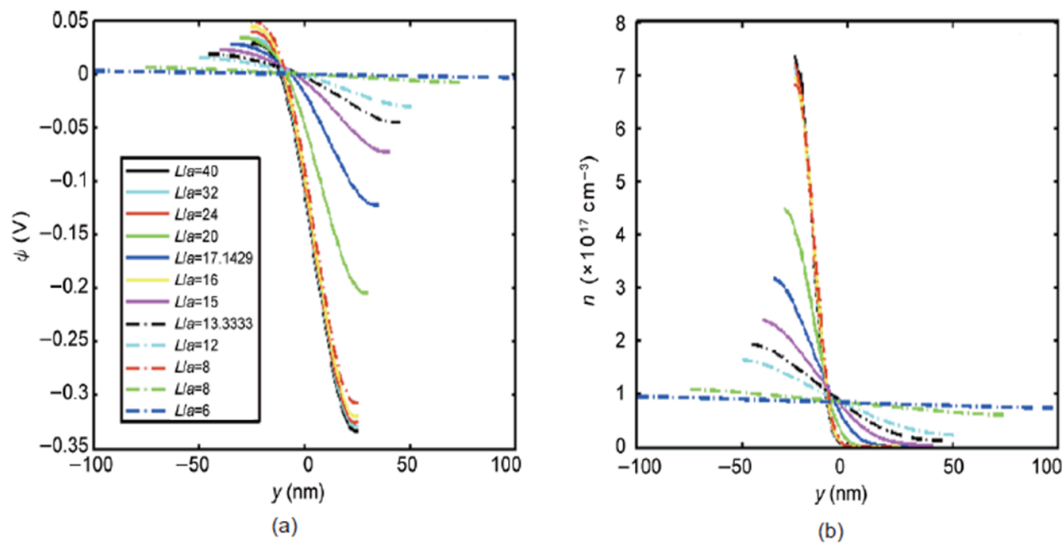


Figure 113. Profil du potentiel  $\phi$  et de la concentration des charges mobiles  $n$  en fonction du rapport d'aspect du fil. Les courbes sont tracées le long du diamètre d'un nanofil de ZnO de longueur  $L = 600 \text{ nm}$  et de diamètre  $a = 50 \text{ nm}$  soumis à une flexion latérale de  $80 \text{ nN}$ , pour une concentration de dopage  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [153].

Dans la suite de nos travaux, nous allons nous intéresser à l'influence du dopage dans les semi-conducteurs piézoélectriques en se basant sur des calculs en éléments finis. Nous commencerons par expliquer le phénomène physique et présenter les équations qui le régissent. En un second temps, nous présenterons le modèle construit sous COMSOL® ainsi que la méthode de résolution des équations physiques à travers les différents modules du logiciel de calcul. Cette étude sera réalisée pour des fils en nitrure de gallium (GaN) mais elle est bien sûr transposable directement au ZnO ou tout autre matériau semi-conducteur piézoélectrique. On étudiera les effets en fonction du niveau de dopage mais aussi en fonction de la géométrie des fils en termes de longueur, de diamètre et de rapport d'aspect. Cette étude permettra de comparer le comportement des différents types de fils de GaN :

- Les fils courts, de longueur comprise entre  $30 \text{ nm}$  et  $2 \mu\text{m}$  et de diamètre variant entre  $20$  et  $60 \text{ nm}$ , pouvant être obtenus par MBE et utilisés pour la fabrication de récupérateur d'énergie [25], [26].

- Les fils longs ( $> 10 \mu m$ ) avec un diamètre de l'ordre du micron ( $1 - 3 \mu m$ ) pouvant être obtenus par croissance MOVPE et utilisés pour des applications capteurs [24].

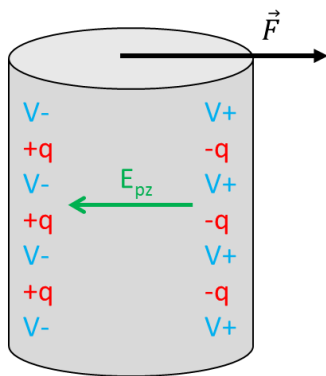
Les résultats seront présentés pour une déformation en flexion afin de situer notre étude par rapport à l'état de l'art actuel.

## 4.2 Physique du couplage semiconducteur-piézoélectrique dans les fils dopés n

### 4.2.1 Interprétation électrostatique

L'introduction de porteurs libres à travers le dopage affecte la distribution du potentiel piézoélectrique dans la structure. En effet, le champ piézoélectrique interne créé sous l'effet de la contrainte mécanique entraînera le mouvement des charges libres et leur accumulation dans une zone du fil. Dans notre cas, les fils GaN sont dopés n, par conséquent les porteurs libres sont des électrons. Pour schématiser ce phénomène, nous représentons sur la figure suivante la distribution des charges et du potentiel dans un fil soumis à une flexion, dans deux cas de figures : avec dopage et sans dopage. Le même raisonnement s'applique à d'autres types de contraintes mécaniques (élongation, compression,...). Le cas particulier de la déformation en compression sera détaillé dans la suite du chapitre. Par souci de simplicité nous assimilerons le fil à un cylindre et nous ne représenterons pas la déformation.

- **Fil non dopé :**



Quand le fil est soumis à une flexion, des zones de potentiel de signes opposés apparaissent sur les deux côtés du fil à cause de l'effet piézoélectrique. On distingue donc des zones de charges négatives et positives qui correspondent aux régions de potentiel du même signe ( $q = -e$ ). Ces charges se compensent parfaitement à l'équilibre pour rétablir la neutralité électrique.

$E_{pz}$  représente le champ électrique interne induit par l'effet piézoélectrique en régime stationnaire pour une déformation radiale (flexion).

Figure 114. Schéma représentatif de la distribution de charges et du potentiel dans un fil piézoélectrique non dopé sous flexion (déformation non représentée).

• **Fil dopé n :**

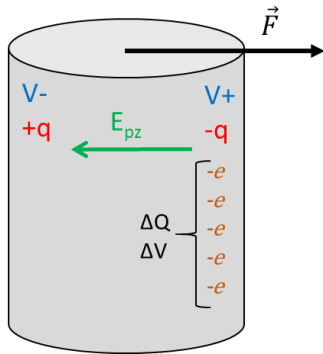


Figure 115. Schéma représentatif de la distribution de charges et du potentiel dans un fil piézoélectrique dopé sous flexion (déformation non représentée).

Dans le cas d'un fil dopé  $n$ , les porteurs libres (*i.e.* les électrons) se déplacent sous l'effet du champ  $E_{pz}$ . Ainsi, ces charges s'accumulent au niveau de la zone de potentiel positif ( $q = -e$ ). Une quantité de charges  $\Delta Q$  vient s'ajouter dans cette zone induisant une variation de potentiel  $\Delta V$  dans cette région du fil uniquement ( $\Delta V$  et  $\Delta Q$  étant des valeurs algébriques). Le profil de potentiel le long du diamètre du fil induit par la nouvelle distribution de charges est obtenu à partir de la résolution de l'équation de Poisson :  $-\epsilon_0 \epsilon_r \Delta V_n = -e \times n$ . A cela s'ajoute le potentiel créé localement par la présence de donneurs ionisés  $N_D^+$ . Cette contribution de potentiel peut être calculée par la résolution de l'équation de Poisson :  $-\epsilon_0 \epsilon_r \Delta V_D = e N_D^+$ . Finalement, le potentiel global dans le fil est la somme du potentiel piézoélectrique  $V_{pz}$ ,  $V_n$  et  $V_D$ .

#### 4.2.2 Modification du diagramme de bande par l'effet piézoélectrique

Ce phénomène peut être abordé d'un autre point de vue. En effet, comme on illustre sur la Figure 116, le potentiel piézoélectrique créé au sein du fil entraînera la modification du diagramme de bande et notamment le niveau de la bande de conduction le long du diamètre du fil. Cette modification causera à son tour une redistribution des porteurs libres (électrons) avec la création d'une zone de déplétion et une zone fortement dégénérée. Cela entraîne la modification du profil de concentration des dopants ionisés et du potentiel long du diamètre. On schématise sur la Figure 116 ces phénomènes de modification du diagramme de bande et de la distribution des porteurs libres (électrons) pour un fil dopé soumis à une flexion (par souci de simplicité, la déformation du fil n'est toujours pas représentée). Il faut noter qu'on ne considère pas le phénomène d'épinglage (pinning) du niveau de Fermi au niveau des surfaces qui peut être important surtout pour les petits diamètres (fils type MBE) [154]. La prise en compte de cet effet constitue une perspective intéressante.

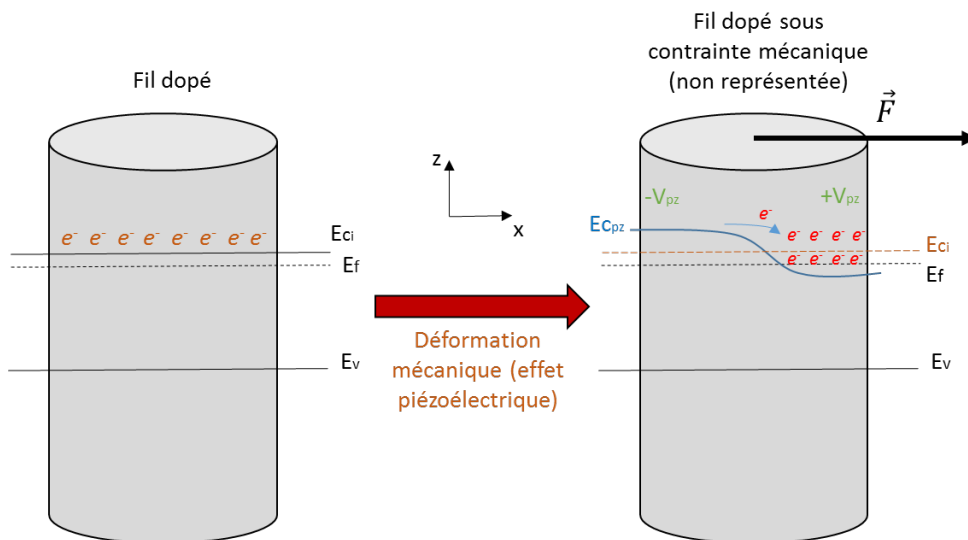


Figure 116. Représentation de la modification du diagramme de bande d'un fil semi-conducteur piézoélectrique dopé soumis à une contrainte mécanique de type flexion (déformation non représentée).  $E_{ci}$  et  $E_{cpz}$  représentent le niveau de la bande de conduction à l'état initial et sous l'effet piézoélectrique (sous l'effet de la déformation) respectivement.  $E_f$  et  $E_v$  représentent les niveaux de Fermi et de la bande de valence respectivement

## 4.3 Modèle en éléments finis

### 4.3.1 Construction du modèle

Le modèle utilisé a été construit sous COMSOL® Multiphysiques. Les effets piézoélectriques et semi-conducteurs se produisent simultanément et sont interdépendants. Les variables de chacune de ces deux physiques interagissent les unes avec les autres. Par conséquent, une résolution séquentielle du problème serait fautive. Pour modéliser ce phénomène, nous avons eu recours aux modules piézoélectrique et semi-conducteur que nous avons implémentés *en couplage fort* dans le logiciel de calcul par éléments finis. En effet, de par sa construction, ce logiciel offre la possibilité de réaliser des calculs multiphysiques impliquant deux ou plusieurs phénomènes physiques. Les équations introduites par l'utilisateur sont résolues simultanément par le logiciel. Le module semi-conducteur (MS) permet de calculer la distribution des charges dans le fil dopé en présence d'un potentiel piézoélectrique, tandis que le module piézoélectrique (MP) permet de calculer le potentiel électrostatique total en présence des charges issues du dopage dont la distribution est calculée par le premier. En pratique, les charges calculées par le premier (MS) sont injectées dans le second (MP) et le potentiel calculé par le second (MP) est injecté dans le premier (MS). Le résultat qui découle de la convergence du modèle représente la situation d'équilibre. La construction du modèle est schématisée par l'organigramme suivant :

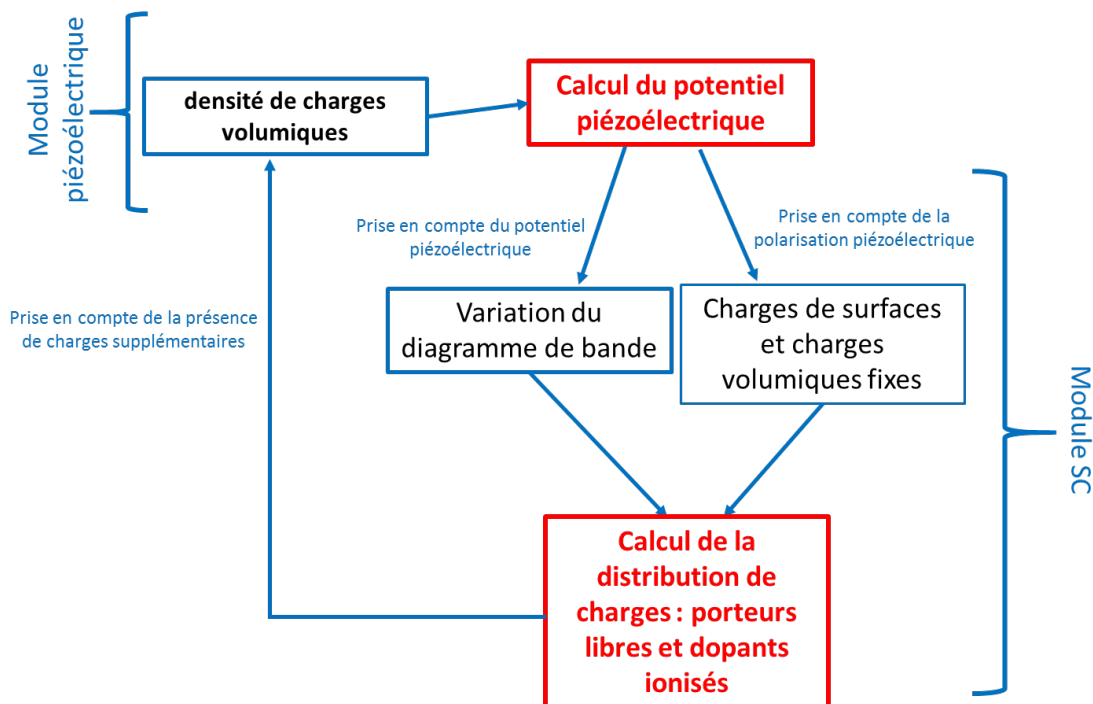


Figure 117. Schéma représentant l'implémentation du modèle en couplage fort, utilisant les modules semi-conducteur et piézoélectrique.

### 4.3.2 Implémentation des équations et conditions aux limites

Le potentiel électrostatique global est obtenu par la résolution de l'équation de Poisson (Équation 8) introduite dans le chapitre 1 paragraphe 1.1.2.2. Cette équation est non-linéaire du fait de l'interdépendance de ses termes. En effet, comme on l'a dit auparavant, la distribution des charges libres et des dopants ionisés

dépend du profil de potentiel et ce dernier est à son tour modifié par l'électrostatique imposée par ces mêmes charges ; d'où la résolution *auto-cohérente en couplage fort* évoquée précédemment. L'équation synthétisant la problématique s'écrit :

$$\epsilon_0 \epsilon_r \nabla^2 V(n, N_d^+) = -e \cdot (n(V) - N_d^+(V) - \vec{\nabla} \cdot \mathbf{P})$$

La statistique de Fermi-Dirac est considérée dans cette étude, les expressions de  $n$  et  $N_d^+$  (porteurs libres et donneurs ionisés) sont données par :

$$n = N_c * \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)} \quad \text{et} \quad N_D^+ = N_D \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)}$$

Avec, de manière générale,

$$E_{cpz} = E_{ci} - e \cdot V, E_f = E_{ci} + kT \cdot \ln\left(\frac{N_d}{N_c}\right) \quad \text{et} \quad E_D = E_C - \Delta E_D.$$

où  $E_{ci}$ ,  $E_{cpz}$  et  $E_f$  sont définis sur la Figure 116.

La grandeur  $\Delta E_D$  représente l'énergie d'activation des donneurs. Ses valeurs sont données sur le Tableau 6 pour différents types de dopants. Pour le silicium, on prend une valeur  $\Delta E_D = 20 \text{ meV}$ . Par ailleurs, des conditions aux limites supplémentaires sont implémentées pour réaliser le couplage entre les modules physiques utilisés. Sous le module piézoélectrique nous avons rajouté une condition aux limites du type « densité volumique de charges » afin d'intégrer la présence des porteurs libres et des donneurs ionisés dans le calcul du potentiel piézoélectrique. La valeur donnée à cette condition aux limites est la concentration de charges calculée par le module semiconducteur. Sous le module semiconducteur, nous avons rajouté une condition aux limites du type « densité de charges surfaciques » afin de tenir compte des charges de surfaces induites par l'effet piézoélectriques. La valeur de celle-ci est calculée par le module piézoélectrique. Le potentiel piézoélectrique a été aussi introduit dans les expressions de la bande de conduction et de valence pour tenir compte de la modification du diagramme de bande induite par ce dernier. On illustre sur la figure suivante les conditions aux limites mécaniques et électriques du modèle.

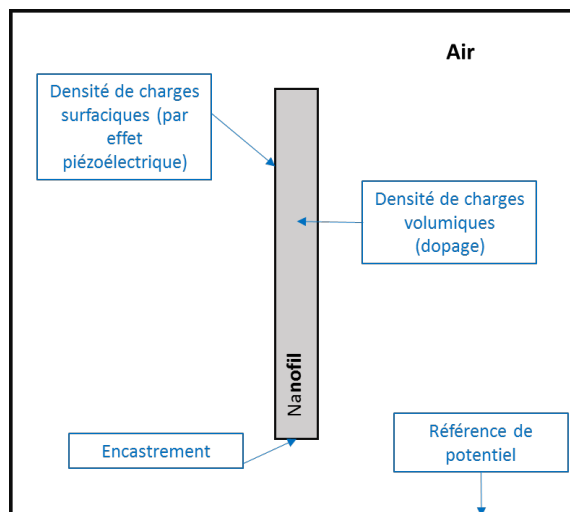


Figure 118. Schéma des conditions aux limites implémentées dans le modèle.

Notons que dans un dispositif, l'air est généralement remplacé par un diélectrique ce qui peut considérablement changer l'électrostatique du problème et les niveaux de potentiel dans la structure.

Néanmoins, ce choix n'aura aucune incidence sur les tendances qui demeureront identiques. Cette remarque est en faveur de l'approche FEM qui permet d'inclure beaucoup d'ingrédients physiques et d'en tenir compte d'une façon auto-cohérente.

## 4.4 Effets du dopage sur la distribution des charges et du potentiel

### 4.4.1 Profil du potentiel piézoélectrique en l'absence de dopage

Nous étudions en un premier temps le profil du potentiel piézoélectrique dans un nanofil de GaN, de  $600\text{ nm}$  de longueur et  $50\text{ nm}$  de diamètre, soumis à une contrainte en flexion. Une force latérale de  $90\text{ nN}$ , uniformément répartie, est appliquée selon l'axe  $x$  au sommet du fil. Le profil du potentiel piézoélectrique représenté sur la Figure 119 est calculé le long du diamètre en  $z = L/3$ . Le fil est assimilé à un cylindre et la figure en *inset* montre le profil de potentiel piézoélectrique sur la section horizontale en  $z = L$  (sommet du fil).

