



**HAL**  
open science

# Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l'opto-électronique

Thomas Cossuet

## ► To cite this version:

Thomas Cossuet. Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l'opto-électronique. Génie chimique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI086 . tel-02275791

**HAL Id: tel-02275791**

**<https://theses.hal.science/tel-02275791v1>**

Submitted on 2 Sep 2019

**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 : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Thomas COSSUET**

Thèse dirigée par **Vincent CONSONNI**, co-dirigée par **David MUÑOZ-ROJAS**, et co-encadrée par **Estelle APPERT**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique** dans **l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production (I-MEP2)**

## **Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l'opto-électronique**

Thèse soutenue publiquement le **17 décembre 2018**,  
devant le jury composé de :

**Mme Elisabeth BLANQUET-NICOLAS**

Directrice de Recherche CNRS, SIMAP, Grenoble, Présidente

**M. Georges BRÉMOND**

Professeur des Universités INSA, INL, Lyon, Rapporteur

**M. Thierry PAUporté**

Directeur de Recherche CNRS, IRCP, Paris, Rapporteur

**M. Vincent SALLET**

Chargé de Recherche CNRS, GEMaC, Versailles, Examineur

**M. Jesús ZUÑIGA-PÉREZ**

Chargé de Recherche CNRS, CRHEA, Valbonne, Examineur

**M. Vincent CONSONNI**

Chargé de Recherche CNRS, LMGP, Grenoble, Directeur de thèse

**M. David MUÑOZ-ROJAS**

Chargé de Recherche CNRS, LMGP, Grenoble, co-directeur de thèse

**Mme Estelle, APPERT**

Maître de Conférences à Grenoble-INP, LMGP, Grenoble, co-encadrante de thèse





# Remerciements

Après tout ce temps passé au laboratoire, en salle de manip, à préparer des solutions, des échantillons ; à essayer, réessayer, discuter, questionner ; à parfois échouer longtemps et à répétition ; à parfois réussir tout de suite, sans s’y attendre ; il est maintenant venu le moment de clore ce chapitre. Alors que je me dirige vers d’autres horizons, encore flous mais excitants, je ne peux m’empêcher de repenser, non sans une certaine pointe d’émotion, aux efforts fournis, aux résultats scientifiques obtenus, aux articles publiés, aux présentations effectuées, mais également aux moments partagés avec les personnes grâce à qui tout cela a pu aboutir.

Je tiens premièrement à remercier sincèrement mes encadrants de thèse David, Estelle et Vincent. Vous avez été le fil conducteur de cette thèse. Je vous remercie de votre implication, de votre enthousiasme. J’ai vraiment apprécié de travailler avec vous. Je vous suis également reconnaissant de m’avoir offert la possibilité de travailler avec de nombreux collaborateurs ainsi que de participer à de multiples conférences. Merci tout particulièrement à Vincent pour ton encadrement au quotidien, ta disponibilité, ta gentillesse et ta rigueur scientifique. J’ai beaucoup appris à tes côtés.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury, Georges Brémond et Thierry Pauporté, en tant que rapporteurs, Vincent Sallet, Jesús Zúñiga-Pérez, et Elisabeth Blanquet-Nicolas, en tant qu’examineurs, pour avoir accepté d’évaluer ce long manuscrit, ainsi que pour la discussion constructive lors de la soutenance.

J’aimerais également remercier chaleureusement tous les membres du LMGP avec qui j’ai pu travailler de loin ou de près. Je remercie tout d’abord la direction, Franz Bruckert et Carmen Jimenez, l’équipe administrative avec Michele San Martin, Virginie Charriere, et Josiane Viboud, ainsi que l’équipe technique avec Matthieu Jouvert, Mikhail Anikin, et Serge Quessada. Un grand merci également à Isabelle Gélard, Hervé Roussel, Laetitia Rاپenne, et Odette Chaix pour leur support précieux sur les techniques de caractérisation et l’interprétation des données.

Je remercie ensuite tous les collaborateurs qui ont permis d’enrichir et de donner de l’ampleur à mes travaux de thèse : João Resende, Fabrice Donatini, Julien Pernot, Jean-Michel Chauveau, Alex Lord, Gilles Renou, Jean-Luc Thomassin, Nicolas Chaix, Thierry Chevolleau, Andrew Person, et Robert Hoye. Je remercie également à cette occasion les stagiaires avec qui j’ai eu le plaisir de travailler, Antoine, Leonidas, et Ariane. Je remercie enfin Dillon Fong et Hubert Renevier pour m’avoir donné la possibilité d’effectuer une série d’expériences au synchrotron à Argonne, ce fut court mais intense et très instructif.

J’ai naturellement une pensée pour tous les collègues doctorants et post-doctorants du LMGP avec qui j’ai passé de bons moments, entre les repas, les pauses café et événements

divers. Ce fut un plaisir, merci. J'adresse également un grand merci aux anciens thésards du groupe, Romain et Claire, qui m'ont initié au monde des nanofils de ZnO et à la croissance en solution, ainsi qu'à la relève avec Pierre et Clément qui sont déjà bien avancés, et bien entendu les nouveaux qui reprennent le flambeau, Guislain, José, et Chieu ; je vous souhaite bon courage à tous pour la suite !

Mes derniers mots seront pour ma famille et leur support indéfectible, et pour ma femme, Thu Hang, qui a acceptée de bon cœur pendant ces trois ans de partager sa vie avec mes nanofils de ZnO facétieux.

# Table des matières

<b>Liste des acronymes</b>	<b>7</b>
<b>Contexte général</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre 1 Nanofils de ZnO : synthèse, propriétés, et hétérostructures</b>	<b>27</b>
1.1 Propriétés du ZnO .....	29
1.1.1 Propriétés structurales.....	29
1.1.2 Propriétés électro-optiques.....	31
1.1.3 Polarité .....	42
1.2 Les nanofils de ZnO .....	53
1.2.1 Propriétés et avantages .....	53
1.2.2 Synthèse par dépôt en bain chimique.....	58
1.2.3 Contrôle des propriétés structurales et de la morphologie .....	62
1.2.4 Contrôle de la polarité.....	69
1.3 Hétérostructures à nanofils de ZnO pour l'opto-électronique .....	74
1.3.1 Architectures radiales à nanofils de ZnO.....	74
1.3.2 Photo-détecteurs UV à nanofils de ZnO.....	78
1.3.3 Cellules solaires à absorbeur extrêmement mince .....	84
<b>Chapitre 2 Effet de la polarité sur la croissance et les propriétés des nanofils de ZnO</b>	<b>91</b>
2.1 Croissance localisée de nanofils de polarité oxygène et zinc .....	93
2.1.1 Mode opératoire .....	93
2.1.2 Préparation des monocristaux de ZnO .....	94
2.1.3 Croissance localisée par dépôt en bain chimique.....	96
2.2 Nucléation et vitesse de croissance des nanofils de polarité oxygène et zinc .....	99
2.2.1 Élaboration et caractérisations structurales des nanofils .....	99
2.2.2 Vitesses de croissance axiale et radiale.....	103
2.2.3 Mécanisme de croissance .....	106
2.2.4 Effet de la polarité sur le mécanisme de croissance .....	112
2.3 Propriétés électriques et optiques des nanofils de polarité oxygène et zinc .....	116
2.3.1 État de l'art.....	116
2.3.2 Caractérisations électriques sur nanofil unique .....	120
2.3.3 Caractérisations optiques et chimiques.....	126
2.4 Conclusion.....	135
<b>Chapitre 3 Croissance localisée de nanofils de ZnO sur couche d'amorce polycristalline de ZnO</b>	<b>139</b>
3.1 Synthèse de couches d'amorce de ZnO.....	141