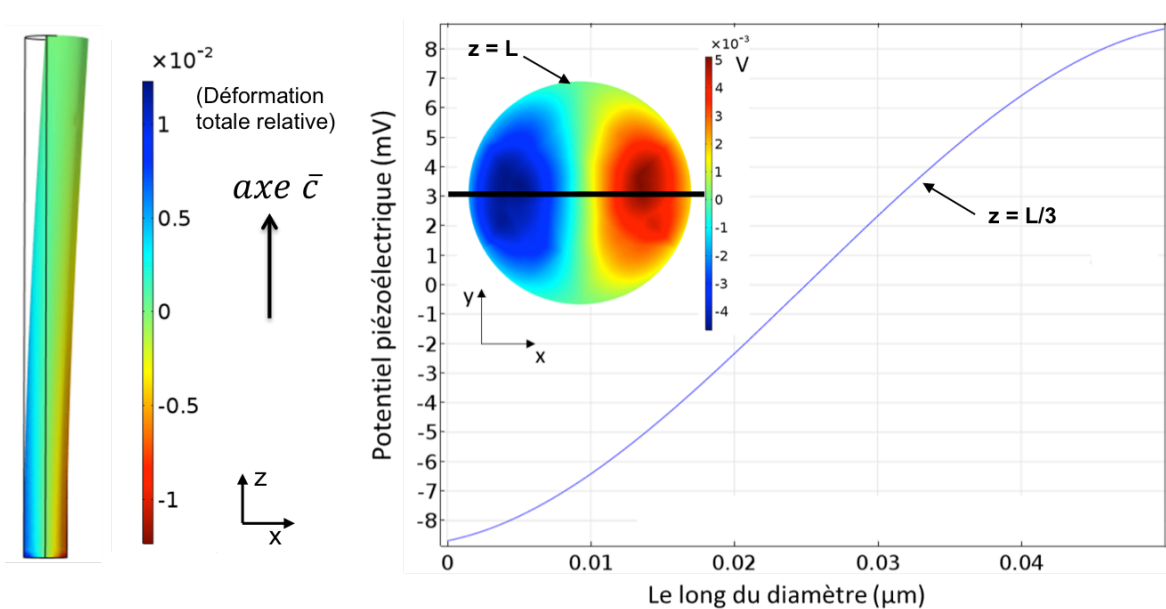


Figure 119. (a) La cartographie de la déformation totale le long du fil de longueur  $L = 600\text{ nm}$  et de diamètre  $50\text{ nm}$ . (b) Profil du potentiel piézoélectrique le long du diamètre d'un fil de GaN assimilé à un cylindre, pris en  $z = L/3$  avec en *inset* la cartographie du potentiel au sommet du fil ( $z = L$ ). La force ( $F = 90\text{ nN}$ ) est appliquée dans le sens et la direction de l'axe  $x$ .

Le potentiel piézoélectrique le long du diamètre est symétrique par rapport au centre du fil. La zone de potentiel positif correspond au côté compressé du fil tandis que la zone négative est observée du côté allongé, conformément au comportement des fils de GaN de polarité Azote (N-polar). La Figure 119(b) montre le profil de tension mécanique le long de la structure. Cette dernière est maximale au pied du fil et décroît en s'approchant du sommet. Par conséquent, l'amplitude du potentiel variera le long du fil et les effets du couplage semiconducteur dépendront de la position le long de l'axe  $z$  (cf. amplitudes en  $z = L/3$  et  $z = L$  sur Figure 119). C'est ainsi qu'on intégrera la non-linéarité mécanique dans nos calculs multiphysiques ultérieurs.

#### 4.4.2 Zones d'accumulation et de déplétion des porteurs libres dans les fils dopés n

Nous avons étudié la distribution des porteurs libres dans les nanofils piézoélectriques de GaN en se basant sur le modèle décrit précédemment. Nous traçons sur la Figure 120 la cartographie des porteurs libres (a) ainsi que leur concentration le long du diamètre (b) pour un fil de longueur  $L = 600 \text{ nm}$  et un diamètre  $d$  de  $50 \text{ nm}$  soumis à une contrainte en flexion ( $F = 90 \text{ nN}$ ) avec une concentration de dopants  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

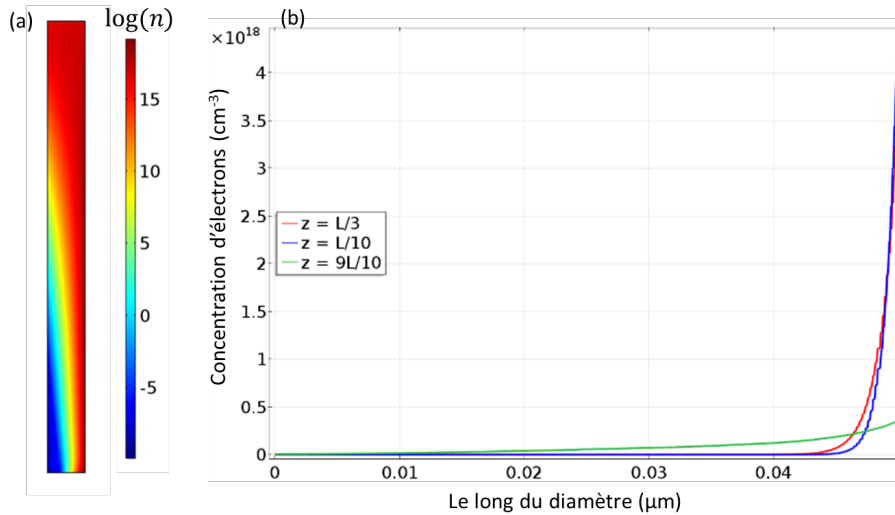


Figure 120. (a) Cartographie de la concentration des porteurs libres exprimée en logarithme. (b) Profil de la concentration des porteurs libres le long du diamètre. Ces courbes sont prises en  $z = L/3, L/10$  et  $9L/10$  pour un fil de GaN de longueur  $L = 600 \text{ nm}$  et de diamètre  $d = 50 \text{ nm}$  soumis à une flexion de  $90 \text{ nN}$ .

On remarque une accumulation des électrons sur le côté droit du fil correspondant au piézopotential positif et une zone de déplétion sur le côté opposé, correspondant au piézopotential négatif. En effet, la modification du diagramme de bande induite par la présence d'un potentiel piézoélectrique entraîne un mouvement des électrons depuis le côté en traction ( $V_{pz} < 0$ ) vers une zone d'accumulation ( $V_{pz} > 0$ ) de minimum d'énergie conformément à la représentation schématique de la Figure 116. Par ailleurs, les profils des porteurs libres pris à différentes hauteurs  $z = L/3, L/10$  et  $9L/10$  montrent que les effets varient selon la position le long de l'axe  $z$ . La concentration des électrons dans la zone d'accumulation est maximale au pied du fil et tend vers la valeur du dopage initiale en s'approchant du sommet où la contrainte mécanique s'estompe. La non-linéarité de la déformation le long du fil (cf. Figure 119) est donc bien prise en compte dans le calcul.

Il en va de même pour la concentration des donneurs ionisés représentée sur la Figure 121 en  $z = L/10, L/3$  et  $9L/10$ . Celle-ci est constante le long de la zone de déplétion ( $n = 0$ ) et tend vers zéro au niveau de la zone où la concentration des électrons est maximale (zone d'accumulation). De plus, le profil dépend également de la position selon l'axe  $z$  pour les mêmes considérations. Par conséquent, ces observations sont en accord avec la théorie et démontrent la dépendance de ces effets de la position le long du fil, chose qui n'a pas été rapportée dans la littérature.



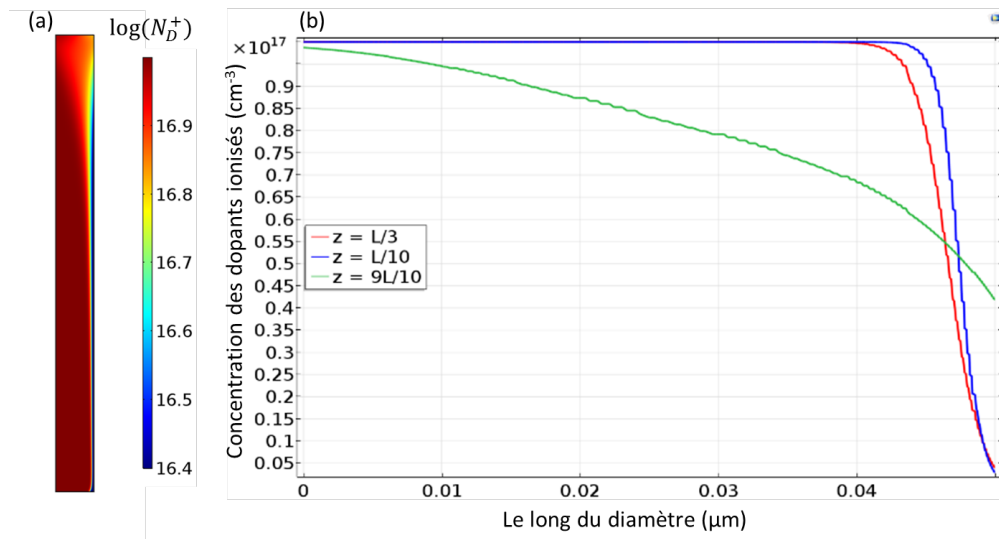


Figure 121. (a) Cartographie de la concentration des donneurs ionisés exprimée en logarithme. (b) Profil de concentration des donneurs ionisés le long du diamètre. Ces courbes sont prises en  $z = L/3, L/10$  et  $9L/10$  pour un fil de GaN de longueur  $L = 600$  nm et de diamètre  $2r = 50$  nm soumis à une flexion de 90 nN.

#### 4.4.3 Écrantage et inversion du potentiel électrostatique dans les fils dopés n

La cartographie du potentiel électrique à l'équilibre et le profil le long du diamètre du fil sont donnés sur la Figure 122 (déformations non représentées). On note une inversion totale du potentiel piézoélectrique par rapport au cas où seules les équations de la piézoélectricité sont prises en compte (Figure 119). En effet, les électrons accumulés au niveau de la zone compressée ( $V_{pz} > 0$ ) créent localement un potentiel électrostatique de signe négatif qui s'ajoute au potentiel piézoélectrique et l'écrante complètement. Ce résultat est vérifié analytiquement en comparant la concentration des porteurs libres à celle des charges piézoélectriques dans cette partie du fil. La densité des charges induites par effet piézoélectrique pour un nanofil en flexion est donnée par :  $\rho_{pz} = \frac{F}{lE} [2(1 + \nu)e_{15} + 2\nu e_{31} - e_{33}]x$  [155], où  $x$  la position radiale par rapport au centre du fil (ici  $x = 25$ ),  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $e_{ij}$  les coefficients piézoélectriques et  $E$  le module de Young. Pour un fil de GaN et dans nos conditions de simulations ( $F = 90$  nN, rayon = 25), on retrouve  $\rho_{pz} = +/- 7,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de part et d'autre du fil. Par ailleurs, les valeurs des densités des porteurs libres et des donneurs ionisés au voisinage des faces latérales du fil sont  $n = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_d^+ = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  respectivement. Ces valeurs dépassent, en valeur absolue, la valeur des charges piézoélectriques, d'où l'écrantage complet et l'inversion du potentiel dans ces régions.

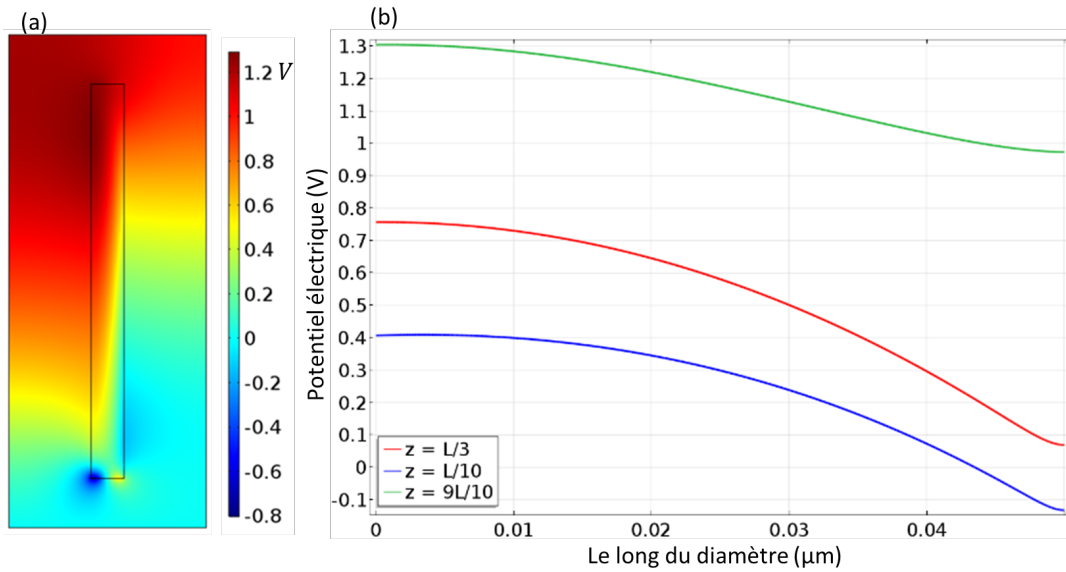


Figure 122. (a) Cartographie du potentiel électrique au sein de la structure simulée. (b) Profil du potentiel le long du diamètre d'un fil de GaN de longueur  $L = 600 \text{ nm}$  et d'un diamètre  $2r = 50 \text{ nm}$  soumis à une force de flexion de  $90 \text{ nN}$ . Les courbes sont prises en  $z = L/10, L/3$  et  $9L/10$ .

Ces résultats justifient l'absence des signaux électriques lors des mesures électriques en contact Schottky (par pointe AFM par exemple) réalisées sur des fils de GaN dopés  $n$ . En effet, la présence d'un potentiel positif au sommet du fil (dû à l'inversion et l'écrantage complet du potentiel piézoélectrique dans cette région) est accompagnée d'une baisse du niveau de la bande de conduction dans le semiconducteur et donc une augmentation de la hauteur de la barrière que forme le fil avec la pointe conductrice (Figure 123). En effet, la barrière de potentiel que les électrons devront franchir pour passer dans le métal et circuler dans le circuit externe se retrouve augmentée de  $V_{pz}$  ( $e(V_{bi} + V_{pz})$  sur la Figure 123). Par conséquent, peu voire aucun flux électronique ne participe à la conduction ce qui justifie que le signal mesuré soit nul. Cette situation correspond à la configuration où le contact Schottky est polarisé en inverse.

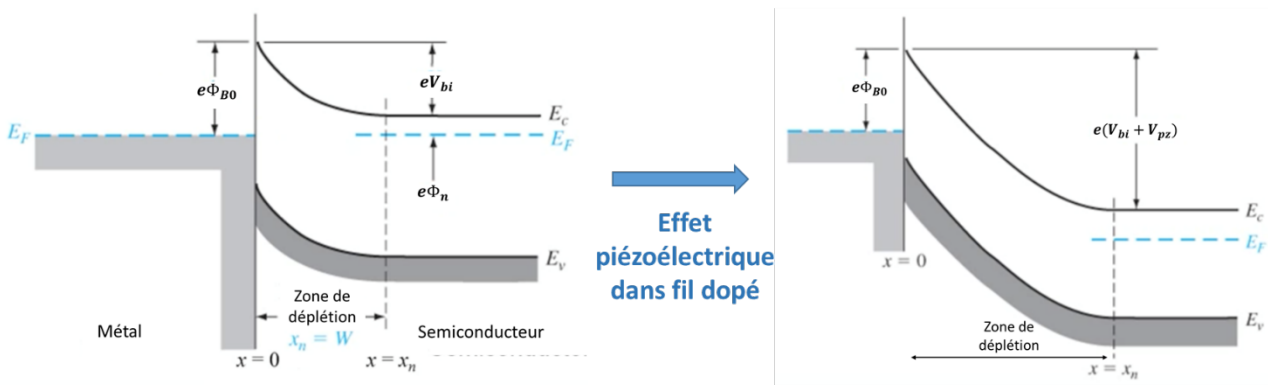


Figure 123. Schéma illustrant la modification du diagramme de bande du contact Schottky en présence d'un potentiel piézoélectrique positif au sommet du fil.

#### 4.4.4 Variation du potentiel électrostatique et de la distribution des charges en fonction de la géométrie du fil

La géométrie du matériau piézoélectrique influe fortement sur la mécanique de la déformation et donc sur la réponse piézoélectrique de la structure en question. Par conséquent, les effets liés à la présence de dopants en dépendront aussi. Dans cette partie, nous étudierons l'évolution du potentiel piézoélectrique et de la distribution des porteurs libres en fonction des deux principaux paramètres géométriques du fil, à savoir la longueur et le diamètre.

##### 4.4.4.1 Variation de la longueur du fil

En partant de la même structure, nous avons fait varier en un premier temps la longueur du fil de GaN entre 300 et 1000 nm en maintenant la valeur du diamètre fixe de  $2r = 50$  nm. La valeur de la concentration des dopants et l'amplitude de la force ont été fixées à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $90 \text{ nN}$  respectivement. On montre sur la Figure 124, la distribution des porteurs libres et les profils correspondants pris en  $z = L/3$  pour des valeurs de  $L = 300, 600$  et  $1000 \text{ nm}$  ainsi que l'évolution du potentiel, pris au sommet, en fonction de la longueur.

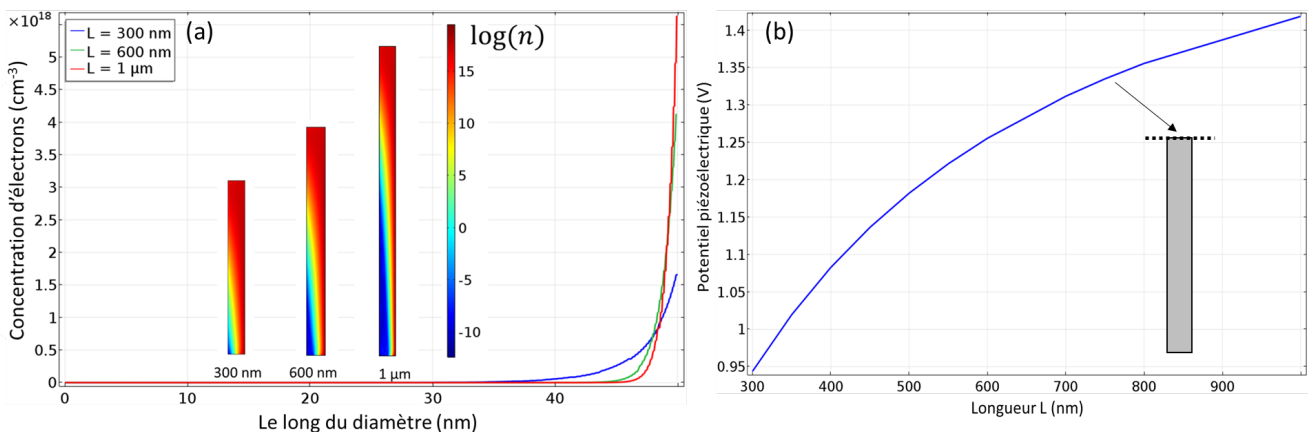


Figure 124. (a) Profil de la concentration des porteurs libres le long du diamètre tracé à la hauteur  $z = L/3$  pour différentes longueurs du fil (300, 600 nm et 1  $\mu\text{m}$ ), ainsi que les cartographies correspondantes. (b) Evolution du potentiel pris au sommet en fonction de la longueur  $L$ . Le diamètre est fixé à 50 nm.

Nous remarquons d'abord un élargissement de la zone de déplétion (en bleu) en fonction de  $L$  accompagnée d'une augmentation de la concentration des électrons dans la zone d'accumulation. En effet, l'augmentation de la longueur à diamètre constant entraîne le rallongement du rapport d'aspect ( $L/2r$ ) de la structure. Par conséquent, pour une force donnée, la zone de contrainte maximale est élargie d'où l'agrandissement des effets au niveau du pied du fil qui induit la hausse de la concentration en  $L/3$ . D'autre part, on note aussi que le potentiel est fonction croissante de la longueur du fait que, pour une structure à fort rapport d'aspect soumise à une flexion, la contrainte mécanique est réduite au niveau du sommet. Ainsi, le diagramme de bande est moins déformé dans cette zone où la concentration en porteurs libres est réduite (Figure 120). Par conséquent, le potentiel électrostatique créé localement par les donneurs ionisés est faiblement écranté par les électrons. De plus, cet écrantage est d'autant plus faible que le rapport d'aspect est plus important. Nous avons étendu l'étude aux fils ultra-longs, obtenus par MOVPE. Les tendances précédentes se confirment pour cette catégorie de fils dont la longueur dépasse les dizaines de

micromètres. La Figure 125 montre l'évolution du potentiel en fonction de la longueur obtenue avec les mêmes conditions de contrainte et de dopage ( $90 \text{ nN}$  et  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  respectivement).

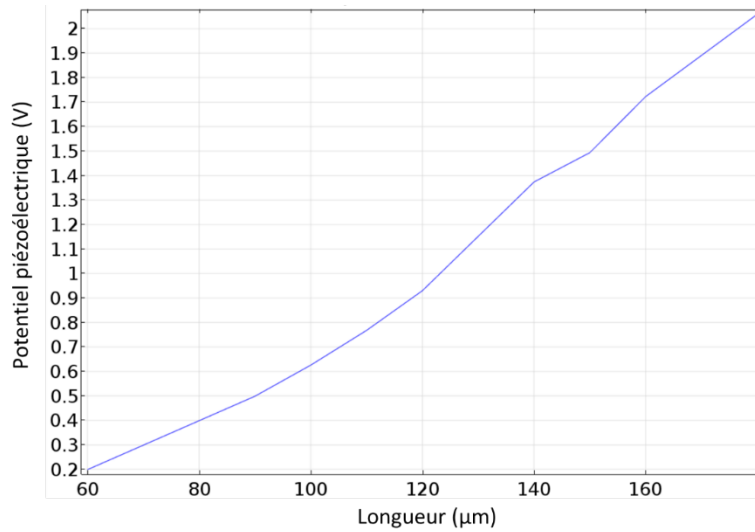


Figure 125. Evolution du potentiel pris au sommet en fonction de la longueur du fil pour des fils très longs avec un diamètre de  $1.2 \text{ µm}$  (grandeurs typiques obtenues en MOVPE).

#### 4.4.4.2 Variation du diamètre du fil

En un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux effets de la variation du diamètre  $2r$  à longueur constante. Pour un fil de longueur  $L = 600 \text{ nm}$ , nous avons fait varier le diamètre entre  $50$  et  $70 \text{ nm}$ , valeurs typiques qu'on retrouve pour les nanofils courts obtenus par MBE par exemple [51]. L'amplitude de la force latérale et la concentration des dopants ont été maintenues à  $90 \text{ nN}$  et  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  respectivement. On donne sur la Figure 126 la cartographie des porteurs libres dans le fil ainsi que leurs distributions le long du diamètre en  $z = L/3$ . Le potentiel piézoélectrique calculé au sommet du fil est tracé en fonction du diamètre.

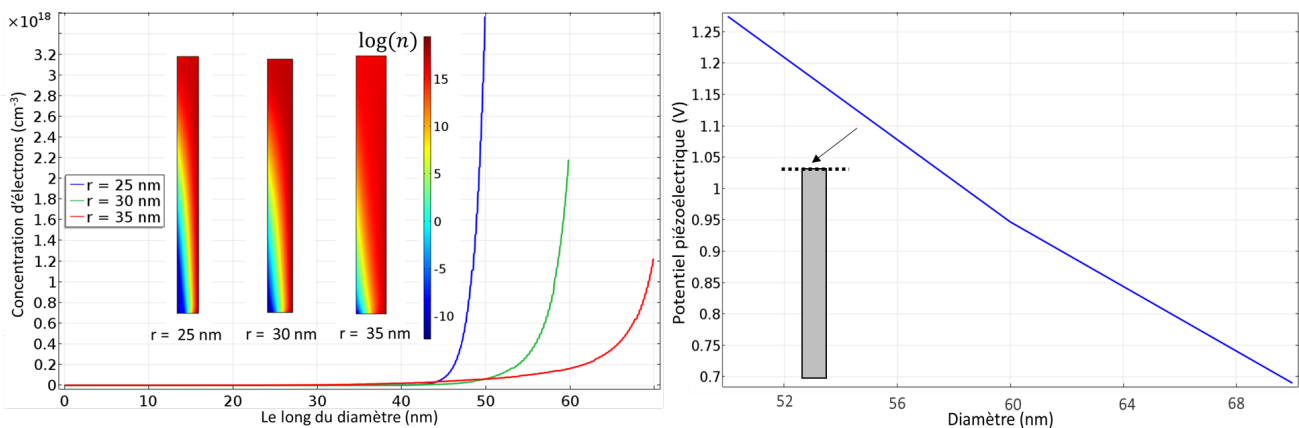


Figure 126. (a) Profil de la concentration des porteurs libres le long du diamètre tracé à la hauteur  $z = L/3$  pour différents diamètres du fil ( $2r = 50, 60$  et  $70 \text{ nm}$ ) ainsi que les cartographies correspondantes. (b) Evolution du potentiel pris au sommet du fil en fonction du diamètre  $2r$ . La longueur est fixée à  $600 \text{ nm}$ .

On observe une diminution de la concentration des porteurs libres au niveau de la zone d'accumulation et un rétrécissement de la zone de déplétion. De plus, le potentiel piézoélectrique est fonction décroissante

du diamètre. Ces effets se justifient par les mêmes considérations mécaniques que celles décrites précédemment. En effet, l'augmentation du diamètre à longueur constante entraîne une réduction du rapport d'aspect de la structure  $L/2r$ . Celle-ci devient plus rigide et plus difficile à déformer en flexion d'où le rétrécissement de la zone de déplétion induit par la réduction de la zone de contrainte au pied du fil. En outre, la faible déformation du diagramme de bande, due à la faible déformation mécanique, justifie la diminution de la concentration des porteurs libres dans la zone d'accumulation.

Nous remarquons à partir des deux études précédentes que les tendances sont similaires dans le sens de l'augmentation du rapport d'aspect. L'augmentation de la longueur à diamètre constant ou la réduction du diamètre à longueur constante induisent les mêmes effets quant au niveau de potentiel obtenu et la distribution des charges dans le fil. Ainsi, la grandeur géométrique dont on devrait essentiellement tenir compte est le rapport d'aspect, car c'est ce paramètre qui détermine le niveau de déformation et le profil de contrainte mécanique le long de la structure.

## 4.5 Augmentation du niveau de dopage dans les nanofils piézoélectriques

Le dopage  $n$  peut être fortement augmenté par l'introduction intentionnelle de grandes quantités d'atomes dopants (par exemple le Si) pendant la croissance [71], [73]. Dans les fils de GaN, la concentration peut atteindre des valeurs de l'ordre de  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour un dopage en silicium de type  $n$ . Dans cette partie, nous étudierons les effets de la variation de la concentration des dopants sur la distribution des charges et du potentiel puis nous traiterons par la suite le cas spécifique des fils fortement dégénérés.

### 4.5.1 Evolution de la distribution des porteurs libres et du potentiel en fonction de $N_d$

Dans un premier temps, nous avons fait varier la concentration des donneurs ( $N_d$ ) entre  $10^{17}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . On compare sur la Figure 127 (a) les profils des porteurs libres tracés le long du diamètre du fil à la hauteur  $z = L/3$  pour  $N_d = 10^{17}$ ,  $10^{18}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  puis sur la figure (b) pour  $N_d = 10^{19}$ ,  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

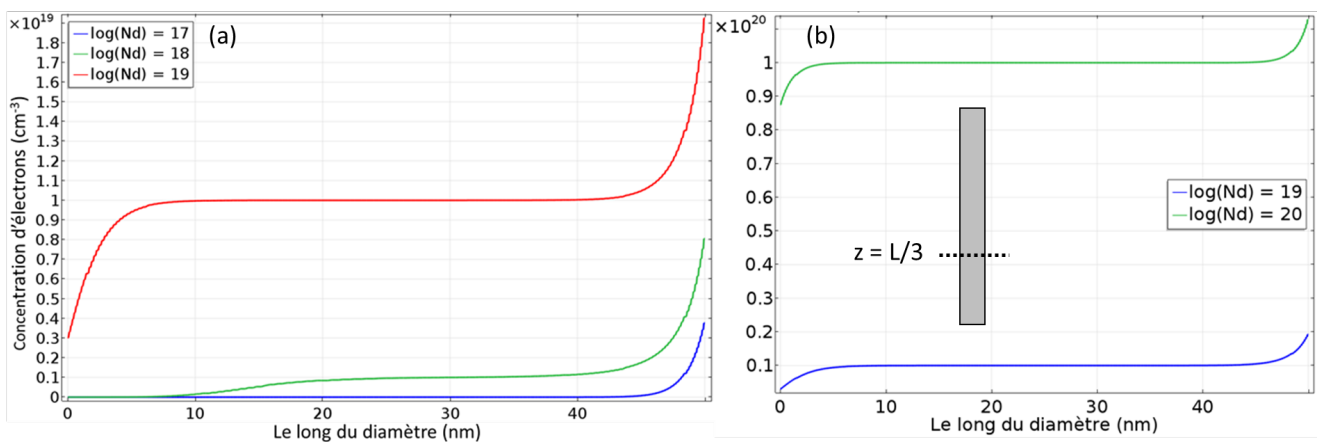


Figure 127. (a) Profil de la concentration des charges libres tracé à la hauteur  $z = L/3$  le long du diamètre pour  $N_d = 10^{17}, 10^{18}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . (b) Profil de la concentration des charges libres tracé en  $z = L/3$  pour  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La longueur et le diamètre du fil sont fixés à 600 nm et 50 nm respectivement.

Pour  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , nous obtenons une distribution similaire aux résultats précédents avec des zones d'accumulation et de déplétion le long du diamètre. Par ailleurs, pour des valeurs de  $N_d \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , nous observons une accumulation des charges au niveau des faces latérales du fil avec une concentration

constante le long du diamètre. Pour  $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , nous observons un comportement intermédiaire entre ces deux limites. Ce comportement s'explique par la nature métallique du semiconducteur acquise pour les forts dopages qui a été confirmée expérimentalement par des mesures de cathodoluminescence [99]. Cette hypothèse a été vérifiée en étudiant le profil de potentiel au sein du fil pour les mêmes valeurs de  $N_d = 10^{17}, 10^{18}, 10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . On montre sur la figure suivante la cartographie du potentiel ainsi que les profils correspondants tracés en  $z = L$  et  $L/3$ . La valeur du potentiel prise au sommet du fil diminue avec l'augmentation de la concentration des donneurs étant donné que le fil tend vers un comportement métallique. D'autre part, pour les valeurs de  $N_d = 10^{19}, 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , les distributions du potentiel en  $z = L$  et  $L/3$  ainsi que les cartographies sont identiques<sup>15</sup>, ce qui confirme le caractère métallique du semiconducteur acquis au-delà de ces valeurs.

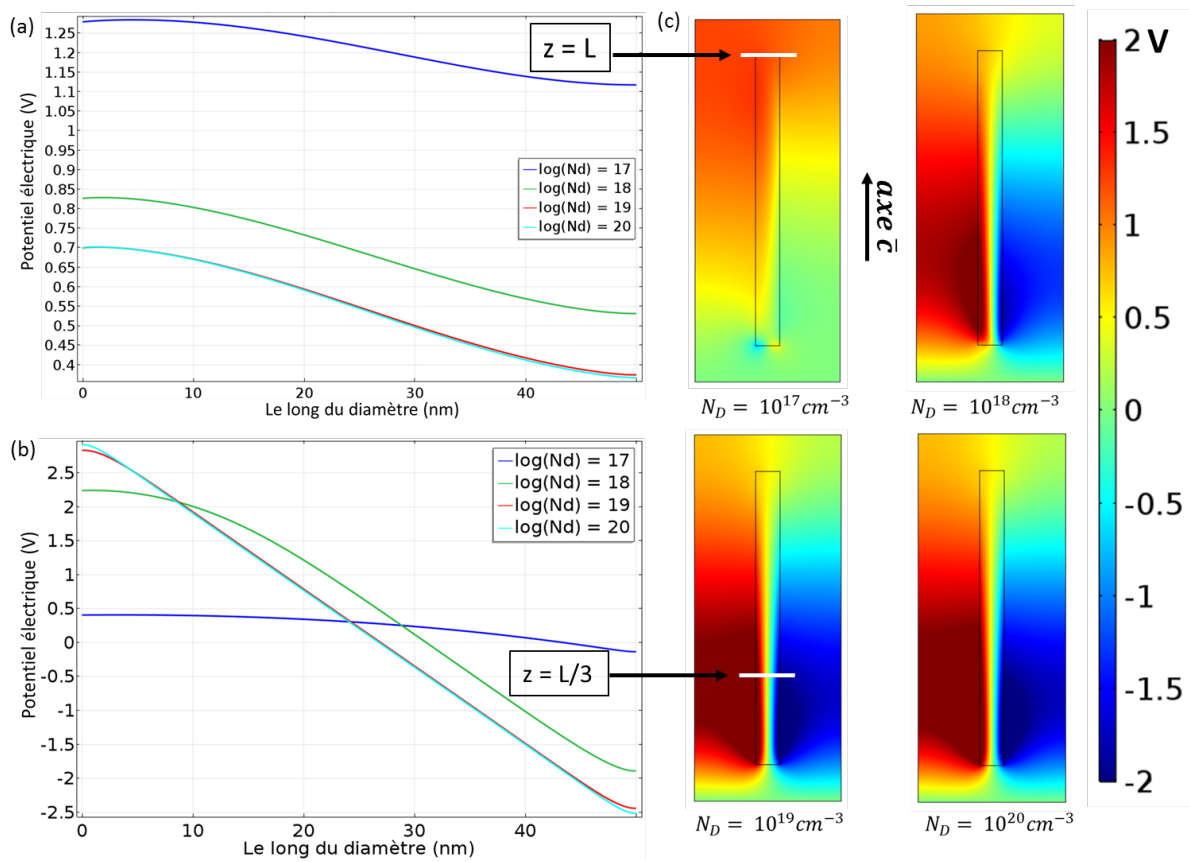


Figure 128. (a) et (b) Profil du potentiel piézoélectrique tracé le long du diamètre en  $z=L$  et  $z=L/3$  respectivement pour plusieurs valeurs de  $N_d$ . (c) Cartographie du potentiel dans la structure pour  $N_d = 10^{17}, 10^{18}, 10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La longueur et le diamètre du fil sont fixés à 600 nm et 50 nm respectivement.

#### 4.5.2 Cas du semiconducteur dégénéré

Nous abordons dans cette section le cas du dopage fort. Nous calculons les distributions du potentiel électrique et des porteurs libres dans la même structure pour des valeurs de  $N_d$  allant de  $10^{20}$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La Figure 129 donne le profil du potentiel électrique le long du diamètre du fil en  $z = L$

<sup>15</sup> Les courbes tracées en bleu clair et en rouge en  $z = L$  et  $L/3$ , sur les figure 128 (a) et (b) respectivement, se superposent.

pour toutes les valeurs de  $N_d$  ainsi que la cartographie du potentiel pour  $N_d = 2.10^{20}$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à titre de comparaison.

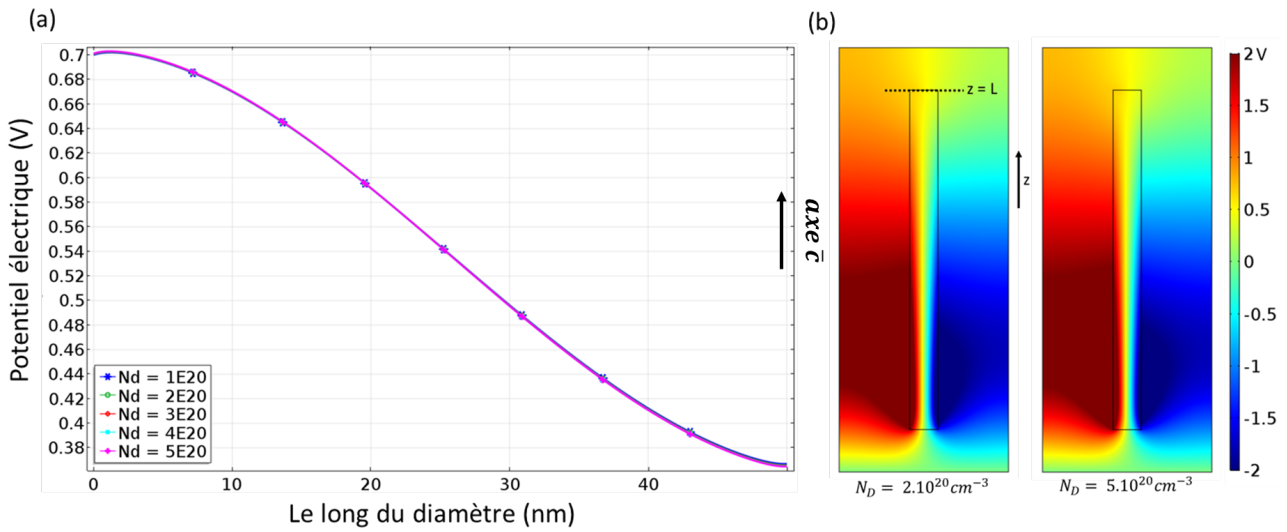


Figure 129. (a) Profil du potentiel pris le long du diamètre en  $z=L$  pour des valeurs de  $N_d = 10^{20}$ ,  $2.120^{20}$ ,  $3.10^{20}$ ,  $4.10^{20}$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . (b) Cartographie de potentiel pour  $N_d = 2.10^{20}$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La longueur et le diamètre du fil sont fixés à 600 nm et 50 nm respectivement.