3.1.1	<i>Procédé sol-gel</i> .....	141
3.1.2	<i>Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques</i> .....	147
3.2	Lithographie assistée par nano-impression .....	152
3.2.1	<i>Principe et mode opératoire</i> .....	152
3.2.2	<i>Fabrication du masque</i> .....	154
3.2.3	<i>Croissance localisée par dépôt en bain chimique</i> .....	157
3.3	Nucléation et croissance sur monocristaux de ZnO semipolaires.....	162
3.3.1	<i>Les plans semipolaires du ZnO</i> .....	162
3.3.2	<i>Dépôts en bain chimique de ZnO</i> .....	165
3.3.3	<i>Caractérisations structurales et optiques</i> .....	168
3.3.4	<i>Discussion et lien avec la croissance sur couche d'amorce polycristalline de ZnO</i> .....	174
3.4	Conclusion .....	179
<b>Chapitre 4 Hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> pour la photo-détection UV</b>		<b>183</b>
4.1	Le CuCrO <sub>2</sub> pour l'opto-électronique.....	185
4.1.1	<i>Propriétés structurales et électro-optiques</i> .....	185
4.1.2	<i>Hétérostructures transparentes ZnO/CuCrO<sub>2</sub></i> .....	186
4.2	Fabrication d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO <sub>2</sub> .....	188
4.2.1	<i>Dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol du CuCrO<sub>2</sub></i> .....	188
4.2.2	<i>Caractérisations structurales, optiques et chimiques</i> .....	190
4.3	Intégration du photo-détecteur UV autoalimenté .....	199
4.3.1	<i>Fabrication et caractérisation de la diode</i> .....	199
4.3.2	<i>Caractérisations du photo-détecteur UV autoalimenté</i> .....	202
4.3.3	<i>Comparaison des performances</i> .....	209
4.4	Conclusion .....	211
<b>Chapitre 5 Hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour le photovoltaïque</b>		<b>215</b>
5.1	Le SnS pour le photovoltaïque .....	217
5.1.1	<i>Propriétés structurales et électro-optiques</i> .....	217
5.1.2	<i>Cellules solaires à base de SnS</i> .....	220
5.1.3	<i>Synthèse par SILAR</i> .....	221
5.2	Fabrication et caractérisations d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> /SnS.....	226
5.2.1	<i>Dépôt de la coquille de TiO<sub>2</sub></i> .....	226
5.2.2	<i>Synthèse du SnS par SILAR</i> .....	232
5.2.3	<i>Nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> par croissance spontanée</i> .....	233
5.2.4	<i>Nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> par croissance localisée</i> .....	243
5.3	Cellules solaires à nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> /SnS .....	247
5.3.1	<i>Structure de la cellule solaire</i> .....	247

5.3.2	<i>Dépôt du P3HT</i> .....	248
5.3.3	<i>Caractérisation des cellules solaires à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS</i> .....	251
5.4	Conclusion.....	256
	<b>Conclusion générale &amp; perspectives</b>	<b>259</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>263</b>
	<b>Communications</b>	<b>303</b>
	<b>Résumé</b>	<b>305</b>
	<b>Abstract</b>	<b>306</b>



# Liste des acronymes

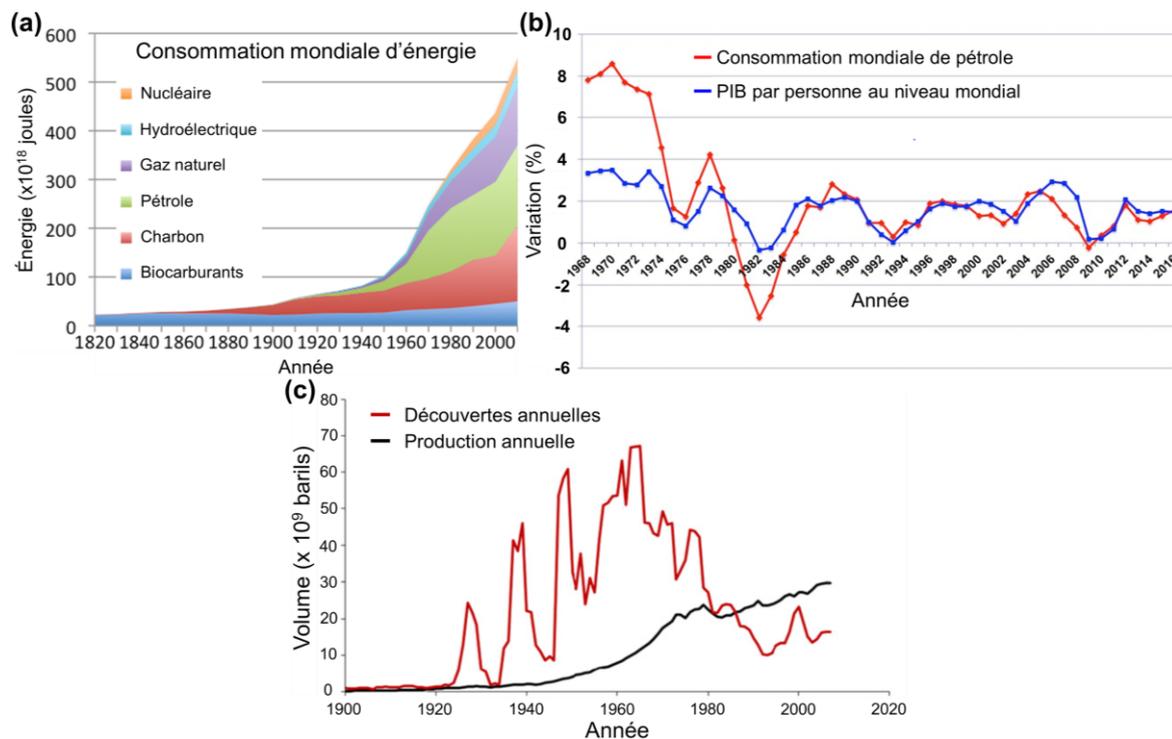
AA-CVD	<i>Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
ACOM	<i>Automated Crystal Phase and Orientation Mapping</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
AM 1.5G	<i>Air Mass 1.5 Global</i>
ASTAR	<i>Automated Crystal Phase and Orientation Mapping with Precession</i>
AZO	<i>Oxyde de Zinc Dopé à l'Aluminium, ZnO : Al</i>
CAICISS	<i>Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy</i>
CBED	<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>
CEA	<i>Commissariat à l'Énergie atomique et aux Énergies alternatives</i>
CIGS	<i>Copper Indium Gallium Selenide, CuInSe<sub>2</sub></i>
CMTC	<i>Consortium des Moyens Technologiques Communs</i>
Cu(acac) <sub>2</sub>	<i>Acétylacétonate de cuivre</i>
Cr(acac) <sub>3</sub>	<i>Acétylacétonate de chrome</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
CZTS	<i>Copper Zinc Tin Sulfide, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub></i>
DeZn	<i>Diéthyle de Zinc, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Zn</i>
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EQE	<i>External Quantum Efficiency</i>
FF	<i>Facteur de Forme</i>
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide, SnO<sub>2</sub>:F</i>
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark-Field Imaging</i>
HMTA	<i>Hexaméthylènetétramine, C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub></i>
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
HSQ	<i>Hydrogénosilsesquioxane, [HSiO<sub>3/2</sub>]<sub>8</sub></i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn</i>
KPM	<i>Kelvin Probe force Microscopy</i>
LA	<i>Longitudinale Acoustique</i>
LMGP	<i>Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique</i>
LMH	<i>Largeur à Mi-Hauteur</i>
LO	<i>Longitudinale Optique</i>
MBE	<i>Molecular-Beam Epitaxy</i>
MEA	<i>Monoéthanolamine, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO</i>

MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MOCVD	<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>
NEP	<i>Noise Equivalent Power</i>
PCN	Point de Charge Nulle
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i>
PFM	<i>Piezoresponse Force Microscopy</i>
PIE	Point Isoélectrique
PI-MOCVD	<i>Pulsed-Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle, (C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>
PPI	<i>Periodically Polarity-Inverted</i>
PTA	Plateforme technologique amont
P3HT	<i>Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)</i> , C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> S
RCWA	<i>Rigorous Coupled-Wave Analysis</i>
Si	Silicium
a-Si	Silicium amorphe
c-Si	Silicium monocristallin
mc-Si	Silicium polycristallin
SILAR	<i>Successive Ion Layer Absorption and Reaction</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TA	Transverse Acoustique
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i>
TDMAT	<i>Tetrakis(dimethylamido)titanium</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TES	<i>Two Electrons Satellites</i>
TO	Transverse Optique
UV	Ultra-Violet
VLS	<i>Vapor-Liquid-Solid</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

# Contexte général

Au regard de l'histoire des sociétés humaines actuelles, la maîtrise et l'accès à des sources d'énergie toujours plus diverses et variées apparaît comme l'élément moteur d'un développement technique et économique impactant tous les aspects de ces sociétés [1-4]. Dans une perspective historique, la relation entre développement économique et énergie apparaît déjà clairement avec l'essor des moulins à eau et à vent durant le Moyen-Âge central européen. C'est une transition énergétique qui fait alors figure de révolution préindustrielle, au cours de laquelle s'ajoute l'énergie éolienne et hydraulique aux énergies traditionnelles basées sur la force musculaire humaine et animale [1-3, 5, 6]. On dénombre ainsi pas moins de 20 000 moulins à eau en France dès le début du XII<sup>e</sup> siècle, et 40 000 à la fin du XIII<sup>e</sup> siècle, entraînant une productivité agricole accrue qui s'accompagne d'une augmentation significative de la population, de 6 millions en l'an 1000 à 16 millions 250 ans plus tard [5, 7].

C'est cependant dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle qu'intervient une rupture majeure dans l'utilisation des ressources énergétiques avec l'avènement de la société thermo-industrielle [1-3]. À l'utilisation d'énergies renouvelables basées sur la biomasse, l'hydraulique, et l'éolien se substituent progressivement les énergies fossiles, avec premièrement le charbon, puis le pétrole et enfin le gaz naturel. La révolution industrielle est en marche et dès lors la consommation énergétique mondiale va augmenter de façon croissante tout au long du XX<sup>e</sup> siècle (Figure 1.1a), s'accompagnant d'un développement économique inédit [1-4]. Car c'est bien l'exploitation massive de ces énergies fossiles qui a permis l'édification de nos sociétés modernes et l'augmentation de la qualité de vie et du confort individuel. Ces ressources présentent en effet des avantages considérables qui ont favorisé l'augmentation de la productivité agricole et industrielle, réduisant la part de la population participant à ces activités au profit du secteur tertiaire, ouvrant la voie à l'amélioration de la santé, de l'espérance de vie, et de l'alphabétisation [3]. Les caractéristiques du pétrole, notamment, sont pour le moins exceptionnelles, avec une grande densité énergétique de 41,9 MJ.kg<sup>-1</sup>, existant sous forme liquide, facilement exploitable, transportable et stockable. Celui-ci est ainsi devenu le moteur de la croissance économique à partir des années 1950 et représente actuellement un tiers de la consommation totale d'énergie au niveau mondial [3, 8]. Son importance économique peut être soulignée en traçant la variation de la consommation mondiale de pétrole parallèlement à la variation du produit intérieur brut (Figure 1.1b). Plus généralement, l'approvisionnement en ressources fossiles, qui constitue 86 % de la consommation mondiale d'énergie [8], a un rôle vital dans la croissance économique des sociétés modernes [9-11].



**Figure 1.1** (a) Consommation mondiale d'énergie depuis 1820 par type de ressource. Adapté de [8, 12]. (b) Variation de la consommation mondiale de pétrole et du produit intérieur brut par personne au niveau mondial. Moyennes glissantes sur trois ans. Adapté de [8, 10]. (c) Estimation des réserves découvertes et de la production annuelle de pétrole conventionnel. Adapté de [13].

Au début du  $XX^e$  siècle, la consommation mondiale en énergie pouvait apparaître faible devant la quantité de ressources naturelles disponibles, qui ont alors été considérées comme inépuisables, amenant à développer des modèles économiques où le rôle de l'énergie dans la croissance économique est négligé [9, 14, 15]. Toutefois, avec l'accroissement rapide de la population mondiale qui passe de 1,6 à 7 milliards de 1900 à nos jours [16] et de l'augmentation encore plus grande de la consommation mondiale en énergie, multipliée par un facteur supérieur à 10 sur la même période (Figure 1.1a), la question de l'approvisionnement en énergie est devenue centrale et oblige à envisager l'épuisement des stocks de ressources fossiles accessibles pour un coût raisonnable [3, 10, 13, 17-19]. Notamment, une diminution du taux de retour énergétique<sup>1</sup> avec le temps est observée, ce qui implique nécessairement une plus grande production de ressources fossiles pour obtenir une même quantité finale d'énergie utilisable, tout cela en sachant que la demande en énergie devrait encore augmenter de 30 % d'ici 2035 [8, 19, 20]. S'agissant du pétrole, bien qu'il n'existe pas de consensus, il est probable que le pic de production soit atteint avant 2030 [13, 18], avec un taux de retour énergétique qui a déjà diminué de 100:1 à 18:1 entre 1940 et 2006 [20, 21]. La diminution en volume des nouveaux gisements de pétrole conventionnel découverts depuis les années 1960 est à ce titre révélateur (Figure 1.1c). Par ailleurs, l'utilisation de ces ressources fossiles ne se fait pas sans conséquence, avec l'émission

<sup>1</sup>Ratio entre l'énergie utilisable obtenue à partir d'une source donnée par rapport à l'énergie dépensée pour l'obtenir. Un minimum de 3:1 semble nécessaire pour satisfaire les besoins basiques d'une société [21].

d'importantes quantités de gaz carbonique produisant des effets néfastes sur l'environnement (réchauffement climatique, acidification des océans), et des problèmes de pollution de l'air [22]. Les prévisions d'épuisement et l'inégale répartition géographique de ces ressources provoquent inévitablement des instabilités et conflits d'ordre géopolitique [19, 23, 24]. Dès lors, une double menace combinant les risques liés aux défauts d'approvisionnement et ceux liés aux perturbations environnementales sont sources d'inquiétudes grandissantes tant du point de vue social que géopolitique [3, 19].

À l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle, l'idée d'un monde aux ressources inépuisables est bel et bien consommée. Si les ressources fossiles resteront majoritaires pour les dizaines d'années à venir [25], les inconvénients liés à leur utilisation, de plus en plus prégnants, motivent l'engouement autour des filières dites renouvelables, en particulier dans le cadre du développement d'un mix-énergétique, plus flexible et sécurisé [26–28]. Les énergies renouvelables constituent à ce jour 11 % de la consommation énergétique mondiale. Cela comprend principalement la biomasse (7,26 %) et l'hydraulique (2,65 %) [8], qui sont des énergies matures et compétitives par rapport aux énergies fossiles, mais dont le potentiel de croissance est limité [25, 26]. Au contraire, les énergies éoliennes et solaires photovoltaïques ne représentent qu'une faible part de 0,63 % et 0,22 %, respectivement, mais ont un potentiel de croissance important [26, 27, 29–31].