On remarque que les profils de potentiel se superposent pour toutes les valeurs de  $N_d$ . De plus, les cartographies pour  $N_d = 2.10^{20}$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  sont identiques. Ce comportement confirme le caractère métallique du semiconducteur acquis à partir d'une valeur de  $N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Par ailleurs, en traçant les profils de concentration des porteurs libres le long du diamètre en  $z = L/3$  donnés sur la Figure 130, nous observons des comportements similaires avec une accumulation des charges sur les surfaces latérales, correspondant aux zones de potentiel positif et négatif et des concentrations constantes le long du diamètre qui traduisent des niveaux de dopage et de conductivité différents.

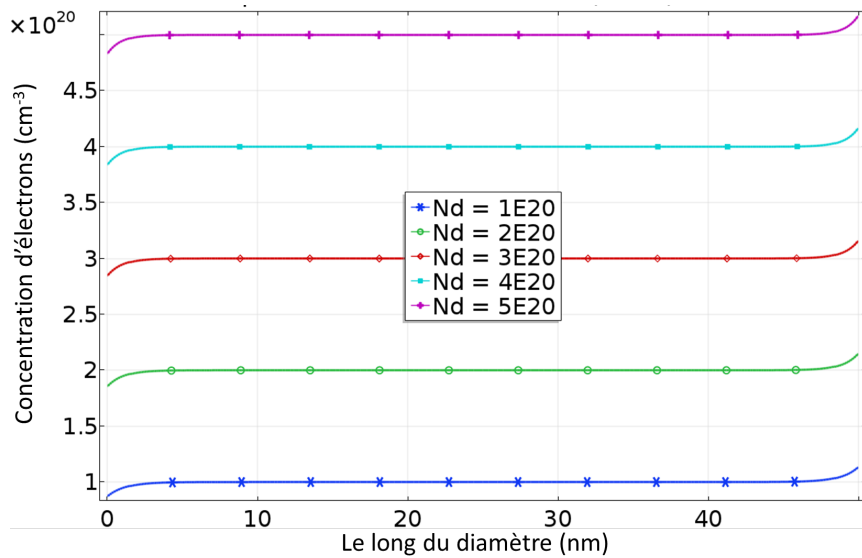


Figure 130. Distribution de la concentration des porteurs libres tracée le long du diamètre en  $z = L/3$  pour  $N_d = 10^{20}$ ,  $2.10^{20}$ ,  $3.10^{20}$ ,  $4.10^{20}$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La longueur et le diamètre du fil sont fixés à 600 nm et 50 nm respectivement.

## 4.6 Cas de la déformation en compression

La compression est le deuxième mode opératoire le plus utilisé pour la caractérisation des fils piézoélectriques et des dispositifs qui les contiennent. Dans cette partie, nous étudierons les effets du dopage dans ce mode de sollicitation en se basant sur la structure décrite sur la Figure 118. Les équations régissant le couplage et les conditions aux limites appliquées demeurent identiques et une force de compression de  $90 \text{ nN}$  est uniformément appliquée au sommet du fil.

### 4.6.1 Modifications du diagramme de bande en compression

On explore tout d'abord la réponse piézoélectrique d'un fil de GaN non dopé soumis à une compression. On donne sur Figure 131, le profil de potentiel le long du fil ainsi que la distribution de ce dernier dans la structure pour un fil de  $600 \text{ nm}$  de longueur et  $50 \text{ nm}$  de diamètre.

En l'absence de dopants, on observe un potentiel piézoélectrique positif au sommet du fil, qui devient négatif au niveau du pied. Ce comportement correspond bien à la réponse d'un fil de polarité N en compression.

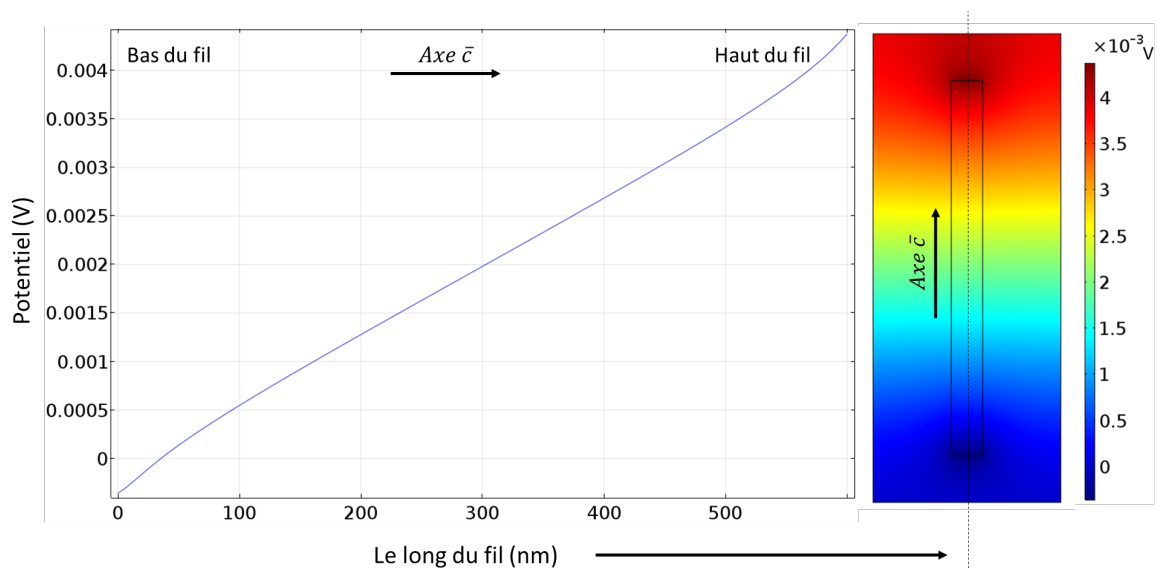


Figure 131. Profil et distribution du potentiel électrique le long d'un fil de GaN de polarité N ( $L = 600 \text{ nm}$  et  $2r = 50 \text{ nm}$ ) sans dopage. Le profil est tracé le long de la section verticale indiquée sur la cartographie.

Sous l'effet d'une force compressive le fil subira deux déformations simultanées.

1. Une déformation verticale engendrée par la sollicitation axiale du fil :

Cette déformation entraîne l'apparition du potentiel décrit sur la Figure 131. Celui-ci induit une baisse du niveau de la bande de conduction le long de la zone de potentiel positif, qui sera accompagnée de la création d'une zone d'accumulation, et une augmentation du niveau de la bande de conduction au niveau de la zone de potentiel négatif au pied du fil qui entraînera la création d'une zone de déplétion. Ces effets sont illustrés sur la Figure 132.



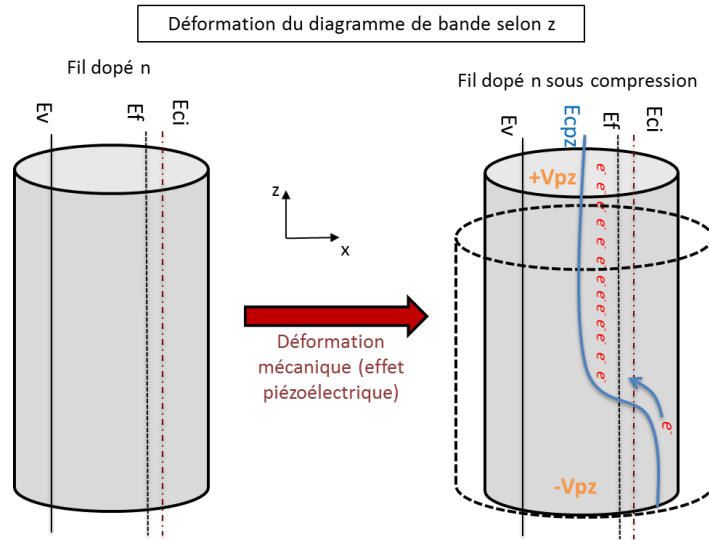


Figure 132. Illustration de la modification du diagramme de bande le long du fil sous l'effet de la déformation verticale.

2. Une déformation latérale engendrée par effet Poisson :

Cette déformation engendrera une elongation latérale du fil et l'apparition d'un potentiel négatif ( $-V_{pz}$ ) au niveau de ses faces latérales, en accord avec le comportement piézoélectrique d'un fil de GaN de polarité N. Ce potentiel négatif entraînera une augmentation locale du niveau de la bande de conduction au voisinage immédiat des faces latérales. Par conséquent, nous obtiendrons une zone de déplétion (limitée en épaisseur) au niveau de ces zones. Nous devrions donc nous attendre, le long du diamètre, à une accumulation des électrons au centre du fil et une concentration moins importante à proximité des faces latérales comme cela est illustré sur la Figure 133. Néanmoins, on ne devrait pas s'attendre à une grosse différence de concentration entre ces deux régions étant donné que la déformation par effet Poisson sera faible compte tenu du faible diamètre du fil comparé à sa longueur. Par ailleurs, cet effet va entrer en compétition avec les effets d'ancrage en surface du niveau de Fermi (pinning) qui sont négligés dans ces calculs.

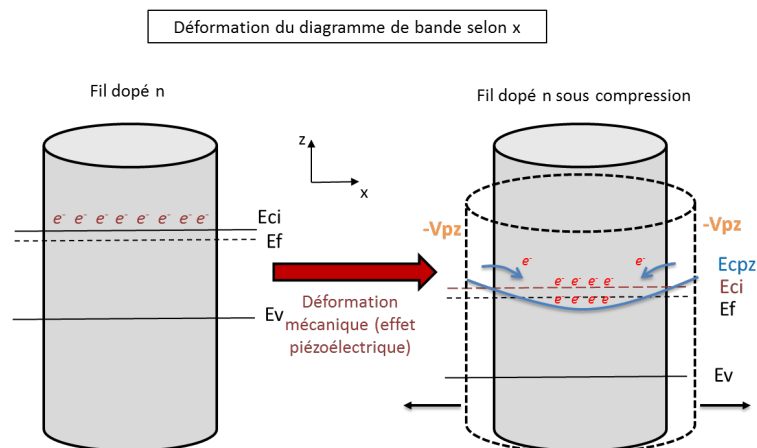


Figure 133. Illustration de la modification du diagramme de bande le long du diamètre du fil sous l'effet de la déformation latérale induite par effet Poisson.

Les effets de ces deux déformations seront combinés et la distribution finale des porteurs libres représentera la situation d'équilibre entre ces deux phénomènes qui se déroulent simultanément.

#### 4.6.2 Effets du dopage sur la distribution des charges libres et du potentiel : cas de la compression

En partant des équations introduites précédemment, nous avons calculé la distribution des porteurs libres et le profil de potentiel au sein d'un fil de  $600\text{ nm}$  de longueur et  $50\text{ nm}$  de diamètre soumis à une force verticale de  $90\text{ nN}$  et pour une concentration initiale de dopants  $N_d = 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ . On montre sur la Figure 134 les profils de la concentration des électrons le long du diamètre ( $z = L/3$ ) et le long de la section verticale du fil.

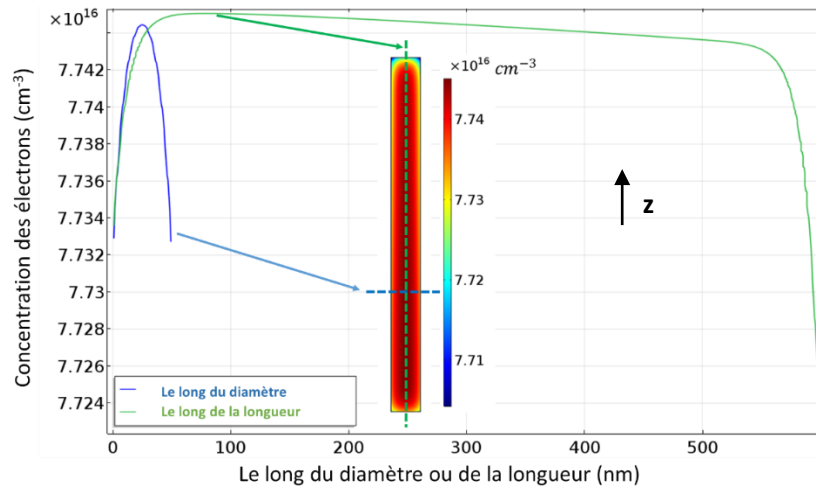


Figure 134. Profil de la concentration des porteurs libres le long du diamètre du fil et le long de sa longueur avec la cartographie correspondante pour  $L = 600\text{ nm}$  et  $2r = 50\text{ nm}$ . Ces données sont obtenues pour une force compressive de  $90\text{ nN}$  appliquée uniformément sur la face supérieure du fil.

Tout d'abord, nous remarquons que les variations calculées sont de très faible amplitude. En ce qui concerne la distribution des électrons le long du diamètre, nous remarquons une accumulation des porteurs au niveau du centre et une concentration qui décroît en s'approchant des faces latérales. Cette différence de concentrations entre ces deux régions est néanmoins petite pour les raisons évoquées précédemment dans notre analyse théorique. Par ailleurs, le profil de concentration le long de la longueur démontre l'existence de zones de déplétion au niveau des deux extrémités et d'une zone d'accumulation de concentration quasi-constante le long de la section verticale au milieu du fil (section tracée en vert sur Figure 134). Comme nous l'avons expliqué précédemment, la zone de déplétion située au pied du fil est attribuée à l'augmentation du niveau de la bande de conduction provoquée par la présence d'un potentiel piézoélectrique négatif dans cette région (cf. Figure 131). Le plateau quasi-constant le long de la longueur est à la fois la conséquence du confinement des électrons au centre, à cause de l'augmentation du niveau de la bande de conduction au niveau des bords (effet Poisson), et à la création d'une zone d'accumulation le long du fil correspondant à la zone de potentiel piézoélectrique positif (cf. Figure 132 et Figure 133). La chute de concentration au niveau du sommet est probablement le résultat de la présence d'une concentration importante des donneurs ionisés dont la présence devrait être très réduite le long de l'axe vertical du fil (tracé en vert sur Figure 134).

Le profil du potentiel le long du fil ainsi que sa cartographie complète dans la structure sont donnés sur la Figure 135. Nous observons l'écrantage complet de la zone de potentiel négatif accompagné d'une augmentation considérable du potentiel au niveau du sommet. Le potentiel pris au niveau de cette extrémité du fil (le sommet) passe de  $4.5\text{ mV}$ , obtenu en l'absence de dopants (Figure 131), à  $62\text{ mV}$  en présence de dopants soit quasiment 13 fois la valeur initiale obtenue par le seul effet piézoélectrique. Cette augmentation

est due à l'accumulation des donneurs ionisés dans cette région qui créent localement un potentiel positif qui vient s'ajouter au potentiel piézoélectrique. Cette explication est cohérente avec l'hypothèse que nous avons formulée dans le paragraphe précédent à propos de l'origine de la zone de déplétion visualisée au niveau du sommet et que nous avons également attribuée à la présence des donneurs ionisés en forte concentration. Par conséquent, pour des fils de GaN utilisés en structure capacitive, le dopage jouera un rôle bénéfique sur la génération de potentiel (et donc sur les niveaux de signaux mesurés) puisque ce dernier est fortement augmenté.

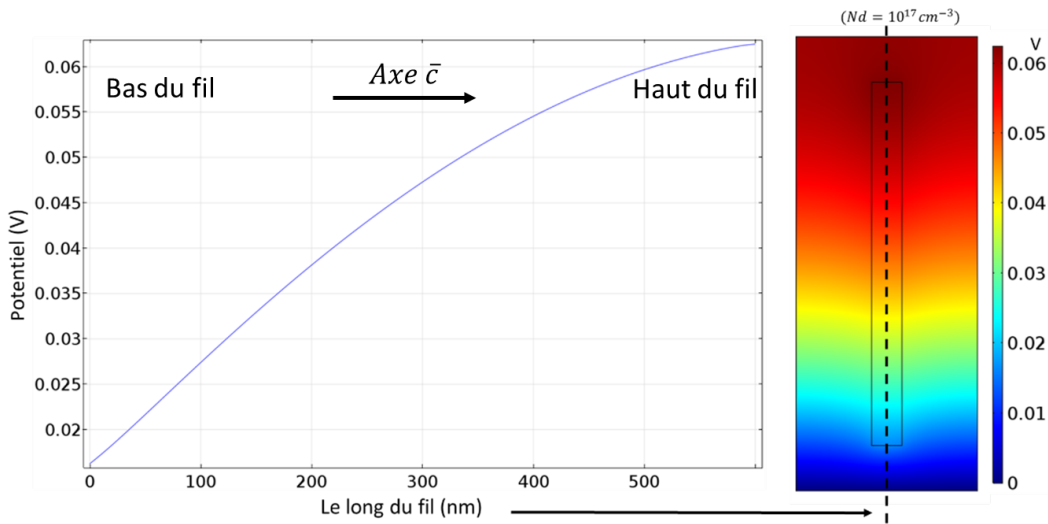


Figure 135. Profil et distribution du potentiel le long d'un fil de GaN ( $L = 600 \text{ nm}$ ,  $2r = 50 \text{ nm}$ ) dopé  $n$  ( $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) sous l'effet d'une force de compression de  $90 \text{ nN}$  appliquée uniformément sur la face supérieure du fil.

Ces observations justifieraient également l'absence de signaux électriques dans certains dispositifs fonctionnant en contact Schottky et utilisant des fils de GaN dopés  $n$  [60]. Le fonctionnement du dispositif présenté par Wang et *al.*, illustré ci-contre, consiste à exploiter le potentiel piézoélectrique négatif créé au pied des fils de GaN (intégration verticale) pour baisser la barrière de potentiel entre le GaN et le silicium et permettre aux électrons de circuler à travers le métal de l'électrode d'argent située au bas du dispositif (cas  $V_{pz} < 0$  sur Figure 137)<sup>16</sup>. Néanmoins, l'écrantage de la zone de potentiel négatif au pied du fil et l'inversion de son signe engendrée par la présence de dopants, entraînent une augmentation de la barrière de potentiel (cas  $V_{pz} > 0$  sur Figure 137) ce qui bloque les électrons au sein du GaN et empêche la circulation d'un courant dans le circuit externe.

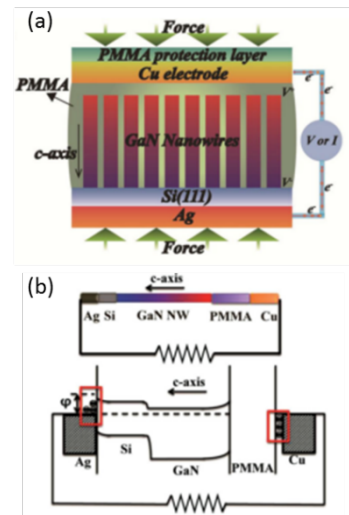


Figure 136. (a) Schéma du dispositif et (b) du diagramme de bande de l'empilement montrant le mode de fonctionnement [60].

<sup>16</sup> L'empilement Ag/Si/GaN peut être, dans ce cas, comparé à un contact Schottky car en effet, le silicium joue le rôle d'une couche de transfert avec un diagramme de bande plat. Ainsi, les électrons qui traverseront la barrière GaN/silicium, sous l'effet de la diminution de la barrière de potentiel par effet piézoélectrique, vont être transférés vers le contact Métallique (Ag).

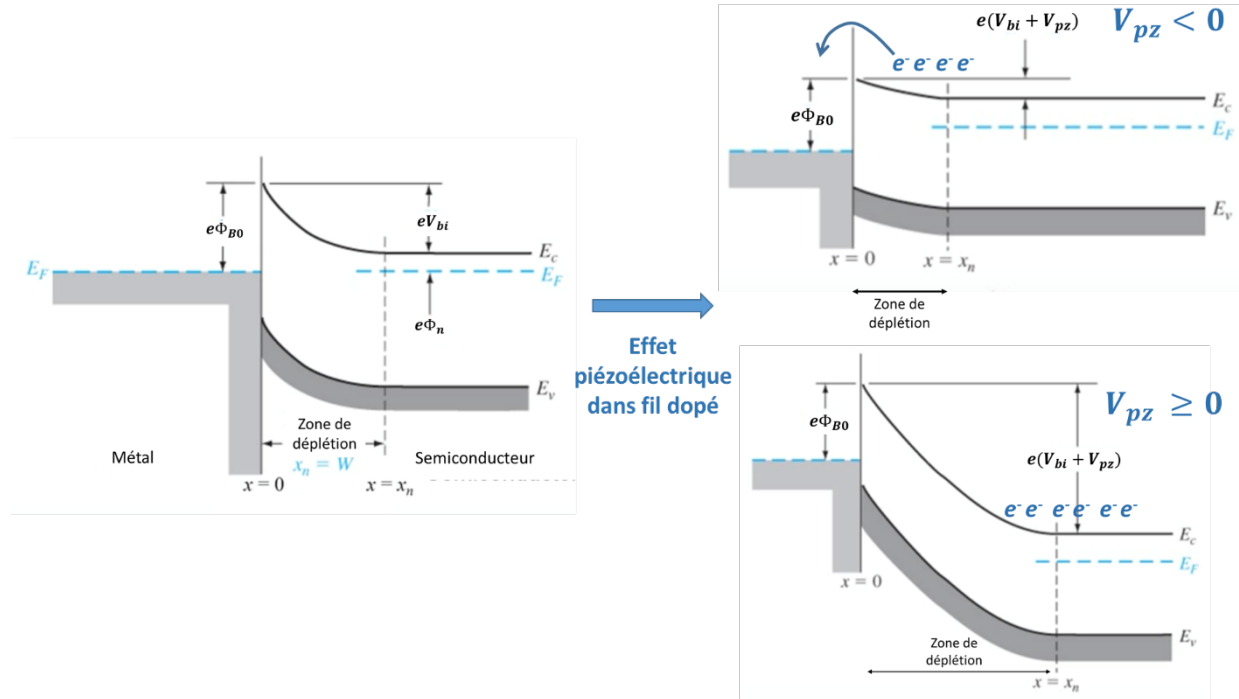


Figure 137. Schéma du diagramme de bande d'un contact Schottky et les modifications de ce dernier en présence d'un potentiel piézoélectrique positif ( $V_{pz} > 0$ ) et négatif ( $V_{pz} < 0$ ) au sein du semi-conducteur.

Par la suite, nous avons exploré la variation du potentiel en fonction de la longueur des fils pour une gamme de longueurs comprise entre 200 et 1000 nm. La Figure 138 montre l'évolution du potentiel pris au sommet du fil en fonction de sa longueur pour un diamètre fixé à 50 nm, une force verticale de 90 nN et une concentration de dopants  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

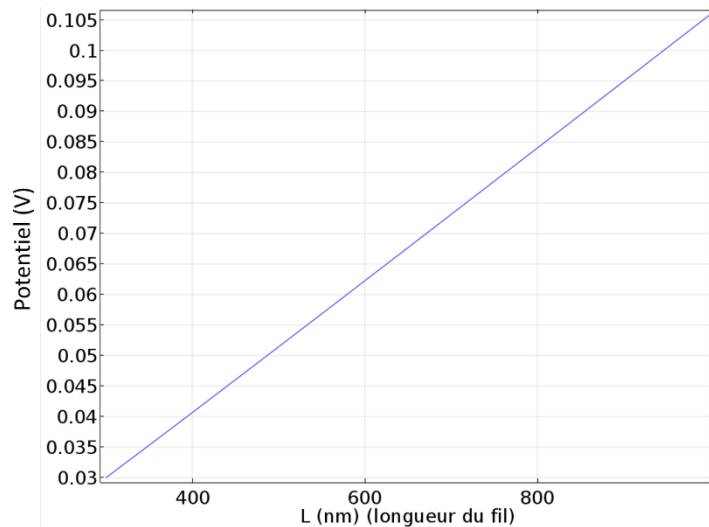


Figure 138. Evolution du potentiel pris au sommet du fil de GaN dopé ( $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction de sa longueur pour une force de compression de 90 nN. Le diamètre du fil est de 50 nm.

Nous observons une tendance croissante du potentiel en fonction de  $L$  qui se justifie par les mêmes considérations mécaniques que nous avons présentées dans le cas de la flexion (paragraphe 4.4.4), à savoir l'augmentation du rapport d'aspect de la structure qui la rend plus sensible à la sollicitation mécanique. Nous avons également étendu notre étude aux fils longs ( $> 10 \mu\text{m}$ ), pouvant être obtenus par MOVPE. Dans ce cas de figure, nous avons limité la force de compression appliquée aux microstructures à 10 nN

uniquement pour éviter les flambements pouvant avoir lieu à cause du grand rapport d'aspect des fils longs [156], et pouvoir visualiser les seuls effets de la compression. On donne sur la figure suivante, l'évolution du potentiel électrique pris au sommet du fil en fonction de la longueur ainsi que le profil le long de l'axe vertical de fils de différentes longueurs. Nous observons des effets similaires aux résultats obtenus dans le cas de fils plus courts, à savoir :

- Ecrantage de la zone de potentiel négatif au pied du fil.
- Augmentation de la valeur du potentiel le long et au sommet du fil.
- Augmentation de la valeur du potentiel prise au sommet du fil en fonction de la longueur.

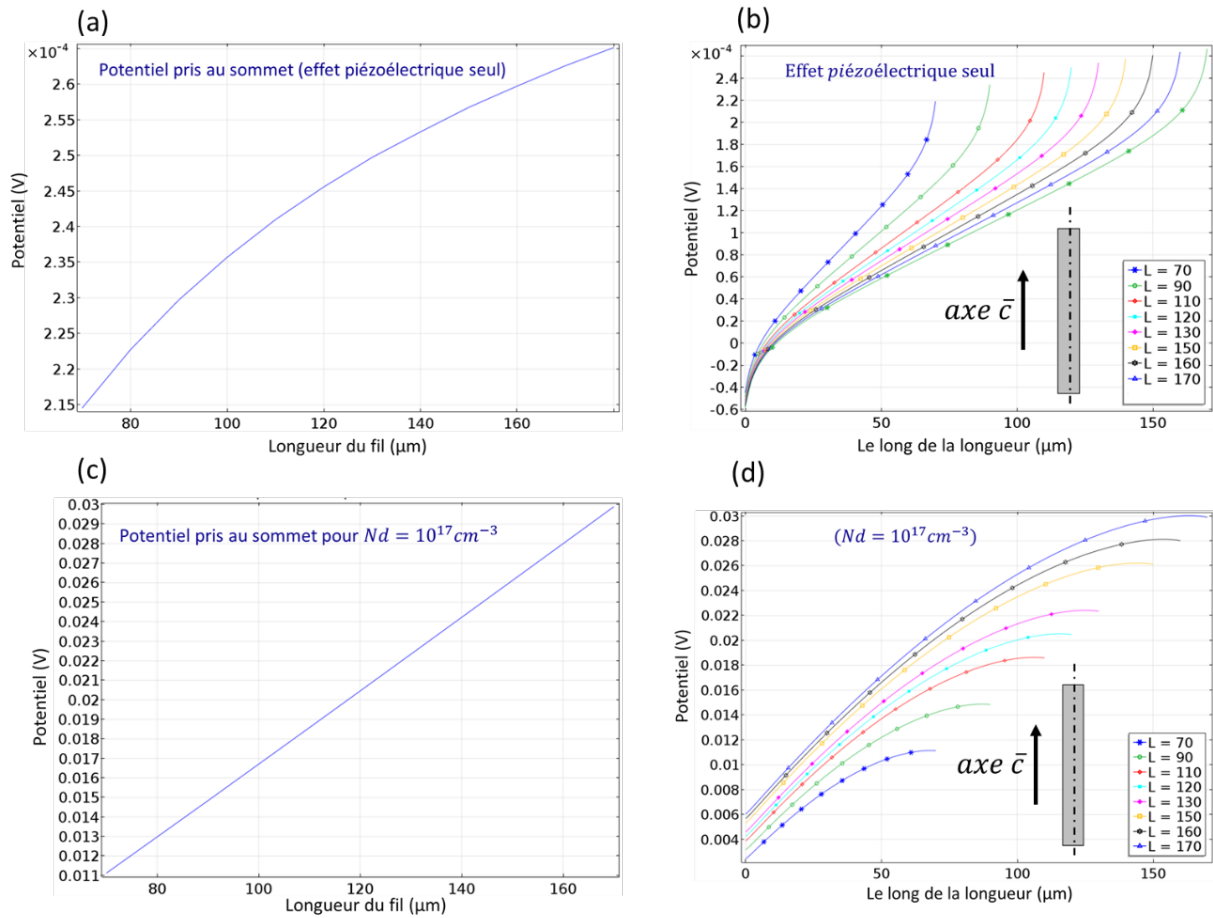


Figure 139. (a) Evolution du potentiel piézoélectrique pris au sommet d'un fil de GaN non dopé de polarité N en fonction de sa longueur. (b) Profil du potentiel piézoélectrique tracé le long de la section verticale du fil pour plusieurs valeurs de longueur L en absence de dopage. (c) Evolution du potentiel pris au sommet d'un fil de GaN dopé n en fonction de la longueur. (d) Profil du potentiel le long de la section verticale pour plusieurs valeurs de longueur L en présence du dopage. La concentration des dopants est  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le diamètre du fil est fixé à  $1.2 \mu\text{m}$  et la force compressive est de l'ordre de  $10 \text{ nN}$ .

Nous avons par la suite étudié les effets du dopage dans ces mêmes fils pour évaluer les effets des concentrations importantes de dopants induites par la croissance MOVPE et qui sont généralement supérieures à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Nous donnons sur la Figure 140 l'évolution du profil de potentiel pris le long d'un fil ( $L = 110 \mu\text{m}$ ,  $2r = 1.2 \mu\text{m}$ ) pour des concentrations de donneurs de  $10^{18}$ ,  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

L'influence du dopage pour des fils longs obéit aux mêmes tendances que celles calculées pour les courtes longueurs comme le montre la Figure 140. On remarque que les profils de potentiel se superposent pour toutes les valeurs de  $N_d$  dans la gamme  $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Ce résultat se justifie par le caractère métallique des fils acquis pour des fortes concentrations de dopants que nous avons également observé pour les fils de GaN courts (section 4.5.2). Il montre également que pour ces fils, la transition entre un comportement semiconducteur et métallique a lieu pour  $N_d$  compris entre  $10^{17}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nous remarquons également que la valeur du potentiel calculée au sommet du fil ( $= 21 \text{ mV}$ ) est supérieure à celle obtenue par le calcul basé sur le seul effet piézoélectrique ( $= 18 \text{ mV}$  sur la Figure 139(b) pour  $L = 110 \text{ }\mu\text{m}$ ). Par conséquent, ces résultats expliquent les hauts niveaux de potentiel mesurés lors des caractérisations électriques des capteurs en structure capacitive (section 3.3 chapitre 3). En effet, pour les valeurs des contraintes mécaniques appliquées ( $\leq 1 \text{ N/cm}^2$ ) il est difficile d'imaginer obtenir des tensions de l'ordre de  $2 \text{ V}$  par l'effet piézoélectrique seul. Ainsi, les signaux mesurés proviendraient également des effets du dopage qui ont tendance à augmenter la valeur du potentiel au sommet du fil comme le montre la Figure 139.

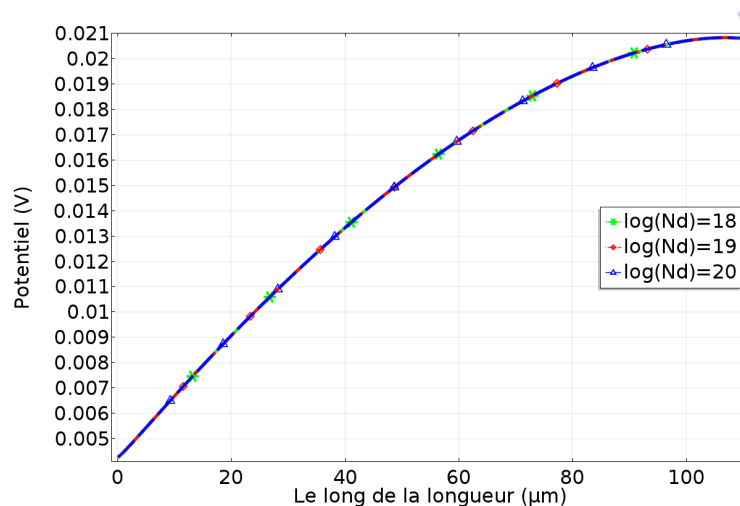


Figure 140. Profil du potentiel pris le long de la longueur du fil pour plusieurs valeurs de  $N_d$ . Le fil possède une longueur de  $110 \text{ }\mu\text{m}$ , un diamètre de  $1.2 \text{ }\mu\text{m}$  et est soumis à une compression de  $10 \text{ nN}$ .

On constate à partir de tous ces résultats que la problématique du dopage des fils piézoélectriques est complexe. On est loin des affirmations simplistes qu'on peut parfois lire dans la littérature ou qu'on peut entendre lors des conférences qui stipulent qu'un fort dopage est nécessairement responsable de l'annihilation complète des signaux piézoélectriques. D'un point de vue expérimental, les effets du dopage ne sont pas simples à décrire ou à prévoir étant donné qu'ils dépendent de plusieurs paramètres souvent corrélés comme la forme de la nanostructure, sa polarité, la présence ou non de plusieurs polarités, le niveau de dopage et le profil de sa concentration le long du fil, les dimensions du nanomatériau, *le point de mesure le long de la structure* ou encore la mécanique de la déformation<sup>17</sup>. De plus, nous rappelons que ces études ont été réalisées pour des amplitudes constantes de contrainte. Par conséquent, l'étude en fonction de la déformation peut à son tour révéler des effets supplémentaires. Par ailleurs, si le dopage peut parfois

<sup>17</sup> Dans certains cas caractérisation de nanofils piézoélectriques, il parfois nécessaire de soumettre le fil à une compression pour pouvoir activer les effets de la déformation en flexion [25], [26] ce qui donnera lieu à des effets combinés.

empêcher le fonctionnement des dispositifs en contact Schottky (section 4.4.3 et Figure 123), nous démontrons ici par le calcul et expérimentalement qu'il est avantageux d'utiliser des fils fortement dopés pour la fabrication de dispositifs capacitifs puisque l'introduction des dopants tend à augmenter le niveau de potentiel au sommet du fil et les signaux électriques mesurés en conséquence (Figure 135 et Figure 139).

## 4.7 Résumé et conclusion

Nous avons étudié dans cette partie les phénomènes de dopage dans les nanofils semiconducteurs piézoélectriques en s'appuyant sur des simulations en éléments finis qui couplent la physique des semiconducteurs aux équations de la piézoélectricité. Les résultats présentés concernant la modification de la distribution des charges libres et du profil de potentiel piézoélectrique sont en accord avec la théorie et sont similaires aux tendances observées dans la littérature : en particulier l'apparition d'une zone d'accumulation des électrons au niveau de la région de potentiel positif qui fait baisser la bande de conduction, puis d'une zone de déplétion là où le niveau de cette bande est augmenté (zone de potentiel négatif). En outre nous avons aussi montré que le dopage entraînait l'écrantage et l'inversion totale du potentiel piézoélectrique.

Dans ce travail, nous avons pu pousser les études plus loin en tenant compte de la non-linéarité mécanique et en explorant le cas des fils fortement dopés (dégénérés), choses qui ont été peu abordées dans la littérature. Pour une déformation en flexion, nous avons montré que les effets observés dépendaient de la position le long de l'axe vertical avec de forts gradients surtout au pied du fil, où la tension mécanique est maximale. De plus, nous avons observé que les fils de GaN acquièrent un comportement métallique à partir d'une concentration de dopant de l'ordre de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  (Figure 127). Au-delà de cette valeur, une accumulation de charges de signes opposés est observée sur les faces latérales des fils correspondant aux régions positive et négative du potentiel piézoélectrique. Ce comportement métallique a été confirmé en calculant le potentiel piézoélectrique dans le fil pour des valeurs supérieures à  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ . Ce calcul a montré que, pour une amplitude de contrainte donnée, le profil de potentiel demeure identique au-delà de cette valeur de concentration de dopants (Figure 129). Quant à la distribution des charges, celle-ci conserve le même profil avec des niveaux de concentration des porteurs libres différents (Figure 130).

Le cas particulier de la déformation a révélé des effets différents. Nous avons observé l'apparition de zones de déplétion aux niveaux des extrémités du fil (pied et sommet) et une accumulation des électrons au centre, le long de sa longueur. Ces effets proviennent de la combinaison des déformations axiale et latérale que subit le fil en compression et qui modifie le diagramme de bande dans la structure le long de deux directions (Figure 132 et Figure 133). Nous avons également montré que, dans ce mode de sollicitation, le potentiel est fortement augmenté au niveau du sommet du fil (Figure 135 et Figure 139).

Les simulations réalisées ont également permis d'expliquer quelques résultats expérimentaux, rapportés dans la littérature, concernant les effets du dopage des fils piézoélectriques sur la réponse électrique de nanogénérateurs opérant en mode Schottky [60]. En effet, nous avons montré que la présence de dopants engendre une augmentation de la barrière de potentiel du contact Schottky, ce qui empêche les électrons de circuler dans le circuit externe de mesure dans les deux cas de figures présentés (Figure 123 et Figure 137).

L'existence d'une forte concentration de dopants dans les microfils de GaN crûs par MOVPE n'empêche pas le fonctionnement des capteurs piézoélectriques en structure capacitive et a plutôt tendance à augmenter le niveau de potentiel fourni : le caractère transitoire de l'effet piézoélectrique entraîne l'activation des effets liés au dopage pendant un laps de temps très court correspondant à la dynamique de la génération piézoélectrique. Néanmoins, dans des applications optoélectroniques telles que les LEDs, les effets engendrés par le dopage couplés à l'effet piézoélectrique peuvent fortement influencer la physique du dispositif et modifier son comportement [157][158][159]. Ce phénomène peut aussi offrir une marge de manœuvre pour améliorer les rendements des LEDs ou contrôler les degrés d'émission [160][161]. En outre, cette étude se révélerait particulièrement importante pour la compréhension des mécanismes de récupération de potentiel dans la configuration de dispositifs en contact Schottky.

Finalement, le modèle développé dans le cadre de cette étude peut parfaitement être adapté à d'autres dispositifs utilisant des matériaux piézoélectriques semiconducteurs. Il pourra par exemple servir pour étudier les effets de dopage dans les structures émettrices de lumière ou pour l'étude physique des transistors HEMTs. Dans ce cas, on pourrait explorer l'effet du dopage résiduel sur le diagramme de bande à l'interface AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> par exemple pour comprendre son impact sur les propriétés de conduction du gaz 2D [68].