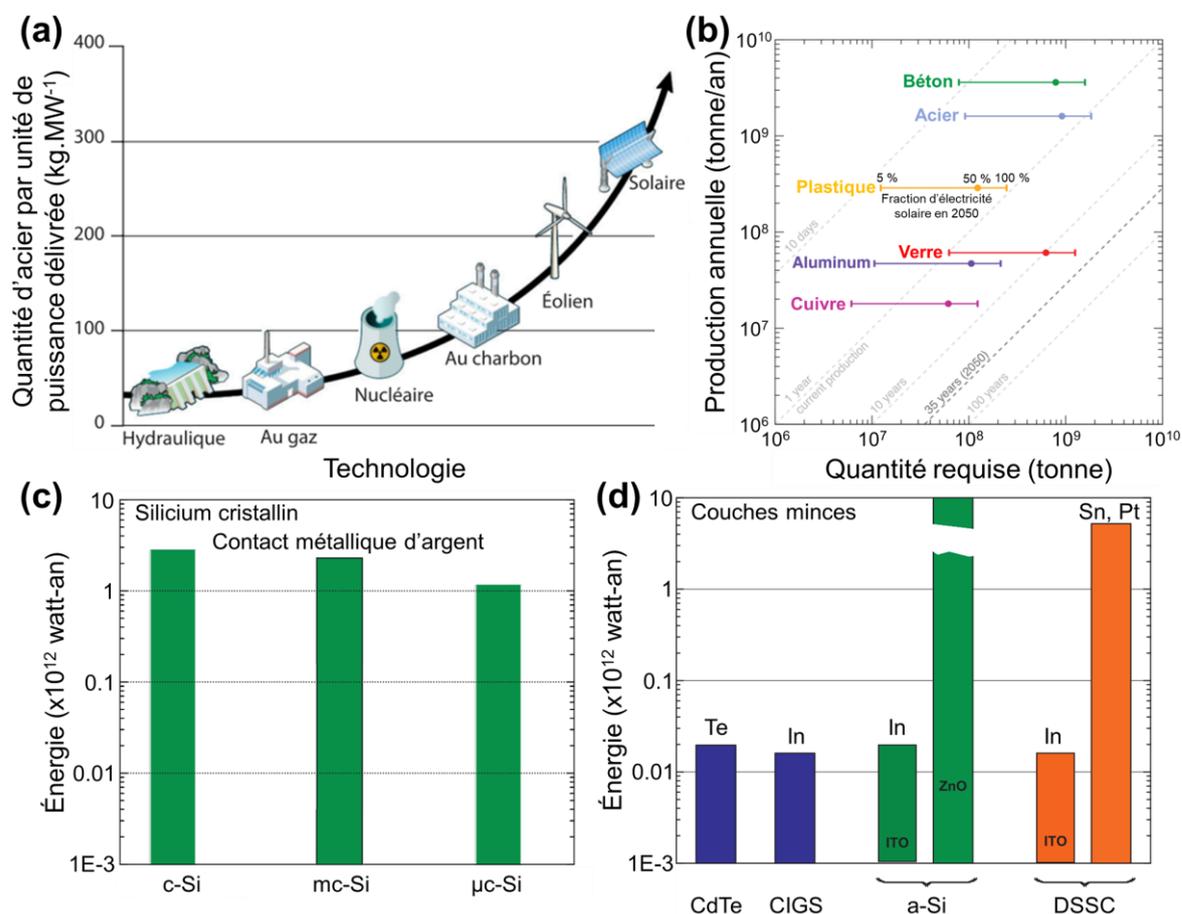
Le solaire photovoltaïque en particulier bénéficie de la quantité énorme d'énergie délivrée par le soleil à la surface de la terre, environ  $650 \times 10^{18}$  joules en 1 h, ce qui est plus que les besoins mondiaux en énergie pour un an (Figure 1.1a) [27, 31]. C'est également une des ressources les plus équitablement réparties en d'un point de vue géographique [32]. Le solaire photovoltaïque a connu une croissance continue durant les 10 dernières années avec les taux les plus hauts parmi toutes les énergies renouvelables. La capacité mondiale installée a ainsi augmenté de 50 % en 2016 pour atteindre une puissance cumulée de 306,5 GW [26, 27, 33]. Cette croissance est permise par la baisse continue des coûts, passant de 14 euros par Watt-crête en 1975 à 0,5-0,6 euros par Watt-crête en 2014, principalement grâce aux avancées technologiques, aux nouveaux procédés industriels et aux économies d'échelle [32]. L'énergie solaire devient dès lors compétitive par rapport aux sources d'électricité basées sur le charbon, le gaz et le nucléaire dans un certain nombre de pays à fort ensoleillement [29, 33]. Elle pourrait compter pour 13 % de la production d'électricité en 2040, participant ainsi à réduire la part des énergies fossiles dans le mix-énergétique, et par conséquent à la diminution des émissions de gaz carbonique [26, 29, 34]. L'intégration du solaire photovoltaïque à grande échelle fait cependant face à des challenges techniques considérables [25, 29, 31, 35, 36]. Des améliorations de rendement de conversion énergétique des cellules et surtout de coûts de production sont d'abord nécessaires pour rendre cette énergie compétitive [29, 30]. S'ajoute à cela l'intermittence, caractéristique fondamentale de l'énergie solaire, qui est à la fois due à la variation diurne et saisonnière de l'illumination solaire, et aux variations imprédictibles de la couverture nuageuse [31]. En l'absence de possibilité de stockage de l'énergie électrique à bas coût et à grande échelle, cela impose de maintenir d'importantes capacités de production basées sur les énergies fossiles en compensation [35]. Des avancées importantes en recherche et développement sont en ce

sens nécessaires pour pouvoir envisager d'utiliser le solaire photovoltaïque comme source d'énergie majeure face à la demande mondiale.

Actuellement, le commerce de modules photovoltaïques est largement dominé par le silicium mono- et poly-cristallin (c-Si et mc-Si, respectivement) à plus de 90 % [29]. Cette technologie présente l'avantage d'être adapté à l'industrie du silicium, avec des modules à rendement importants entre 15 et 21 %. C'est la voie la plus avancée sur le plan technologique et industriel mais les coûts de production, de transport et de déploiement restent toutefois importants [30, 31]. Une deuxième filière est basée sur l'utilisation de couches minces de type silicium amorphe (a-Si), tellure de cadmium (CdTe), ou séléniure de cuivre indium gallium (CIGS). Bien que le rendement moyen des modules commerciaux soit plus faible que pour le silicium cristallin, typiquement entre 12 et 15 %, ces technologies pourraient atteindre à terme des coûts de production plus faibles grâce à l'utilisation de couches de quelques micromètres d'épaisseur, réduisant la quantité de matériaux utilisés, et à l'emploi de méthodes d'élaboration à haut débit et sur grandes surfaces. Leur potentiel de développement à grande échelle est cependant limité par les matériaux utilisés, trop peu abondants (Te, In) ou toxiques (Cd) [31, 37]. D'autres filières couches minces, qualifiés d'émergentes, permettraient de réduire d'avantage les coûts en utilisant des matériaux plus abondants et des procédés de fabrication simples. On y trouve des couches minces de type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), une alternative analogue à CIGS utilisant des matériaux plus abondants, les polymères ou molécules organiques, les cellules à colorants, et les cellules à pérovskites qui ont notamment atteint en quelques années des rendements importants supérieurs à 20 %. Ces technologies prometteuses sont cependant à un stade de développement initial, avec des rendements encore relativement faibles (CZTS, cellules à colorants, cellules organiques), ou des problèmes de stabilité et de toxicité (pérovskites) [29–31]. Aucune technologie photovoltaïque actuelle ne présente simultanément toutes les caractéristiques favorables à une généralisation de son utilisation, à savoir, un rendement élevé, obtenu avec des matériaux abondants et non toxiques, et des coûts de production réduits [31].

En considérant les technologies commerciales et émergentes actuelles, ainsi que la perspective de leur développement à large échelle, la contrainte majeure qui se dessine se porte essentiellement au niveau des ressources en matériaux [25, 31, 37]. En ce sens, il est important de traiter la question des ressources minières à la fois du point de vue de l'abondance et de la rareté mais aussi de la facilité d'accès et d'approvisionnement. En effet, si l'énergie solaire n'est pas limitée par la quantité d'énergie disponible, qui se renouvelle perpétuellement, son exploitation dépend entièrement des matériaux, et en particulier des métaux et terres rares [32, 38]. Cela est d'autant plus nécessaire que les autres énergies renouvelables et les nouvelles technologies de l'information et de la communication (batteries, écrans, téléphones, et l'industrie de la microélectronique en général) sont également extrêmement demandeuses en ressources minières [39–41]. L'augmentation de la consommation en métaux de base (Fe, Al, Zn, Cu, Pb) s'est effectuée en parallèle de l'augmentation de la population et de la croissance économique mondiale, tout au long du XX<sup>e</sup> siècle. La demande en métaux s'est intensifiée et surtout diversifiée depuis les années 2000 avec l'essor des nouvelles technologies et des énergies renouvelables [41]. Au XVIII<sup>e</sup> siècle seulement 6 éléments du tableau périodique étaient utilisés pour faire fonctionner

l'industrie mondiale, tandis que, 200 ans plus tard, nous en sommes à plus de 60 [38, 41]. Les technologies actuelles des énergies renouvelables consomment notamment significativement plus de matière première par unité de puissance électrique délivrée que les ressources fossiles (Figure 1.2a).

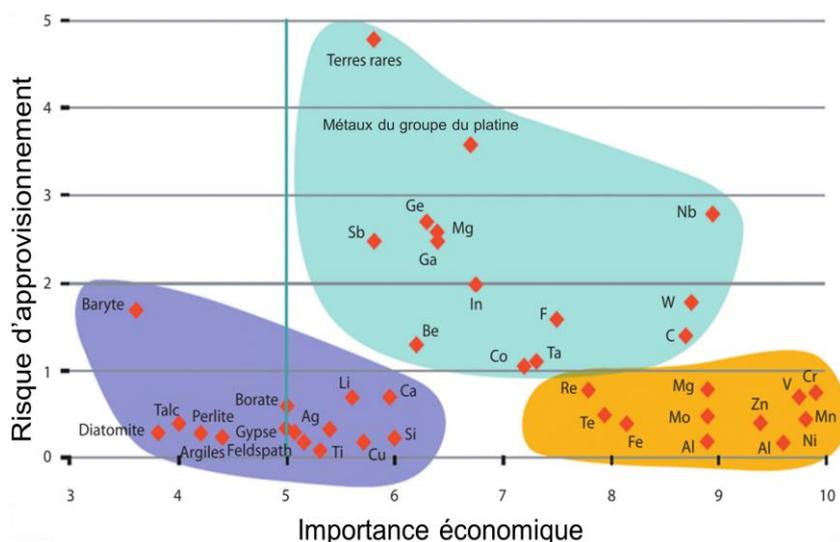


**Figure 1.2** (a) Quantité d'acier nécessaire par unité de puissance électrique délivrée pour différentes technologies. Adapté de [41]. (b) Quantité de matériaux nécessaire pour obtenir une capacité de production électrique de 5 %, 50 % ou 100 % de la demande mondiale en 2050 avec les technologies photovoltaïques commerciales actuelles. Adapté de [31]. (c, d) Limites potentielles de l'énergie générée avec les technologies commerciales actuelles utilisant (c) les cellules à base de silicium cristallin (réserves en argent limitées) et (d) les cellules de type couches minces (réserves en tellure et indium limitées). Adapté de [37].