## Chapitre 5 Conclusions et perspectives

Cette thèse a porté sur l'étude et le développement de capteurs de force souples à base de fils piézoélectriques de nitrure de gallium. Nous avons abordé dans ces travaux de nombreux aspects liés à ces dispositifs en traitant de la synthèse des fils, leur assemblage, la fabrication des capteurs et la caractérisation électrique. Ces études ont été appuyées par des simulations en éléments finis qui nous ont permis d'approfondir la compréhension des mécanismes physiques de leur fonctionnement et qui nous ont permis de guider la conception de capteurs performants.

Les fils de GaN sont crûs par épitaxie en phase vapeur à partir d'organométalliques (MOVPE) sous flux de silane. Cette méthode est caractérisée par des taux de croissance largement supérieurs à ceux obtenus par MBE et pouvant dépasser, dans nos conditions de travail, les  $60 \mu\text{m}/\text{heure}$ . Elle permet de réaliser des structures unidimensionnelles très originales : ultra longues, à fort rapport d'aspect ( $> 10$ ) et dotées d'une excellente qualité cristalline. Les fils synthétisés sont crûs le long de l'axe  $\bar{c}$  (polarité N), ils possèdent une section hexagonale et une forme légèrement conique ( $0.2 - 2.1^\circ$ ). Par ailleurs, la technique MOVPE offre la possibilité de contrôler la géométrie du matériau déposé à travers la modification des conditions de croissance. Ce point fut un avantage considérable compte tenu de notre but applicatif.

Les fils ont été utilisés pour la fabrication de capteurs souples suivant deux architectures de dispositifs :

- Une architecture dite *horizontale* (**chapitre 2**) dans laquelle les fils sont disposés horizontalement au sein d'une couche de diélectrique<sup>18</sup> en structure capacitive. Dans cette géométrie, nous avons démontré que la forme conique des fils est essentielle à la génération du potentiel du fait de l'asymétrie induite par celle-ci et de la position inclinée de l'axe piézoélectrique ( $\bar{c}$ ) par rapport à la surface plane du substrat. La réalisation de cette configuration nécessite le recours à des méthodes d'assemblage par voie chimique (BOOSTREAM®, Langmuir Blodgett). Les fils de GaN sont détachés du substrat de croissance puis sont fonctionnalisés en solution aqueuse avant d'être transférés à la surface du dispositif final. Ces méthodes sont caractérisées par une forte variabilité induite par le manque de contrôle de l'orientation relative des fils dès lors qu'ils sont mis en solution dans un liquide. Les mesures que nous avons réalisées sur les dispositifs démontrent les répercussions du procédé sur les niveaux de signaux piézoélectriques récoltés. Nous avons montré que ces derniers variaient d'un dispositif à un autre, fabriqués à partir de fils issus d'une même croissance, et variaient aussi au sein du même dispositif en fonction de la zone sollicitée. Cette variabilité est attribuée au caractère désorganisé des assemblées de fils et aux orientations relatives aléatoires induites par les procédés. Cette hypothèse a été vérifiée par des simulations en éléments finis tenant compte du caractère polaire des microstructures. Nous avons montré grâce à ces calculs, restreints à des cellules élémentaires contenant 2 ou 4 fils, que le potentiel électrique variait fortement en fonction de leur position relative. Il est ainsi évident que l'étape d'assemblage est cruciale et déterminante quant aux performances électriques des dispositifs finaux. Néanmoins, malgré ces difficultés, cette architecture a l'avantage d'être très fine et conformable. Les dispositifs horizontaux

---

<sup>18</sup> Le diélectrique utilisé dans cette configuration est le parylène. Il est choisi pour son excellente conformabilité et la facilité du procédé de dépôt par évaporation sous vide. Les épaisseurs des couches réalisées varient entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ .

sont par ailleurs bien adaptés à la détection de mouvements vibrationnels compte tenu de la large surface de contact avec le matériau actif que procure l'assemblage horizontal.

- L'architecture *verticale* (**chapitre 3**) consiste à intégrer les fils verticalement dans une matrice souple en conservant l'orientation relative issue de la croissance pour s'affranchir des problématiques engendrées par l'assemblage par voie chimique. Ces capteurs sont fabriqués par l'intermédiaire d'un procédé simple, efficace et facilement réalisable qui consiste à déposer une couche de PDMS à la surface d'un substrat de croissance par spin-coating, chauffer puis peler la membrane. Lors du pelage, cette dernière emporte avec elle les fils de GaN. La structure capacitive est réalisée en déposant un empilement d'électrodes Ti/Au sur les deux faces ou bien en assemblant la membrane sur des substrats PET couverts d'ITO<sup>19</sup>. Contrairement aux capteurs à fils horizontaux, la forme conique des fils n'intervient pas dans le processus de génération du potentiel électrique. Ce dernier est issu de la séparation verticale des charges le long de l'axe piézoélectrique principal des fils. Nous avons montré par le biais de simulations en éléments finis que le rendement de conversion électromécanique des capteurs pouvait être considérablement amélioré par l'introduction de fils très longs de GaN ( $> 100 \mu\text{m}$ ). L'utilisation de ces derniers améliore également la sensibilité des capteurs vis-à-vis de la force appliquée. Nous avons pu donc exploiter la flexibilité qu'offre le procédé de croissance pour optimiser les signaux en jouant sur la géométrie des fils. Par ailleurs, nous avons également montré qu'une couche de PDMS très épaisse avait tendance à réduire le signal électrique et que son épaisseur devait être déterminée en fonction des fils utilisés de telle sorte à ce qu'elle ne dépasse pas 1.5 fois leur longueur afin de minimiser les pertes diélectriques et maximiser la déformation subie par les fils. Ces règles de dimensionnement furent, par la suite, vérifiées et validées expérimentalement en caractérisant plusieurs capteurs que nous avons fabriqués. Un banc de compression automatisé a été utilisé dans ce contexte et une électronique de lecture a été développée pour permettre de mesurer de manière rigoureuse les signaux piézoélectriques qui peuvent atteindre plusieurs volts avec les meilleurs dispositifs. Le modèle électrique équivalent que nous avons proposé a permis de comprendre le mécanisme de génération piézoélectrique en assimilant le matériau à une source de tension possédant une impédance interne sous forme d'un circuit *RC*. Les pics positifs et négatifs correspondent à des cycles de charge et de décharge de capacité. L'étude dynamique réalisée au moyen d'un analyseur d'impédance nous a permis d'observer une dégradation de la capacité interne du capteur à haute fréquence ( $> 20 \text{ kHz}$ ).

Nous dressons sur le tableau suivant une comparaison générale des deux architectures pour synthétiser leurs avantages et leurs inconvénients respectifs :

---

<sup>19</sup> L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée par la vitesse du dépôt. Elle est définie en fonction de la longueur des fils qui y sont incorporés selon un rapport épaisseur sur longueur compris entre 1.2 et 2, ce qui correspond à des épaisseurs inférieures ou égales à  $300 \mu\text{m}$ . En ce qui concerne les électrodes métalliques, les couches de titane et d'or font  $10 \text{ nm}$  et  $200 \text{ nm}$  respectivement. Le substrat PET utilisé fait  $175 \mu\text{m}$  d'épaisseur avec une couche d'ITO de  $200 \text{ nm}$ .

	Horizontale	Verticale
<b>Complexité de fabrication</b>	Oui (nécessité d'un appareillage spécifique)	Non
<b>Temps de fabrication</b>	3-4 jours	8h, croissance comprise (1h30 pour dispositif seul)
<b>Variabilité du procédé</b>	Oui	Limitée à la variabilité de la croissance
<b>Flexibilité</b>	Oui	Oui
<b>Épaisseur de l'empilement</b>	5-10 $\mu\text{m}$	50-250 $\mu\text{m}$
<b>Intégration sur surface large</b>	Oui (dépend de la taille du banc d'assemblage)	Oui (en fonction du substrat de croissance)
<b>Évolution des signaux en fct de la géométrie des fils</b>	$V \nearrow$ quand $L \searrow$ $V \nearrow$ quand densité $\nearrow$	$V \nearrow$ quand $L \nearrow$ $V \nearrow$ quand densité $\nearrow$
<b>Amplitude des signaux (excitation manuelle)</b>	Jusqu'à 2 V	Jusqu'à 4 V
<b>Détection dynamique (vibratoire)</b>	Oui (large surface de contact avec le matériau actif)	Efficace uniquement avec une très forte densité
<b>Détection statique</b>	Oui	Oui
<b>Améliorations possibles</b>	Limiter la variabilité du procédé (difficile)	Utilisation de croissances sélectives (contrôle de densité) Homogénéisation des longueurs

Tableau 16. Tableau comparatif dressant les caractéristiques, les avantages et les inconvénients des deux structures de capteur étudiées : horizontale et verticale.

Dans le **chapitre 4**, nous avons traité de la problématique du dopage dans les nano-fils piézoélectriques de GaN. Nous avons expliqué la physique régissant le couplage des équations de la piézoélectricité et celles de la physique des semi-conducteurs et nous avons mis en place un modèle générique qui peut être utilisé pour tout type de matériaux semi-conducteurs piézoélectriques. Pour les fils de GaN en flexion, nous avons montré que la présence de dopants de type  $n$  engendre l'écrantage et l'inversion du potentiel piézoélectrique. Cet effet est accompagné de la création d'une zone de déplétion au niveau de la face latérale subissant une traction et une zone d'accumulation au voisinage de la face latérale compressée. En outre, nous avons pu, à travers ces résultats, justifier l'absence de signaux lors des caractérisations électriques en contact Schottky de fils de GaN fortement dopés. En effet, l'inversion du signe de potentiel (qui devient entièrement positif au sommet) engendre l'augmentation de la barrière de potentiel du contact Schottky et empêche les électrons de circuler dans le circuit externe de mesure. Dans le cas de la sollicitation en compression, nous observons la création d'une zone de déplétion au pied du fil et une zone d'accumulation le long de sa longueur correspondant aux zones de potentiel négatif et positif respectivement. L'accumulation des porteurs libres au centre du fil est induite à la fois par l'augmentation du niveau de la bande de conduction au voisinage des faces latérales, sous l'effet du potentiel négatif créé localement dans cette zone à cause de l'élongation latérale engendrée par effet Poisson, et par le confinement des électrons dans le centre sous l'effet de la déformation verticale. En outre, la zone de déplétion qui apparaît au niveau du sommet est due à l'existence d'une forte concentration de donneurs ionisés dans cette région. Nous avons également observé l'augmentation du potentiel au niveau du sommet, ce qui est bénéfique du point de vue du rendement des capteurs à structure capacitive utilisant les fils de GaN dopés. Par ailleurs, l'inversion du potentiel piézoélectrique observée au pied du fil nous a permis d'expliquer l'absence de signaux électriques dans des dispositifs présentés dans la littérature utilisant des fils de GaN dopés  $n$ .

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives d'études. Du point de vue de la modélisation physique, on pourrait assembler les briques de simulation développées pour construire un modèle sous forme d'une application COMSOL® qui permet de simuler le comportement dynamique d'un dispositif complet constitué d'une assemblée de fils en tenant compte de l'effet piézoélectrique, de l'électrostatique et de l'effet du dopage. Dans ce cas, il faudrait aussi y rajouter (i) les effets d'ancrage du niveau de Fermi sur les surfaces qui sont particulièrement importants pour les petits diamètres, (ii) les effets de mélange de polarités à l'intérieur des fils (objectif fondamentalement très intéressant) et (iii) mieux prendre en compte les effets des glissements d'interface fil/diélectrique. Cette application aurait pour but de permettre à l'utilisateur de simuler la réponse électrique d'un dispositif quelconque, qu'il définira par la donnée de certains paramètres expérimentaux essentiels comme :

- Le temps de croissance des fils, à partir duquel on pourra définir la longueur des fils selon la courbe expérimentale présentée sur la Figure 22 (Chapitre 1).
- Le flux du gaz porteur utilisé pendant la croissance.
- La densité des fils, qui permettra de définir la distance moyenne entre ces derniers.
- Le niveau du dopage.
- La nature du diélectrique, qui déterminera sa permittivité relative, son module de Young et son coefficient de Poisson.
- La vitesse du dépôt par revêtement centrifuge (spin-coating), qui permettra de définir l'épaisseur de la couche diélectrique à travers une loi empirique qu'on intégrera dans le modèle.
- La nature et l'amplitude de la force appliquée.

L'application COMSOL® permettrait à n'importe quel utilisateur, même novice, d'étudier le comportement du dispositif en fonction de ces paramètres, sans avoir besoin de connaître le logiciel et les modalités de construction des modèles. Ce serait une sorte de « boîte » qui prendrait en entrée un certain nombre de paramètres et donnerait en sortie des grandeurs choisies par l'utilisateur. Elle permettrait ainsi d'ajuster le design du composant à l'application visée.

Par ailleurs, ce modèle purement physique peut être complété par l'ajout d'une brique électronique à travers l'implémentation d'un circuit équivalent qui représenterait l'étage de la mesure électrique (Figure 61), pour se rapprocher des résultats de la caractérisation électrique. Le module « AC/DC-Circuit électrique » de COMSOL® Multiphysiques serait intéressant à exploiter dans ce dessein. Par cette étude, on aura modélisé un système complet.

Dans la continuité du premier point, il serait aussi intéressant de confronter les modèles mis en place (électrique et éléments finis) aux résultats de la caractérisation dans le but d'aligner les résultats des calculs sur les mesures électriques. Le module « Optimisation » de COMSOL® Multiphysiques offre la possibilité d'ajuster la sortie d'un modèle en éléments finis par la donnée des valeurs réelles des grandeurs simulées (issues de mesures ou de caractérisations), en l'occurrence le potentiel. Mais en ce qui concerne le modèle électrique, des améliorations doivent être apportées pour intégrer la dépendance de  $C$ ,  $R$  et  $V_{pz}$  de la fréquence d'excitation pour utiliser des valeurs plus ou moins exactes de ces paramètres (Figure 106). Une loi donnant la valeur de  $V_{pz}$  du modèle électrique en fonction de la fréquence pourrait être retrouvée à partir de calculs théoriques de la piézoélectricité (méthode *ab-initio* par exemple).

Du point de vue expérimental, on pourrait réaliser des croissances localisées (SAG: Selective Area Growth) et les utiliser pour la fabrication de capteurs verticaux. Cette méthode, qui permet de contrôler rigoureusement et efficacement la densité des fils ainsi que les rapports de remplissage de surface (cf. Figure 90),

serait utile pour limiter la variabilité due à la croissance auto-organisée en termes de distribution des fils. De plus, nous avons aussi remarqué que le recours à ce type de croissance limite l'inhomogénéité des longueurs des fils. L'inconvénient majeur de cette solution vient du fait que la croissance devient plus complexe (préparation d'un substrat ayant une couche de croissance sélective) et donc plus chère. De plus, il n'a jamais été démontré dans la littérature des croissances de fils très longs avec cette méthode. Cela représente donc un véritable challenge pour les équipes d'épitaxie.

D'autre part, dans cette thèse, nous avons uniquement développé des dispositifs à structure capacitive. On pourrait s'inspirer directement des travaux de la littérature pour créer des structures multicouches, tout au moins bicouches. Mais, il serait également intéressant de se pencher sur la réalisation de capteurs opérant avec des contacts Schottky entre les fils et les électrodes. Ce travail peut être accompagné de simulations piézoélectrique-semiconducteur, exploitant les modèles déjà mis en place, pour évaluer la possibilité d'avoir de bonnes performances de capteurs avec cette architecture. Ainsi, on étudiera également l'influence du dopage sur la physique du contact Schottky et on pourra conclure quant à la possibilité d'utilisation des fils de GaN fortement dopés crûs par MOVPE sous flux de silane ; étant donné que des niveaux de dopage très élevés ( $10^{19}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ont tendance à influencer fortement la barrière Schottky. Dans ce contexte, nous serons également confrontés aux problématiques liées aux caractéristiques du contact Schottky rapportées dans la littérature (géométrie, surface, choix du métal, ...), qu'il faudra également modéliser et prendre en compte.

Pour terminer, afin d'améliorer la flexibilité et l'intégrabilité de nos dispositifs, l'on pourrait envisager de développer une électronique de lecture flexible qui puisse être intégrée sur le même substrat que le capteur. Dans ce contexte, le CEA peut capitaliser sur le savoir-faire du LITEN ainsi que les plateformes technologiques d'électronique souple dont il dispose. On obtiendrait ainsi un système entièrement flexible et facilement intégrable. A l'issue de ces réalisations, le CEA aura développé un savoir-faire considérable dans cette thématique et aura une maîtrise pointue et rigoureuse de cette technologie. Ceci pourra faciliter sans doute un éventuel transfert technologique ou industrialisation qui pourront s'appuyer sur les atouts développés en termes de modélisation physique et de simulation ainsi que la mise en place d'un banc de caractérisation et la réalisation d'une électronique de mesure.