L'augmentation prévue de la part du renouvelable dans le mix-énergétique est donc susceptible d'avoir un fort impact sur certaines ressources de base avec la nécessité d'en augmenter ou d'en rediriger la production [32, 38, 41]. Il faudrait par exemple, à la vitesse de production actuelle, plus de 10 ans de production pour le verre, de 3 ans pour le cuivre et de 2 ans pour l'aluminium afin de déployer une capacité photovoltaïque correspondant à 50 % de la consommation d'électricité mondiale en 2050 (Figure 1.2b). Il est encore plus préoccupant de constater que les performances attrayantes de ces nouvelles technologies ne sont rendues possibles que grâce à l'emploi de métaux qui sont soit peu abondants, soit relativement abondants mais présents en faible concentration, ou bien dont

l'approvisionnement n'est pas sécurisé à cause de leur forte localisation géographique [31, 37–43]. Ces éléments, bien qu'utilisés en faible quantité par rapport aux métaux de base, prennent une dimension stratégique essentielle pour le développement des technologies du renouvelable. L'abondance des réserves en indium, en tellure, et en argent limitent d'ores et déjà la perspective de déploiement du solaire photovoltaïque à l'échelle du térawatt, si l'on considère les technologies photovoltaïques actuelles (Figure 1.2c et d) [37]. À cela s'ajoute les risques d'approvisionnement dus à des facteurs géopolitiques [41].

En pratique les acteurs économiques définissent leur stratégie commerciale et les choix de recherche et développement à adopter à l'aide de matrices de criticité qui quantifient les risques d'approvisionnement en fonction de l'importance économique des matières premières minérales. La matrice de criticité pour 2014 de l'Union Européenne est présentée Figure 1.3 à titre d'exemple. On y trouve entre autres des métaux importants pour le solaire photovoltaïque (indium, germanium, gallium) et pour l'éolien (cobalt, terres rares). Il est également à noter que si les métaux de base ne sont pas considérés comme critiques au vu de leur grande abondance, il est toutefois indispensable d'anticiper les besoins en fonction des réserves connues et économiquement viables. Le rythme important d'extraction et l'importance économique de ces métaux pour l'industrie traditionnelle peuvent soulever des inquiétudes quant à l'épuisement des réserves actuelles, d'autant plus que ceux-ci sont difficilement substituables, en particulier dans le cas de l'acier, de l'aluminium et du cuivre [32, 38, 44]. Par exemple, au rythme de production actuel, les réserves de cuivre et de zinc sont estimées à moins de 40 ans [38].



**Figure 1.3** Matrice de criticité des éléments métalliques et du graphite pour l'Union Européenne en 2014. La zone critique est en bleu clair. Adapté de [41].

Par conséquent, les enjeux énergétiques, économiques et sociétaux du XXI<sup>e</sup> siècle présentent des défis considérables, avec la raréfaction des énergies fossiles, les dommages environnementaux associés à leur utilisation, et les difficultés techniques de la transition vers les énergies renouvelables, tout cela alors que la consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter et s'accompagne d'un développement intensifié des nouvelles

technologies. Moins médiatique que la question des ressources fossiles et le changement climatique, l'exploitation des ressources minérales est également un élément central qui impose déjà de fortes contraintes au développement de modes de production d'énergie renouvelable à grande échelle. Des avancées majeures sont ainsi nécessaires pour optimiser l'emploi des ressources minérales, avec pour objectif d'utiliser moins de matière, et *a fortiori* de matériaux critiques ou peu abondants, tout en bénéficiant d'un même service final. Dans le cadre des matériaux fonctionnels pour l'énergie et les nouvelles technologies, les laboratoires et industriels cherchent typiquement à augmenter ou à conserver les performances des dispositifs, tout en diminuant les coûts de production et de déploiement des installations, et en réduisant la part des matériaux critiques ou peu abondants [32]. Les possibilités à l'étude incluent l'emploi de matériaux de substitution ; le développement de nouvelles architectures et de design permettant de réduire la quantité de matériaux nécessaire sans diminuer les performances ; et le développement des méthodes et procédés d'élaborations facile à mettre en place et peu coûteux [32].

Concernant le solaire photovoltaïque, les efforts se portent, pour la filière silicium cristallin, sur la réalisation de plaquettes plus minces ( $<100\mu\text{m}$ ) et moins rigides qui permettraient des gains en au niveau des coûts de fabrication. La substitution du contact d'argent par un autre élément comme le cuivre est également envisagée [29, 31]. Pour la filière couches mince, on cherche notamment à substituer les matériaux rares, typiquement l'indium et le tellure, par des éléments plus abondants (cuivre, zinc, silicium,...) en développant les filières émergentes avec les cellules de type CZTS, pérovskites, organiques et à colorant. Enfin, des filières alternatives, encore à un stade de recherche fondamentale, cherchent à introduire de nouveaux concepts [29, 45]. Certaines visent à améliorer drastiquement le rendement des cellules en s'affranchissant de la limite théorique de Shockley-Queisser [46], soit en absorbant efficacement une partie plus large du spectre solaire (cellules à multijonctions [47], à porteurs chauds [48], à conversion photonique [49]), ou en générant plusieurs excitons avec l'absorption d'un seul photon (cellule à multiplication de porteurs [50]).

Une autre direction prometteuse consiste à introduire des matériaux nanostructurés permettant un contrôle avancé de la lumière, tels que les nanofils, les nanoparticules et les puits quantiques [51, 52]. Une plus grande absorption de la lumière avec une quantité réduite de matériaux est typiquement attendue grâce à la réduction des pertes par réflexion et à des phénomènes de piégeage optique [53]. De telles cellules ont été démontrées par exemple avec des nanofils de Si, GaAs et InP qui sont utilisés en tant que couche absorbante, ou encore avec des nanofils de ZnO, et des couches mésoporeuses de  $\text{TiO}_2$ , qui sont utilisés en tant que couche transporteuse d'électrons [54]. À ce jour, le rendement de conversion maximal pour une cellule solaire intégrant des nanofils a atteint 17.8 % dans le cas des nanofils d'InP [55]. Ces technologies sont toutefois encore à un stade de développement préliminaire avec des performances plus faibles que les dispositifs analogues intégrant des couches minces, principalement à cause des phénomènes de recombinaisons de surfaces exacerbés par les hauts facteurs de forme impliqués, et des difficultés concernant l'extraction et la collecte efficace des trous [51]. L'absorption efficace de la lumière dont bénéficient les couches nanostructurées permet par ailleurs la réduction de l'épaisseur des couches

absorbantes utilisées et une gestion plus efficace des porteurs de charge, ouvrant la voie à l'exploration de toute une gamme de semiconducteurs absorbants qui étaient auparavant invisibles, en raison de la faible longueur de diffusion des porteurs de charge. Des matériaux relativement abondants, non toxiques et pouvant être synthétisés à basse température par des méthodes faciles à mettre en œuvre sont ainsi considérés, incluant par exemple des oxydes (CuO, Cu<sub>2</sub>O) et des sulfures (SnS, CuS, FeS<sub>2</sub>) [43, 56].

Dans le cas des technologies de l'information et de la communication, une attention poussée est actuellement donnée aux dispositifs pour la récupération d'énergie (*energy harvesting*) et autoalimentés (*self-powered*). [57–59] Il est question ici d'utiliser l'énergie environnante, incluant les vibrations mécaniques, l'énergie lumineuse, l'énergie thermique, et les ondes dans le domaine des radios fréquences, pour alimenter des systèmes multifonctionnels à basse consommation. Cela permet de s'affranchir de l'utilisation de batteries et offre ainsi une bien meilleure autonomie et durabilité, avec une réduction des opérations de maintenances et un impact environnemental bien plus faible [57–59]. Ces dispositifs sont typiquement considérés pour le développement de réseaux de capteurs sans fils, avec de nombreuses applications prometteuses dans la surveillance environnementale, la surveillance des infrastructures, la santé, et l'industrie militaire et civile [58]. Ces systèmes autoalimentés sont composés de différents modules, d'une part pour la récupération, le stockage et la transformation d'énergie, et d'autre part pour le traitement et la transmission des données acquises à l'aide de capteurs (gaz, biologiques, chimiques, de lumière) à faible consommation ou autoalimentés [57]. Grâce à leur indépendance, leur autonomie et leur mobilité, ces derniers peuvent être déployés en grande quantité, même dans des zones dangereuses ou difficile d'accès. Les réseaux de capteurs sans fils sont en outre au cœur d'un marché en plein essor, l'internet des objets, avec le développement des concepts de ville et réseaux de distribution intelligent (*smart city, smart grids*) qui pourraient entre autres amener des gains substantiels en efficacité énergétique, et à la réduction des émissions de gaz carbonique [58, 60]. En particulier, les nanotechnologies sont amenées à jouer un rôle clé dans la récupération d'énergie et la fabrication de capteurs à basse consommation ou autoalimentés. Ils sont typiquement étudiés comme briques élémentaires pour la fabrication de dispositifs tels que les nano-générateurs piézoélectriques, thermoélectriques, les capteurs de gaz et les photo-détecteurs. Avec de tels dispositifs, l'intégration de systèmes multifonctionnels à l'échelle micro et nano, offrant de bonnes performances, et qui soient déployables à large échelle grâce à leur légèreté et leur taille réduite, devient envisageable [57, 61].

# Introduction

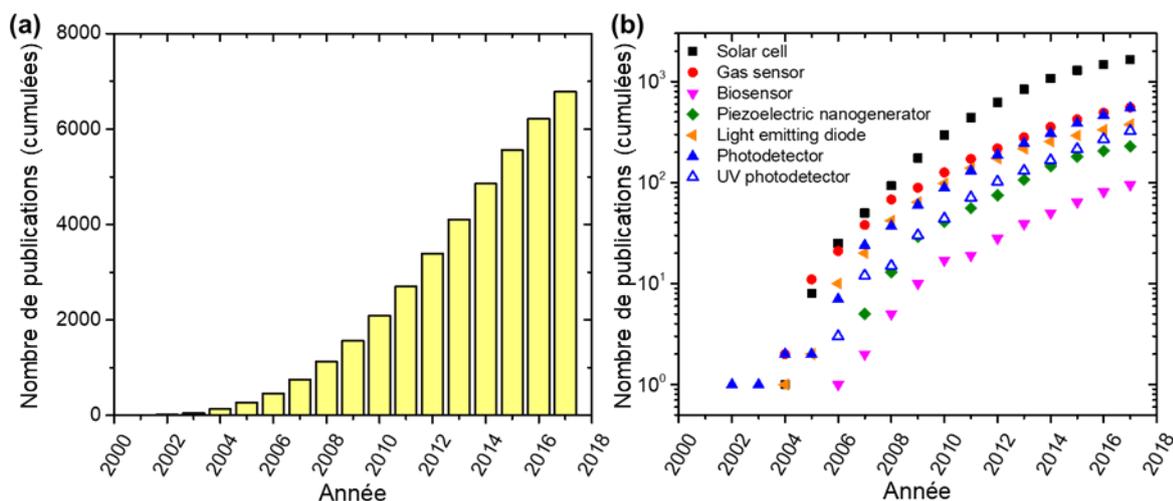
Les réseaux de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) intégrant des hétérostructures radiales de type cœurs-coquilles sont étudiés en raison de leur fort potentiel applicatif pour des domaines variés, qui s'inscrivent naturellement dans la problématique du développement durable et des enjeux énergétiques et technologiques du XXI<sup>e</sup> siècle. Ces structures bénéficient de l'utilisation du zinc, un métal vastement employé dans l'industrie à la hauteur de 13,53 millions de tonnes en 2017 (4<sup>ème</sup> rang mondial), principalement pour ses propriétés anticorrosives en revêtement de l'acier, ainsi que dans la formation de divers alliages tel que le laiton [62]. C'est un métal relativement peu coûteux, très répandu dans l'écorce terrestre (teneur moyenne de 80 g/tonne), en majorité sous forme de minerais de sphalérite, composé de sulfure de zinc (ZnS). Son recyclage en fin de vie est bien établi, avec un taux d'environ 60 %, ce qui correspond à environ 30 % de la production totale de zinc [39, 62, 63]. En ce sens, le zinc et ses composés semiconducteurs, tels que ZnS et ZnO, font partie des matériaux de substitution de choix pour le domaine des nouvelles technologies et du renouvelable.

Sous sa forme d'oxyde, le ZnO est essentiellement employé en tant qu'additif pour l'industrie du cuivre et du ciment, mais aussi en médecine et en cosmétique [64]. Avec l'essor des technologies de l'électronique, de l'opto-électronique et du photovoltaïque, les recherches sur l'utilisation du ZnO en tant que semiconducteur se sont multipliées, avec pour objectif de mettre à profit ses propriétés physiques et chimiques uniques. Étudié dès les années 1930, le ZnO a connu un intérêt croissant jusqu'aux années 1970 pour son potentiel applicatif en opto-électronique. Il a été relativement délaissé par la suite au profit de GaN en raison des difficultés à contrôler ses propriétés électriques, en particulier en ce qui concerne l'obtention d'un dopage de type *p* stable et reproductible [65]. La possibilité de synthétiser des monocristaux et des couches épitaxiales de ZnO de haute qualité démontrant une forte luminescence, ajoutée à la diversité de nanostructures accessibles, ont motivé un fort regain d'intérêt de la communauté scientifique envers le ZnO depuis le milieu des années 1990 [64, 66–71]. Le ZnO offre en effet un fort potentiel applicatif compte tenu de sa large bande d'énergie interdite directe de 3,37 eV à température ambiante, avec une haute énergie de liaison des excitons de 60 meV, permettant une émission excitonique intense à température ambiante, de fortes propriétés piézoélectriques, ainsi qu'une grande mobilité électronique, pouvant atteindre 200 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [68]. Cet intérêt est également stimulé par l'abondance du zinc, les faibles coûts de production du ZnO, sa faible toxicité, et sa biocompatibilité [72].

Ces avantages conduisent naturellement à envisager le ZnO comme alternative à GaN pour l'opto-électronique dans le domaine du bleu et de l'UV. Ces deux semiconducteurs possèdent en effet des propriétés similaires, notamment au niveau de leur structure

cristallographique et de leur bande d'énergie interdite. Le GaN présente cependant une énergie de liaison des excitons plus faible que le ZnO (25 meV pour GaN contre 60 meV pour ZnO) et des coûts de production plus élevés. En revanche, l'absence de dopage de type *p* reproductible et stable du ZnO [73–75] et la plus grande maturité des technologies à base de GaN restent un obstacle majeur au développement de dispositifs opto-électronique à base de ZnO [65, 71]. En outre, sa bonne transmittance dans le visible, supérieure à 85 %, associée à une résistivité électrique satisfaisante, de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  pour le ZnO dopé à l'aluminium, permettent d'envisager l'utilisation des couches mince de ZnO comme transistor transparent et oxyde transparent conducteur, notamment en remplacement de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) [70, 71, 76]. Le ZnO est aussi utile pour les applications spatiales en raison de sa résistance aux radiations, typiquement plus forte que d'autres semiconducteurs courant (Si, GaAs, CdS, GaN) [66].