## Références:

- [1] B. Y. M. M. Waldrop, O. F. M. S. Law, and M. Interesting, "THE SEMICONDUCTOR INDUSTRY WILL SOON ABANDON ITS PURSUIT OF MOORE'S LAW.," *Nature*, pp. 144–147, 2016.
- [2] R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, "Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 321, no. 5891, pp. 936–9, Aug. 2008.
- [3] M. P. Stoykovich, H. Kang, K. C. Daoulas, G. Liu, C. Liu, J. J. de Pablo, M. Müller, and P. F. Nealey, "Directed self-assembly of block copolymers for nanolithography: fabrication of isolated features and essential integrated circuit geometries.," *ACS nano*, vol. 1, no. 3, pp. 168–75, Oct. 2007.
- [4] P. Dumon, W. Bogaerts, V. Wiaux, J. Wouters, S. Beckx, J. Van Campenhout, D. Taillaert, B. Luyssaert, P. Bienstman, D. Van Thourhout, and R. Baets, "Low-Loss SOI Photonic Wires and Ring Resonators Fabricated With Deep UV Lithography," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 16, no. 5, pp. 1328–1330, May 2004.
- [5] W. Bogaerts, V. Wiaux, D. Taillaert, S. Beckx, B. Luyssaert, P. Bienstman, and R. Baets, "Fabrication of photonic crystals in silicon-on-insulator using 248-nm deep UV lithography," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 4, pp. 928–934, Jul. 2002.
- [6] K. J. Morton, G. Nieberg, S. Bai, and S. Y. Chou, "Wafer-scale patterning of sub-40 nm diameter and high aspect ratio (>50:1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 34, p. 345301, Aug. 2008.
- [7] T. Mårtensson, P. Carlberg, M. Borgstro, L. Montelius, W. Seifert, and L. Samuelson, "Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography," *Nano Letters*, no. Cvd, pp. 8–11, 2004.
- [8] 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)," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 12, p. 123117, Mar. 2007.
- [9] J. Eymery, X. Chen, C. Durand, M. Kolb, and G. Richter, "Self-organized and self-catalyst growth of semiconductor and metal wires by vapour phase epitaxy: GaN rods versus Cu whiskers," *Comptes Rendus Physique*, vol. 14, no. 2–3, pp. 221–227, Feb. 2013.
- [10] Z. Fang, X. P. Wang, X. Li, Z. X. Chen, A. Kamath, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, "Fully CMOS-Compatible 1T1R Integration of Vertical Nanopillar GAA Transistor and Oxide-Based RRAM Cell for High-Density Nonvolatile Memory Application," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, no. 3, pp. 1108–1113, Mar. 2013.
- [11] B. Yang, K. D. Buddharaju, S. H. G. Teo, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, "Vertical Silicon-Nanowire Formation and Gate-All-Around MOSFET," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 29, no. 7, pp. 791–794, Jul. 2008.
- [12] J. Zhou, C. S. Lao, P. Gao, W. Mai, W. L. Hughes, S. Z. Deng, N. S. Xu, and Z. L. Wang, "Nanowire as pico-gram balance at workplace atmosphere," *Solid State Communications*, vol. 139, no. 5, pp. 222–226, Aug. 2006.
- [13] I. Lee, X. Luo, X. T. Cui, and M. Yun, "Highly sensitive single polyaniline nanowire biosensor for the detection of immunoglobulin G and myoglobin.," *Biosensors & bioelectronics*, vol. 26, no. 7, pp. 3297–302, Mar. 2011.
- [14] G.-J. Zhang, L. Zhang, M. J. Huang, Z. H. H. Luo, G. K. I. Tay, E.-J. A. Lim, T. G. Kang, and Y. Chen, "Silicon nanowire biosensor for highly sensitive and rapid detection of Dengue virus," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 146, no. 1, pp. 138–144, Apr. 2010.
- [15] N. S. Ramgir, Y. Yang, and M. Zacharias, "Nanowire-based sensors.," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 6, no. 16, pp. 1705–22, Aug. 2010.
- [16] S. Chang, T. Hsueh, I. Chen, S. Hsieh, S. Chang, C. Hsu, Y. Lin, and B. Huang, "Highly Sensitive ZnO Nanowire Acetone Vapor Sensor With Au Adsorption," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 7, no. 6, pp. 754–759, Nov. 2008.
- [17] P.-H. Yeh, Z. Li, and Z. L. Wang, "Schottky-Gated Probe-Free ZnO Nanowire Biosensor.," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 21, no. 48, pp. 4975–8, Dec. 2009.
- [18] G.-J. Zhang and Y. Ning, "Silicon nanowire biosensor and its applications in disease diagnostics: a review.," *Analytica chimica acta*, vol. 749, pp. 1–15, Oct. 2012.
- [19] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, and D. Bellet, "Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 11, p. 111906, 2011.
- [20] J. Michallon, D. Bucci, A. Morand, M. Zanucoli, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, "Light absorption processes and optimization of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays for nanostructured solar cells.," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 7, p.

- 75401, Feb. 2015.
- [21] G. Jacopin, A. De Luna Bugallo, P. Lavenus, L. Rigutti, F. H. Julien, L. F. Zagonel, M. Kociak, C. Durand, D. Salomon, X. J. Chen, J. Eymery, and M. Tchernycheva, "Single-Wire Light-Emitting Diodes Based on GaN Wires Containing Both Polar and Nonpolar InGaN/GaN Quantum Wells," *Applied Physics Express*, vol. 5, no. 1, p. 14101, Jan. 2012.
- [22] A. Messanvi, H. Zhang, V. Neplokh, F. H. Julien, F. Bayle, M. Foldyna, C. Bougerol, E. Gautier, A. Babichev, C. Durand, J. Eymery, and M. Tchernycheva, "Investigation of Photovoltaic Properties of Single Core-Shell GaN/InGaN Wires.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 39, pp. 21898–906, Oct. 2015.
- [23] R. Koester, J. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J. Barnes, D. L. S. Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, and J. Eymery, "M-plane core-shell InGaN/GaN multiple-quantum-wells on GaN wires for electroluminescent devices.," *Nano letters*, vol. 11, no. 11, pp. 4839–45, Nov. 2011.
- [24] S. Salomon, J. Eymery, and E. Pauliac-Vaujour, "GaN wire-based Langmuir-Blodgett films for self-powered flexible strain sensors.," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 37, p. 375502, Sep. 2014.
- [25] N. Jamond, P. Chrétien, F. Houzé, L. Lu, L. Largeau, O. Maugain, L. Travers, J. C. Harmand, F. Glas, E. Lefevre, M. Tchernycheva, and N. Gogneau, "Piezo-generator integrating a vertical array of GaN nanowires.," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 32, p. 325403, Aug. 2016.
- [26] N. Gogneau, N. Jamond, P. Chrétien, F. Houzé, E. Lefevre, and M. Tchernycheva, "From single III-nitride nanowires to piezoelectric generators: New route for powering nomad electronics," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 10, p. 103002, Oct. 2016.
- [27] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–6, Apr. 2006.
- [28] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wolfram, *Piezoelectricity Evolution and future of a Technology*. 2008.
- [29] N. Jamond, "Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique," 2015.
- [30] E. Fukada, "History and recent progress in piezoelectric polymers," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 47, no. 6, pp. 1277–1290, Nov. 2000.
- [31] S. B. Lang and S. Muensit, "Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers," *Applied Physics A*, vol. 85, no. 2, pp. 125–134, Nov. 2006.
- [32] X. J. Chen, J. S. Hwang, G. Perillat-Merceroz, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang, J. Eymery, and C. Durand, "Wafer-scale selective area growth of GaN hexagonal prismatic nanostructures on c-sapphire substrate," *Journal of Crystal Growth*, vol. 322, no. 1, pp. 15–22, May 2011.
- [33] K. Kishino and S. Ishizawa, "Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si ( 111 ) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 22, pp. 1–13.
- [34] S. Hoffmann, F. Östlund, J. Michler, H. J. Fan, M. Zacharias, S. H. Christiansen, and C. Ballif, "Fracture strength and Young's modulus of ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205503, May 2007.
- [35] J. Y. Huang, H. Zheng, S. X. Mao, Q. Li, and G. T. Wang, "In situ nanomechanics of GaN nanowires.," *Nano letters*, vol. 11, no. 4, pp. 1618–22, Apr. 2011.
- [36] R. Agrawal, B. Peng, and H. D. Espinosa, "Experimental-Computational Investigation of ZnO nanowires Strength and Fracture," *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4177–4183, Dec. 2009.
- [37] W. Wu and Z. L. Wang, "Piezotronic nanowire-based resistive switches as programmable electromechanical memories.," *Nano letters*, vol. 11, no. 7, pp. 2779–85, Jul. 2011.
- [38] J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z. L. Wang, "Flexible piezotronic strain sensor.," *Nano letters*, vol. 8, no. 9, pp. 3035–40, Sep. 2008.
- [39] F. Greiner, S. Quednau, F. Dassinger, R. Sarwar, H. F. Schlaak, M. Guttmann, and P. Meyer, "Fabrication techniques for multiscale 3D-MEMS with vertical metal micro- and nanowire integration," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, no. 2, p. 25018, Feb. 2013.
- [40] 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 of GaN nanowires. A combined in situ TEM and atomistic modeling investigation.," *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pp. 548–55, Feb. 2011.
- [41] H. D. Espinosa, R. a Bernal, and M. Minary-Jolandan, "A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires.," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 24, no. 34, pp. 4656–75, Sep. 2012.
- [42] M. Soomro, I. Hussain, N. Bano, E. Broitman, O. Nur, and M. Willander, "Nanoscale elastic modulus of single horizontal ZnO nanorod using nanoindentation experiment," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, p. 146, 2012.

- [43] M.-R. 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," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 12, p. 123504, Jun. 2011.
- [44] J. Y. Huang, H. Zheng, S. X. Mao, Q. Li, and G. T. Wang, "In Situ Nanomechanics of GaN Nanowires," *Nano Letters*, vol. 11, no. 4, pp. 1618–1622, Apr. 2011.
- [45] M. Minary-jolandan, R. A. Bernal, I. Kuljanishvili, V. Parpoil, and H. D. Espinosa, "Individual GaN Nanowires Exhibit Strong Piezoelectricity in 3D," *Nano letters*, vol. 12, pp. 970–976, 2012.
- [46] R. Agrawal and H. D. Espinosa, "Giant Piezoelectric Size Effects in Zinc Oxide and Gallium Nitride Nanowires. A First Principles Investigation," *Nano letters*, vol. 11, pp. 786–790, 2011.
- [47] a. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, and E. K. Evangelou, "Fermi-level pinning and charge neutrality level in germanium," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 25, p. 252110, Dec. 2006.
- [48] R. Calarco, P. Festkörperelektronik, and T. Stoica, "Surface-induced effects in GaN nanowires," *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 26, no. 17, pp. 2157–2168, 2011.
- [49] H. Morkoc, *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth*. 2009.
- [50] V. Bougrov, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. 2001.
- [51] R. Calarco, R. J. Meijers, R. K. Debnath, T. Stoica, E. Sutter, and H. Lüth, "Nucleation and growth of GaN nanowires on Si(111) performed by molecular beam epitaxy.," *Nano letters*, vol. 7, no. 8, pp. 2248–51, Aug. 2007.
- [52] U. K. Mishra, P. Parikh, and Y. F. Wu, "AlGaIn/GaN HEMTs - An overview of device operation and applications," *Proceedings of the IEEE*, vol. 90, no. 6, pp. 1022–1031, 2002.
- [53] G. Meneghesso, M. Meneghini, and E. Zanoni, "Breakdown mechanisms in AlGaIn/GaN HEMTs: An overview," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 10, p. 100211, Oct. 2014.
- [54] N. Tipirneni, A. Koudymov, V. Adivarahan, J. Yang, G. Simin, and M. A. Khan, "The 1.6-kV AlGaIn/GaN HFETs," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, no. 9, pp. 716–718, Sep. 2006.
- [55] L. Chen, W. Lin, and J. Chen, "Fabrication of GaN-Based White Light-Emitting Diodes on Yttrium Aluminum Garnet-Polydimethylsiloxane Flexible Substrates," *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1–6, 2015.
- [56] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, and M. Leroux, "From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si(111) substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 7, pp. 962–964, 1999.
- [57] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, and Y. Li, "Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots," *Nature Photonics*, vol. 1, no. 12, pp. 717–722, Dec. 2007.
- [58] X. Dai, A. Messanvi, H. Zhang, C. Durand, J. Eymery, C. Bougerol, F. H. Julien, and M. Tchernycheva, "Flexible Light-Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires," *Nano letters*, vol. 15, no. 10, pp. 6958–64, Oct. 2015.
- [59] N. Guan, X. Dai, A. Messanvi, H. Zhang, J. Yan, E. Gautier, C. Bougerol, F. H. Julien, C. Durand, J. Eymery, and M. Tchernycheva, "Flexible White Light Emitting Diodes Based on Nitride Nanowires and Nanophosphors.," *ACS photonics*, vol. 3, no. 4, pp. 597–603, Apr. 2016.
- [60] C.-H. Wang, W.-S. Liao, Z.-H. Lin, N.-J. Ku, Y.-C. Li, Y.-C. Chen, Z.-L. Wang, and C.-P. Liu, "Optimization of the Output Efficiency of GaN Nanowire Piezoelectric Nanogenerators by Tuning the Free Carrier Concentration," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 16, p. 1400392, Nov. 2014.
- [61] V. Bernardini, Fabio and Fiorentini and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," no. October, pp. 24–27, 1997.
- [62] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, p. 3675, 2003.
- [63] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, "Vegard's law," *Physical Review A*, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164, Mar. 1991.
- [64] N. Gogneau, P. Chrétien, E. Galopin, S. Guilet, L. Travers, J.-C. Harmand, and F. Houzé, "Impact of the GaN nanowire polarity on energy harvesting," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 21, p. 213105, May 2014.
- [65] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezuto, G. Bruno, G. Namkoong, W. A. Doolittle, and A. S. Brown, "Interplay between GaN polarity and surface reactivity towards atomic hydrogen," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, pp. 8408–8418, Jun. 2004.
- [66] M. a. Mastro, O. M. Kryliouk, T. J. Anderson, a. Davydov, and a. Shapiro, "Influence of polarity on GaN thermal stability," *Journal of Crystal Growth*, vol. 274, no. 1–2, pp. 38–46, Jan. 2005.
- [67] D. Salomon, "Croissance, propriétés optiques et intégration d'hétérostructures radiales InGaIn/GaN autour de fils auto-assemblés de GaN crûs sur saphir et silicium," Université Grenoble Alpes, 2013.
- [68] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer,



- M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, "Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 6, p. 3222, 1999.
- [69] A. Punya and W. R. L. Lambrecht, "Valence band effective-mass Hamiltonians for the group-III nitrides from quasiparticle self-consistent G W band structures," *Physical Review B*, vol. 85, no. 19, p. 195147, May 2012.
- [70] P. Varshni, "TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ENERGY GAP IN SEMICONDUCTORS," *Physica* 34, pp. 149–154, 1967.
- [71] L. B. Rowland, K. Doverspike, and D. K. Gaskill, "Silicon doping of GaN using disilane," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 12, pp. 1495–1497, Mar. 1995.
- [72] Y. Tsai, J. Gong, F. Yu-tao, J. Yang, G. Jian-fa, and D. Zhen-sheng, "Si- and Ge-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 31, pp. 2883–2888, 1992.
- [73] a. J. Ptak, L. J. Holbert, L. Ting, C. H. Swartz, M. Moldovan, N. C. Giles, T. H. Myers, P. Van Lierde, C. Tian, R. a. Hockett, S. Mitha, a. E. Wickenden, D. D. Koleske, and R. L. Henry, "Controlled oxygen doping of GaN using plasma assisted molecular-beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 17, pp. 2740–2742, Oct. 2001.
- [74] R. Y. Korotkov, J. M. Gregie, and B. W. Wessels, "Electrical properties of p -type GaN:Mg codoped with oxygen," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 2, pp. 222–224, Jan. 2001.
- [75] A. Cros, R. Dimitrov, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, S. Christiansen, M. Albrecht, and H. P. Strunk, "Influence of magnesium doping on the structural properties of GaN layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, no. 3, pp. 197–203, Nov. 1997.
- [76] D. S. Green, U. K. Mishra, and J. S. Speck, "Carbon doping of GaN with CBr<sub>4</sub> in radio-frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, pp. 8456–8462, Jun. 2004.
- [77] H. Tang, J. B. Webb, J. a. Bardwell, S. Raymond, J. Salzman, and C. Uzan-Saguy, "Properties of carbon-doped GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 6, pp. 757–759, Feb. 2001.
- [78] a. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 6, p. 3343, 1996.
- [79] J. A. Majewski, M. Städele, and P. Vogl, "Electronic structure of biaxially strained wurtzite crystals GaN, AlN, and InN," *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 1, p. e30, Jun. 2014.
- [80] B. Sen, M. Stroschio, and M. Dutta, "Piezoelectricity in wurtzite polar semiconductor nanowires: A theoretical study," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 2, p. 24506, 2011.
- [81] B. Gil, *Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides*, vol. 197. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [82] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. 1989.
- [83] J. B. K. Law and J. T. L. Thong, "Simple fabrication of a ZnO nanowire photodetector with a fast photoresponse time," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 13, p. 133114, 2006.
- [84] K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S.-T. Lee, and J. Zhu, "Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications.," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 1, no. 11, pp. 1062–7, Nov. 2005.
- [85] B. Tian, T. J. Kempa, and C. M. Lieber, "Single nanowire photovoltaics.," *Chemical Society reviews*, vol. 38, no. 1, pp. 16–24, Jan. 2009.
- [86] E. Garnett and P. Yang, "Light trapping in silicon nanowire solar cells.," *Nano letters*, vol. 10, no. 3, pp. 1082–7, Mar. 2010.
- [87] G. A. O'Brien, A. J. Quinn, D. A. Tanner, and G. Redmond, "A Single Polymer Nanowire Photodetector," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 18, pp. 2379–2383, Sep. 2006.
- [88] W. Y. Weng, S. J. Chang, C. L. Hsu, T. J. Hsueh, and S. P. Chang, "A Lateral ZnO Nanowire Photodetector Prepared on Glass Substrate," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 2, p. K30, 2010.
- [89] E. Monroy, N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, L. S. Dang, and B. Daudin, "Molecular-beam epitaxial growth and characterization of quaternary III–nitride compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 5, pp. 3121–3127, Sep. 2003.
- [90] A. Messanvi, "Composants photoniques à base de fils de nitrures d'éléments III : du fil unique aux assemblées," 2015.
- [91] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. L. S. Dang, and J. Eymery, "Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal-organic vapour phase epitaxy.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 1, p. 15602, Jan. 2010.
- [92] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, "Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 15, p. 151909, Oct. 2010.
- [93] a. L. Rosa, J. Neugebauer, J. E. Northrup, C.-D. Lee, and R. M. Feenstra, "Adsorption and incorporation of silicon at GaN(0001) surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 11, pp. 2008–2010, Mar. 2002.