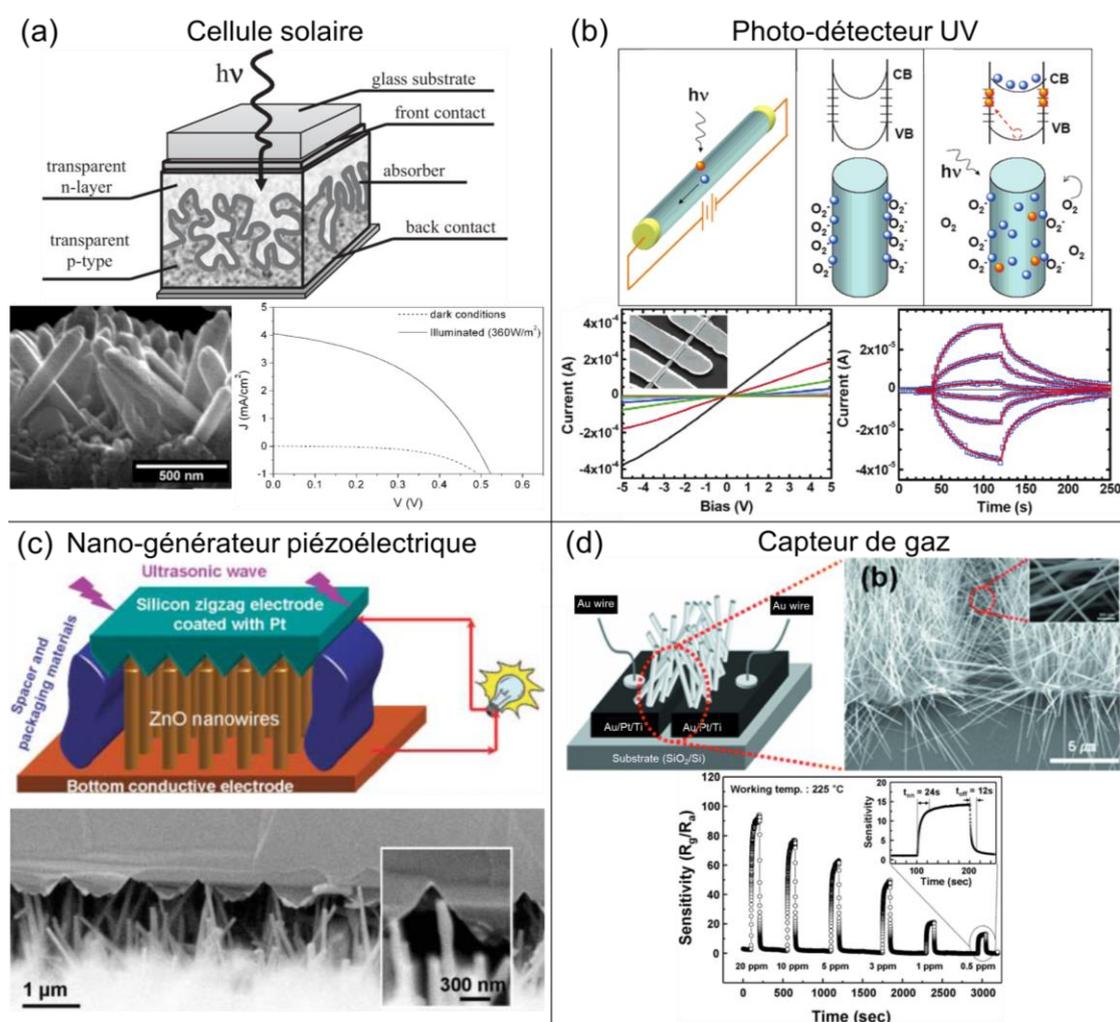
La dynamique actuelle autour de ZnO est en partie nourrie par la très grande variété de nanostructures pouvant être obtenues avec des méthodes d'élaboration bas coût et facile à mettre en place. Des nanofils, nanotiges, nanoaiguilles, nanotubes, nano-hélices, nanofleurs, nano-anneaux, nano-rubans, et nano-peignes de ZnO ont ainsi été synthétisés [77]. Cette caractéristique unique du ZnO est notable par le nombre conséquent d'articles de revue parues ces vingt dernières années consacrés à la synthèse, aux propriétés et aux applications de ces nanostructures [53, 77–95]. En particulier, la recherche sur les nanofils de ZnO est remarquablement active, comme en témoigne le nombre croissant de publications depuis leur découverte en 1990 [96] (Figure 1.4a).



**Figure 1.4** (a) Évolution du nombre de publications cumuléées par année pour le mot clé « ZnO nanowire ». (b) Nombre de publications cumuléées par année en combinant le mot clé « ZnO nanowire » avec les mots clés « solar cell », « gas sensor », « biosensor », « piezoelectric nanogenerator », « light emitting diode », « photodetector » ou « UV photodetector ». Les statistiques ont été obtenues à partir de la base de données Science Citation Index Expanded Database (Web of Science).

La synthèse des nanofils de ZnO a d'abord été mise en évidence par dépôt en bain chimique [96–99], puis avec de nombreuses autres techniques de dépôts chimique et physique telles que le dépôt électrochimique [100–102], le dépôt chimique en phase vapeur

aux organométalliques (MOCVD) [103, 104] assistée ou pas du procédé *vapor-liquid-solid* (VLS) [105], la CVD assisté par plasma (PECVD) [106], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [107, 108], et l'ablation laser pulsé [109]. Ces nanofils bénéficient typiquement d'une excellente qualité cristalline avec de bonnes propriétés de transport des charges électriques [110–112]. Leur haut facteur de forme, permettant une grande surface développée, leur confère une forte réactivité chimique et une forte sensibilité aux effets de surface. Cela peut être mis à profit pour un certain nombre d'applications telles que les capteurs et détecteurs. La possibilité de former les nanofils par des méthodes de dépôt à basse température est un aussi un atout majeur, permettant leur intégration sur des substrats légers et flexibles [99]. L'intérêt applicatif porté aux nanofils de ZnO est illustré par l'accroissement considérable du nombre de publications de ces quinze dernières années visant à les utiliser pour des domaines variés allant du photovoltaïque, aux détecteurs et capteurs, jusqu'à la récupération d'énergie mécanique (Figure 1.4b).



**Figure 1.5** Sélection d'applications envisagées pour les nanofils de ZnO. (a) Cellule solaire [113], (b) photo-détecteur UV [114], (c) nano-générateur piézoélectrique [115], et (d) capteur de gaz [116].

Les nanofils de ZnO ont ainsi été intégrés au sein de cellules solaires, incluant les cellules à colorant [117–119], à absorbeur extrêmement mince [113, 120] (Figure 1.5a), à puits quantiques [121], ou en combinaison avec des pérovskites [122]. Dans ces cas, les nanofils de ZnO sont considérés comme alternative aux couches à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, en raison de la bien plus grande mobilité des électrons dans le ZnO que dans le TiO<sub>2</sub> (200 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> contre 1 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivement), et de leur caractère monocristallin, permettant un chemin de conduction électrique direct [54, 119]. D'autres applications très en vogue incluent les photo-détecteurs UV [114, 123, 124] (Figure 1.5b), les nano-générateurs piézoélectriques [125, 126] (Figure 1.5c), les capteurs de gaz [127–130] (Figure 1.5d), ainsi que les diodes électro-luminescentes (LED) [131–133], les transistors [134, 135], et les biocapteurs [136–138].

Bien que des progrès aient été réalisés en direction du dopage de type *p* du ZnO, les performances des dispositifs basés sur les homojonction *p-n* du ZnO restent limitées en raison du manque de stabilité et de reproductibilité du dopage de type *p* [139]. En pratique, l'intégration de nanofils de ZnO au sein de dispositifs comme les photo-détecteurs et les cellules solaires peut être réalisée en combinant le ZnO avec un semiconducteur de type *p* adapté, de façon à former des hétérostructures *p-n* radiales de type cœur-coquille. Pour ces applications, les nanofils sont typiquement utilisés sous forme de réseaux orientés verticalement sur un substrat transparent et conducteur. Dans cette configuration, les hétérostructures cœurs-coquilles bénéficient d'une gestion efficace de la lumière ainsi que des porteurs de charges photo-générés [53]. Des réseaux de nanofils de ZnO ont par exemple été combinés avec des semiconducteurs de type *p* à faible bande d'énergie interdite comme CdSe [113], ou CdS et CdTe [140], pour former des cellules solaires, et avec des semiconducteurs de type *p* à large bande d'énergie interdite tels que CuSCN [124], NiO [141] et GaN [142] pour former des photo-détecteurs UV autoalimentés. Les performances sont prometteuses pour les photo-détecteurs [114, 124]. En revanche, les performances des cellules solaires restent plus faibles que leurs analogues à base de TiO<sub>2</sub>, probablement à cause de l'instabilité du ZnO en milieu acide et alcalin, et à cause des limitations liées à la séparation des charges à l'interface de l'hétérojonction *p-n* [119].

L'amélioration de ces dispositifs nécessite notamment un contrôle avancé de l'uniformité structurale et des propriétés physiques des réseaux de nanofils de ZnO [143]. Il est en ce sens important d'avancer dans la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance des nanofils, notamment au regard des effets de polarité, afin de parvenir à un meilleur contrôle de leur dimensions et de leur position. Il est également nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux en combinaison avec ZnO, aussi bien pour l'absorbeur que la couche transporteuse de trous. Une piste prometteuse consiste à développer la croissance localisée en combinant le dépôt en bain chimique avec des techniques de lithographie permettant de maîtriser la position, les dimensions et l'uniformité des nanofils de ZnO [132, 144]. La croissance localisée ouvre également la voie à l'étude approfondie du lien entre la polarité des nanofils et leurs propriétés physiques et structurales. L'effet de la polarité sur le mécanisme de croissance, la réactivité de la surface, et les propriétés optiques et électriques des couches minces et des monocristaux de ZnO à déjà été observé à de multiples reprises,

mais reste à déterminer dans le cas des nanofils [85]. La possibilité de contrôler la polarité des nanofils de ZnO par croissance localisée en combinant le dépôt en bain chimique à la lithographie assistée par faisceau d'électrons sur des monocristaux de ZnO, démontré récemment au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) [112], constitue un élément clé pour en étudier les effets. Cela devrait amener à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans les hétérostructures et les dispositifs à nanofils de ZnO, permettant de nouvelles pistes d'amélioration de leurs performances [85, 112].