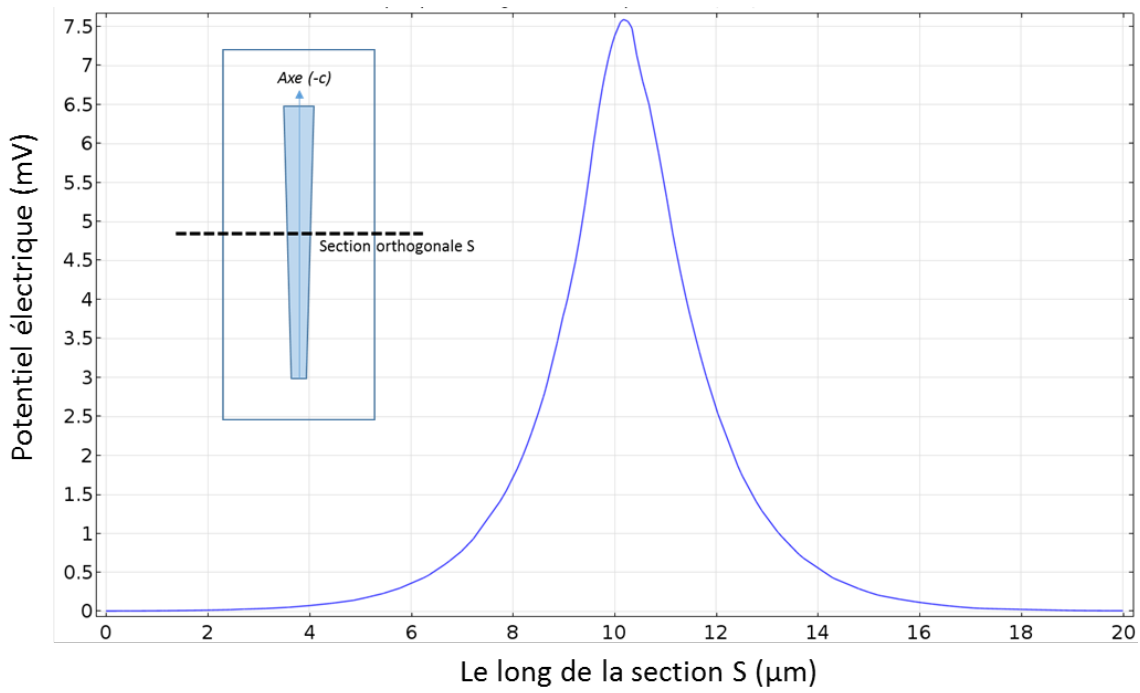
- [94] W. Seifert, M. Borgström, K. Deppert, K. a. Dick, J. Johansson, M. W. Larsson, T. Mårtensson, N. Sköld, C. Patrik T. Svensson, B. a. Wacaser, L. Reine Wallenberg, and L. Samuelson, "Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 272, no. 1–4, pp. 211–220, Dec. 2004.
- [95] S. A. Dayeh, E. T. Yu, and D. Wang, "Surface Diffusion and Substrate - Nanowire Adatom Exchange in InAs Nanowire Growth 2009."
- [96] X. Chen, "MOVPE growth of III-nitride nanostructures : From selfassembled growth to selective area growth," 2011.
- [97] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Venne, J. Massies, P. Gibart, and U. Gan, "Luminescence and reflectivity studies of undoped , n- and p-doped GaN on ( 0001 ) sapphire," vol. 50, pp. 97–104, 1997.
- [98] P. Tchoulfian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, a. Dussaigne, P. Ferret, E. Bustarret, and J. Pernot, "Thermoelectric and micro-Raman measurements of carrier density and mobility in heavily Si-doped GaN wires," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 20, p. 202101, Nov. 2013.
- [99] P. Tchoulfian, F. Donatini, F. Levy, B. Amstatt, P. Ferret, and J. Pernot, "High conductivity in Si-doped GaN wires," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 12, p. 122116, Mar. 2013.
- [100] R. Jakiela, A. Barcz, E. Dumiszewska, and A. Jagoda, "Si diffusion in epitaxial GaN," *physica status solidi (c)*, vol. 3, no. 6, pp. 1416–1419, Jun. 2006.
- [101] S. Labat, M.-I. Richard, M. Dupraz, M. Gailhanou, G. Beutier, M. Verdier, F. Mastropietro, T. W. Cornelius, T. U. Schüllli, J. Eymery, and O. Thomas, "Inversion Domain Boundaries in GaN Wires Revealed by Coherent Bragg Imaging.," *ACS nano*, vol. 9, no. 9, pp. 9210–6, Sep. 2015.
- [102] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka, and S. Fuke, "Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 15, pp. 2098–2100, Apr. 2000.
- [103] D. Salomon, A. Dussaigne, M. Lafossas, C. Durand, C. Bougerol, P. Ferret, and J. Eymery, "Metal organic vapour-phase epitaxy growth of GaN wires on Si ( 111 ) for light-emitting diode applications," pp. 2–6, 2013.
- [104] Z. L. Wang, "Piezoelectric Nanostructures: From Growth Phenomena to Electric Nanogenerators," *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 2, pp. 109–116, Jan. 2011.
- [105] Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. Gao, W. L. Hughes, R. Yang, and Y. Zhang, "Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, no. 10, pp. 943–956, Oct. 2004.
- [106] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, Jun. 2004.
- [107] Z. L. Wang, "Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 22, pp. 3553–3567, Nov. 2008.
- [108] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, "Self-powered nanowire devices.," *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 5, pp. 366–73, May 2010.
- [109] Z. L. Wang, R. Yang, J. Zhou, Y. Qin, C. Xu, Y. Hu, and S. Xu, "Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 70, no. 3–6, pp. 320–329, Nov. 2010.
- [110] G. Zhu, R. Yang, S. Wang, and Z. L. Wang, "Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array.," *Nano letters*, vol. 10, no. 8, pp. 3151–5, Aug. 2010.
- [111] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "Self-Powered System with Wireless Data Transmission," *Nano letters*, vol. 11, pp. 2572–2577, 2011.
- [112] S. Lee, R. Hinchet, Y. Lee, Y. Yang, Z.-H. Lin, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, "Ultrathin Nanogenerators as Self-Powered/Active Skin Sensors for Tracking Eye Ball Motion," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 8, pp. 1163–1168, Feb. 2014.
- [113] R. Tao, R. Hinchet, G. Ardila, and M. Mouis, "Evaluation of Vertical Integrated Nanogenerator Performances in Flexion," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 476, p. 12006, Dec. 2013.
- [114] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, G. Zhu, and Z. L. Wang, "High-Output Nanogenerator by Rational Unipolar Assembly of Conical Nanowires and Its Application for Driving a Small Liquid Crystal Display," *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 5025–5031, Dec. 2010.
- [115] N. Jamond, P. Chrétien, L. Gatilova, E. Galopin, L. Travers, J.-C. Harmand, F. Glas, F. Houzé, and N. Gogneau, "Energy harvesting efficiency in GaN nanowire-based nanogenerators: the critical influence of the Schottky nanocontact," *Nanoscale*, vol. 9, no. 13, pp. 4610–4619, 2017.
- [116] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, and Z. L. Wang, "Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 1, pp. 34–39, Jan. 2008.
- [117] Y. Qin, R. Yang, and Z. L. Wang, "Growth of Horizontal ZnO Nanowire Arrays on Any Substrate," *The Journal of Physical*

- Chemistry C*, vol. 112, no. 48, pp. 18734–18736, Dec. 2008.
- [118] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, “1.6 V Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting Using PZT Nanofibers,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 6, pp. 2133–2137, Jun. 2010.
- [119] S. Xu, Y. Shi, and S.-G. Kim, “Fabrication and mechanical property of nano piezoelectric fibres,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 17, pp. 4497–4501, Sep. 2006.
- [120] H. Lee and J. Chung, “The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 7, no. 3, 1997.
- [121] X. Chen, S. Xu, N. Yao, W. Xu, and Y. Shi, “Potential measurement from a single lead zirconate titanate nanofiber using a nanomanipulator,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 25, p. 253113, Jun. 2009.
- [122] J. H. Jung, M. Lee, J. Il Hong, Y. Ding, C. Y. Chen, L. J. Chou, and Z. L. Wang, “Lead-free NaNbO<sub>3</sub> nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 10041–10046, 2011.
- [123] Song, Wang, E. Riedo, and Z. L. Wang, “Systematic Study on Experimental Conditions for Large-Scale Growth of Aligned ZnO Nanowires on Nitrides,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 20, pp. 9869–9872, May 2005.
- [124] C. M. Hangarter and N. V Myung, “Magnetic Alignment of Nanowires,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 6, pp. 1320–1324, Mar. 2005.
- [125] M. Liu, J. Lagdani, H. Imrane, C. Pettiford, J. Lou, S. Yoon, V. G. Harris, C. Vittoria, and N. X. Sun, “Self-assembled magnetic nanowire arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 10, p. 103105, 2007.
- [126] M. Tanase, L. A. Bauer, A. Hultgren, D. M. Silevitch, L. Sun, D. H. Reich, P. C. Searson, and G. J. Meyer, “Magnetic Alignment of Fluorescent Nanowires,” *Nano Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 155–158, Mar. 2001.
- [127] Y. Liu, J.-H. Chung, W. K. Liu, and R. S. Ruoff, “Dielectrophoretic Assembly of Nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 29, pp. 14098–14106, Jul. 2006.
- [128] J.-W. Lee, K.-J. Moon, M.-H. Ham, and J.-M. Myoung, “Dielectrophoretic assembly of GaN nanowires for UV sensor applications,” *Solid State Communications*, vol. 148, no. 5–6, pp. 194–198, Nov. 2008.
- [129] G. Yu, A. Cao, and C. M. Lieber, “Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes,” *Nature nanotechnology*, vol. 2, no. 6, pp. 372–7, Jun. 2007.
- [130] Z. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, R. Yerushalmi, R. L. Alley, H. Razavi, and A. Javey, “Wafer-scale assembly of highly ordered semiconductor nanowire arrays by contact printing,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 20–5, Jan. 2008.
- [131] F. Kim, S. Kwan, and J. Akana, “Langmuir - Blodgett Nanorod Assembly,” vol. 23, no. 18, pp. 4360–4361, 2001.
- [132] O. Delléa, O. Shavdina, P. Fugier, P. Coronel, E. Ollier, and S.-F. Désage, “Control Methods in Microspheres Precision Assembly for Colloidal Lithography,” 2014, pp. 107–117.
- [133] M. Serazin, “Microfabrication de systèmes capteurs souples à base de nanofils piézoélectriques auto-organisés,” 2014.
- [134] O. Delléa, O. Shavdina, P. Fugier, P. Coronel, and E. Ollier, *Control Methods in Microspheres Precision Assembly for Colloidal Lithography*, vol. 435, no. February 2014. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [135] A. Yu, H. Li, H. Tang, T. Liu, P. Jiang, and Z. L. Wang, “Vertically integrated nanogenerator based on ZnO nanowire arrays,” *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 162–164, Apr. 2011.
- [136] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, “Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 316, no. 5821, pp. 102–5, Apr. 2007.
- [137] S. Baruah and J. Dutta, “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, no. 1, p. 13001, Jan. 2016.
- [138] Y. Liu, Y. Zhang, Q. Yang, S. Niu, and Z. L. Wang, “Fundamental theories of piezotronics and piezo-phototronics,” *Nano Energy*, vol. 14, no. 2015, pp. 257–275, May 2015.
- [139] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, and Z. L. Wang, “Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces,” *Journal of Materials Research*, vol. 23, no. 8, pp. 2072–2077, Aug. 2008.
- [140] L. Vayssieres, “Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 464–466, Mar. 2003.
- [141] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, and Z. L. Wang, “Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage,” *Nano Letters*, vol. 12, no. 6, pp. 3086–3090, Jun. 2012.
- [142] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, and U. Wallrabe, “Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 151, no. 2, pp. 95–99, Apr. 2009.
- [143] Z. Wang, “Polydimethylsiloxane Mechanical Properties Measured by Macroscopic Compression and Nanoindentation Techniques,” University of South Florida, 2011.

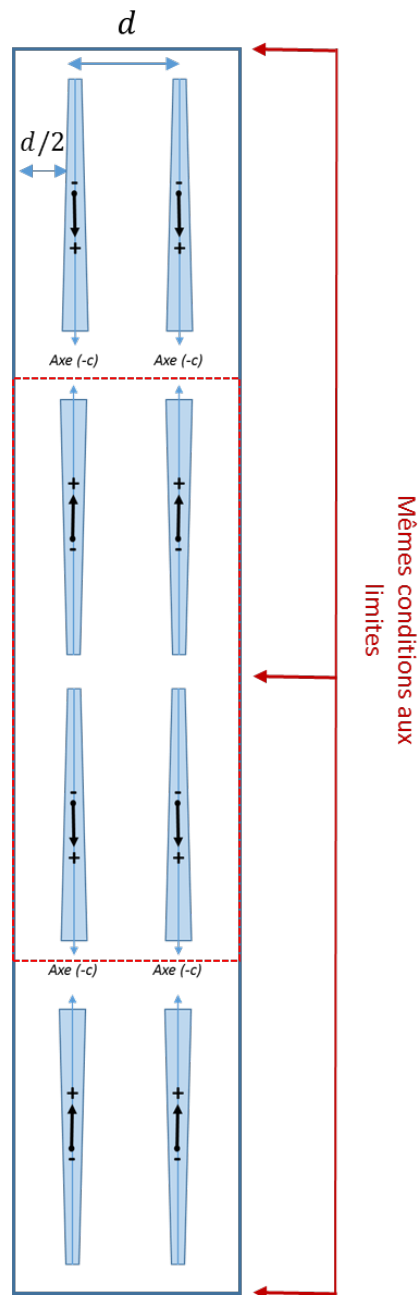
- [144] Y. Hsieh and Y. Lee, "A Soft PDMS / Metal-Film Photo-Mask for Large-Area Contact Photolithography at Sub-Micrometer Scale With Application on Patterned Sapphire Substrates," *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 23, no. June 2014, pp. 719–726, 2013.
- [145] D. Armani, C. Liu, and N. Aluru, "Re-configurable fluid circuits by PDMS elastomer micromachining," in *Technical Digest. IEEE International MEMS 99 Conference. Twelfth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.99CH36291)*, 1999, pp. 222–227.
- [146] N. H. Al Mamun, "Patterning of platinum microelectrodes in polymeric microfluidic chips," *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, vol. 5, no. 3, p. 39701, Jul. 2006.
- [147] A. Erturk and D. J. Inman, "Numerical Data for PZT-5A and PZT-5H Piezoceramics," pp. 8–9, 2011.
- [148] A. Koka, Z. Zhou, and H. A. Sodano, "Vertically aligned BaTiO<sub>3</sub> nanowire arrays for energy harvesting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 288–296, 2014.
- [149] F. L. Boughey, T. Davies, A. Datta, R. a Whiter, S.-L. Sahonta, and S. Kar-Narayan, "Vertically aligned zinc oxide nanowires electrodeposited within porous polycarbonate templates for vibrational energy harvesting.," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 28, p. 28LT02, Jul. 2016.
- [150] E. A. A. L. PEREZ, "Matrice de nanofils piézoélectriques interconnectés pour des applications capteur haute résolution : défis et solutions technologiques," 2016.
- [151] Z. Fang, E. Robin, E. Rozas-jime, A. Cros, F. Donatini, N. Mollard, J. Pernot, and B. Daudin, "Si Donor Incorporation in GaN Nanowires," *Nano Letters*, pp. 1–8, 2015.
- [152] Y. Gao and Z. L. Wang, "Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire.," *Nano Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 1103–10, Mar. 2009.
- [153] G. Mantini, Y. Gao, A. D'Amico, C. Falconi, and Z. L. Wang, "Equilibrium piezoelectric potential distribution in a deformed ZnO nanowire," *Nano Research*, vol. 2, no. 8, pp. 624–629, Aug. 2009.
- [154] R. Calarco, M. Marso, T. Richter, A. I. Aykanat, R. Meijers, A. v.d. Hart, T. Stoica, and H. Lüth, "Size-dependent Photoconductivity in MBE-Grown GaN-Nanowires," *Nano Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 981–984, May 2005.
- [155] Y. Gao and Z. L. Wang, "Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. The fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics.," *Nano Letters*, vol. 7, no. 8, pp. 2499–505, Aug. 2007.
- [156] Z. M. Wang, *One-Dimensional Nanostructures*. 2008.
- [157] J. Shi and Z. Gan, "Effects of piezoelectricity and spontaneous polarization on localized excitons in self-formed InGaN quantum dots," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 1, pp. 407–415, Jul. 2003.
- [158] M.-H. Kim, M. F. Schubert, Q. Dai, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Piprek, and Y. Park, "Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 18, p. 183507, 2007.
- [159] L. W. Wu, S. J. Chang, T. C. Wen, Y. K. Su, J. F. Chen, ; W.C. Lai, C. H. Kuo, C. H. Chen, and J. K. Sheu, "Influence of Si-doping on the characteristics of InGaN-GaN multiple quantum-well blue light emitting diodes," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 38, no. 5, pp. 446–450, 2002.
- [160] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, and G. Fishman, "Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect," *Physical Review B*, vol. 58, no. 24, pp. R15989–R15992, Dec. 1998.
- [161] S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. S. Minsky, S. Keller, S. B. Fleischer, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and T. Sota, "Effective band gap inhomogeneity and piezoelectric field in InGaN/GaN multiquantum well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 14, pp. 2006–2008, Oct. 1998.

Annexes :

**Annexe 1 : Profil de potentiel piézoélectrique le long de la section orthogonale au fil.**



## Annexe 2 : Suprastructure implémentée pour le calcul des conditions aux limites



**Annexe 3 : Photo du banc de compression utilisé pour la caractérisation.**



zoom

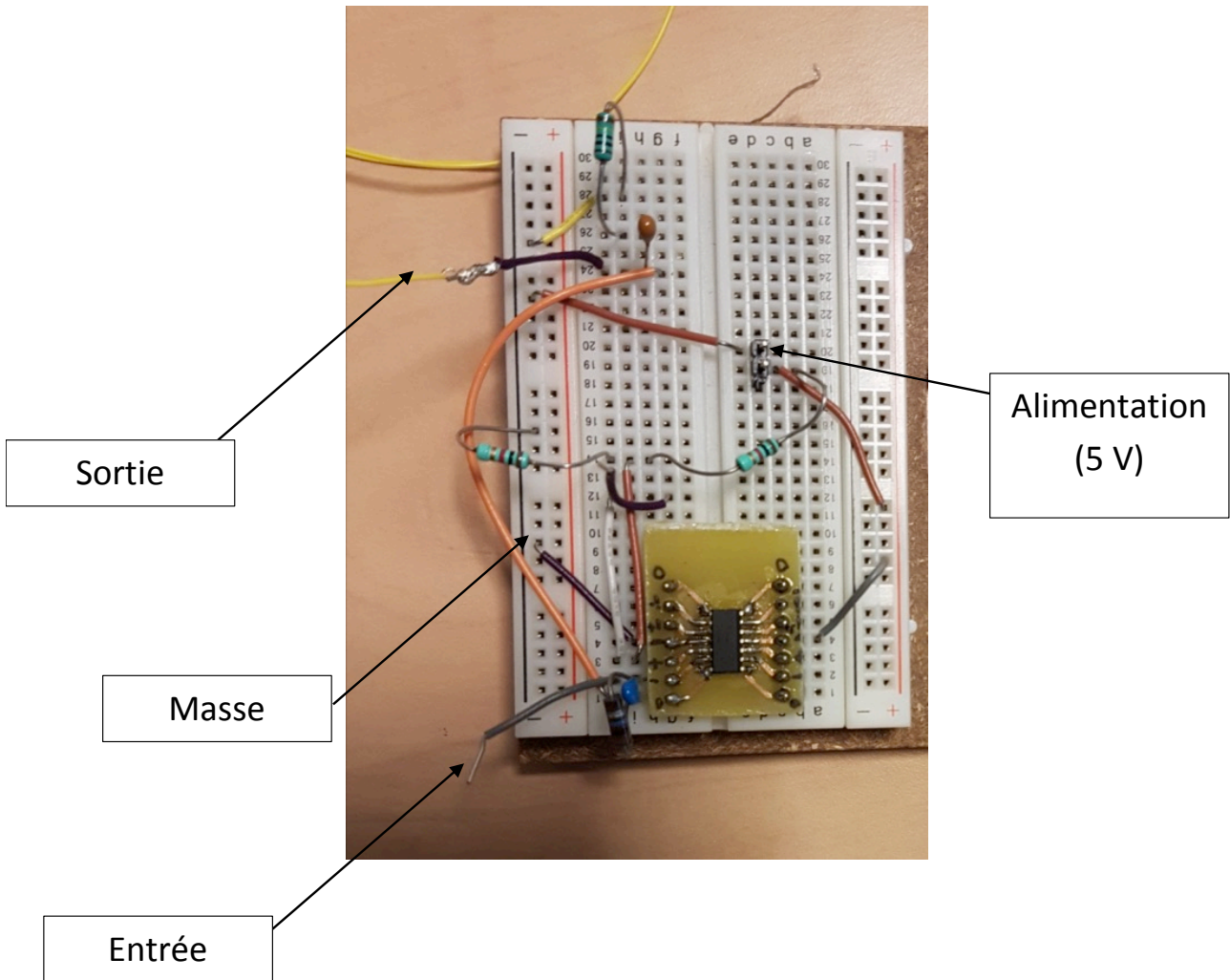
Electronique de traitement

Sortie connectée à l'oscilloscope

capteur



### Annexe 4 : Photo du montage électronique sur plaque de prototypage





## Annexe 5 : Signaux électrique obtenus par simulation électrique