Durant cette thèse, des réseaux de nanofils de ZnO sont formés par dépôt en bain chimique afin d'en étudier les propriétés et de les intégrer au sein d'hétérostructures radiales de type cœur-coquille originales. Différentes techniques de lithographie sont utilisées et développées afin de contrôler finement l'uniformité structurale de ces réseaux de nanofils, permettant une compréhension approfondie des mécanismes de croissance, ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques, en particulier en considérant l'effet de la polarité. Des semiconducteurs de type  $p$  prometteurs, répondant aux nécessités d'abondance et de faible toxicité, sont également développés et combinés avec ces réseaux de nanofils pour former des photo-détecteurs UV autoalimentés et des cellules solaires originales. Un point important est donné à l'utilisation de méthodes d'élaboration à faible coût et pouvant être déployées sur de grandes surfaces.

Cette thèse, intitulée « Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l'opto-électronique », s'articule ainsi autour de trois axes complémentaires qui incluent l'étude des propriétés des nanofils de ZnO en fonction de leur polarité ; la mise en place de techniques de croissance localisée sur monocristaux et couches d'amorce de ZnO ; et la réalisation d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO à visée applicative.

- Le **premier chapitre** présente les propriétés générales du ZnO ainsi que les propriétés spécifiques associées aux réseaux de nanofils de ZnO pertinentes pour l'opto-électronique et le photovoltaïque. La méthode de dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO est ensuite introduite. Une attention particulière est donnée à la littérature consacrée au contrôle des propriétés structurales et de la morphologie des nanofils de ZnO par croissance spontanée et par croissance localisée assistée par des techniques de lithographie. Nous discutons également de la littérature concernant le contrôle de la polarité des nanofils de ZnO. Il s'agit enfin de dresser un état de l'art sur les photo-détecteurs UV et les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince intégrant des nanofils de ZnO.
- Dans le **deuxième chapitre**, la lithographie assistée par faisceau d'électrons est employée pour préparer des monocristaux de ZnO qui sont utilisés comme substrat pour la croissance localisée de nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn. Un protocole expérimental précis est mis en place dans la première étude afin d'étudier les effets de la polarité sur la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO. Dans la seconde étude, les propriétés électriques et optiques des nanofils de ZnO de chaque polarité sont caractérisées par des mesures de résistivité électrique sur nanofil unique ainsi que des mesures de spectroscopie de diffusion Raman et de cathodoluminescence. L'origine de la conductivité électrique résiduelle de type  $n$  des nanofils est discutée.
- Le **troisième chapitre** est consacré au contrôle et à la compréhension de la croissance des nanofils de ZnO sur couches d'amorce polycristallines de ZnO. La technique de lithographie assistée par nano-impression est mise en place dans le but de former des réseaux de nanofils de ZnO localisés sur de grandes surfaces et pouvant

être intégrés au sein de dispositifs. Une étude consacrée à la croissance de nanostructures et de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique sur des monocristaux de ZnO de plan semipolaire est ensuite présentée. Celle-ci nous permet d'approfondir la compréhension des mécanismes de croissance des nanofils de ZnO sur les couches d'amorces de ZnO composées de nanoparticules d'orientations polaires, semipolaires, et non-polaires.

- Les deux derniers chapitres, à caractère applicatif, traitent de la fabrication, de la caractérisation et de l'intégration d'hétérostructures cœurs-coquilles combinant les nanofils de ZnO à des matériaux semiconducteurs de type  $p$  innovants pour le photovoltaïque et l'opto-électronique. Un photo-détecteur UV autoalimenté prometteur est ainsi élaboré à partir d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> et présenté au **chapitre 4**. Le **chapitre 5** est, pour finir, consacré à l'élaboration d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS, et à leur intégration au sein de cellules solaires à absorbeur extrêmement mince.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés LMGP sous la direction de Vincent Consonni (chargé de recherche CNRS), la co-direction de David Muñoz-Rojas (chargé de recherche CNRS) et le co-encadrement de Estelle Appert (maître de conférences à Grenoble INP). La synthèse des couches minces, des nanofils de ZnO et des coquilles absorbantes, ainsi que les caractérisations structurales, chimiques et électriques courantes ont été effectués au LMGP. Les procédés de lithographie ont été mis en place au sein de la plateforme technologique amont (PTA). Les caractérisations structurales avancées des nanofils de ZnO et des hétérostructures cœurs-coquilles ont été effectuées avec l'aide de Gilles Renou du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC), tandis que les caractérisations électriques et optiques des nanofils de ZnO et des dispositifs ont été permises grâce à des collaborations nationales et internationales avec Fabrice Donatini et Julien Pernot de l'Institut Néel, Alex Lord de l'Université de Swansea au Royaume-Uni, et Robert Hoye et Andrew Pearson de l'Université de Cambridge au Royaume-Uni.





# Chapitre 1

## Nanofils de ZnO : synthèse, propriétés, et hétérostructures

### Sommaire

---

1.1 Propriétés du ZnO.....	29
1.1.1 Propriétés structurales .....	29
1.1.2 Propriétés électro-optiques.....	31
1.1.3 Polarité.....	42
1.2 Les nanofils de ZnO .....	53
1.2.1 Propriétés et avantages .....	53
1.2.2 Synthèse par dépôt en bain chimique.....	58
1.2.3 Contrôle des propriétés structurales et de la morphologie .....	62
1.2.4 Contrôle de la polarité.....	69
1.3 Hétérostructures à nanofils de ZnO pour l'opto-électronique .....	74
1.3.1 Architectures radiales à nanofils de ZnO.....	74
1.3.2 Photo-détecteurs UV à nanofils de ZnO.....	78
1.3.3 Cellules solaires à absorbeur extrêmement mince .....	84

Ce premier chapitre aborde les éléments fondamentaux et utiles à la lecture de ce manuscrit. Il s'agit d'abord de présenter le ZnO, sa structure et ses propriétés électro-optiques, en insistant particulièrement sur la polarité, caractéristique clé des études réalisées dans le cadre de cette thèse. Dans une seconde partie, les propriétés et avantages des nanofils de ZnO seront présentés et nous dresserons un état de l'art sur leur synthèse en bain chimique, avec une attention particulière donnée au contrôle de leurs propriétés structurales et morphologiques par croissance hétérogène spontanée ou localisée sur un substrat adapté. Les avancées effectuées sur ces aspects seront discutées au Chapitre 3. Nous nous intéresserons également au contrôle de leur polarité et à ses effets sur la croissance et les propriétés des nanofils, ce qui fera l'objet d'une étude approfondie au Chapitre 2. Pour finir, l'aspect applicatif sera abordé avec une présentation des dispositifs intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles radiales à nanofils de ZnO pour la fabrication de photodétecteurs UV et de cellules solaires à absorbeur extrêmement mince, qui seront un des objectifs de cette thèse, et présentés respectivement aux Chapitre 4 et Chapitre 5.

## 1.1 Propriétés du ZnO

Le ZnO est un composé binaire semiconducteur II-VI à large bande d'énergie interdite aux propriétés optiques, électriques, et piézoélectriques prometteuses pour un grand nombre d'applications. Il constitue le matériau central de cette thèse et c'est l'objet de cette partie que d'en introduire les propriétés pertinentes et nécessaires à décrire pour la compréhension des différentes études effectuées ainsi que des applications visées dans le cadre de cette thèse. Nous nous intéresserons d'abord à la structure cristalline du ZnO et à sa structure de bande électronique. Ensuite, nous présenterons les différents types de défauts ponctuels généralement rencontrés dans ZnO, que nous mettrons en parallèle avec ses propriétés électriques, en poursuivant par ses propriétés vibrationnelles en particulier dans le cadre de la spectroscopie de diffusion Raman. La question de la polarité sera enfin approfondie du point de vue de sa définition théorique, de son influence sur les propriétés du ZnO, et des techniques de caractérisation employées pour la mesurer.

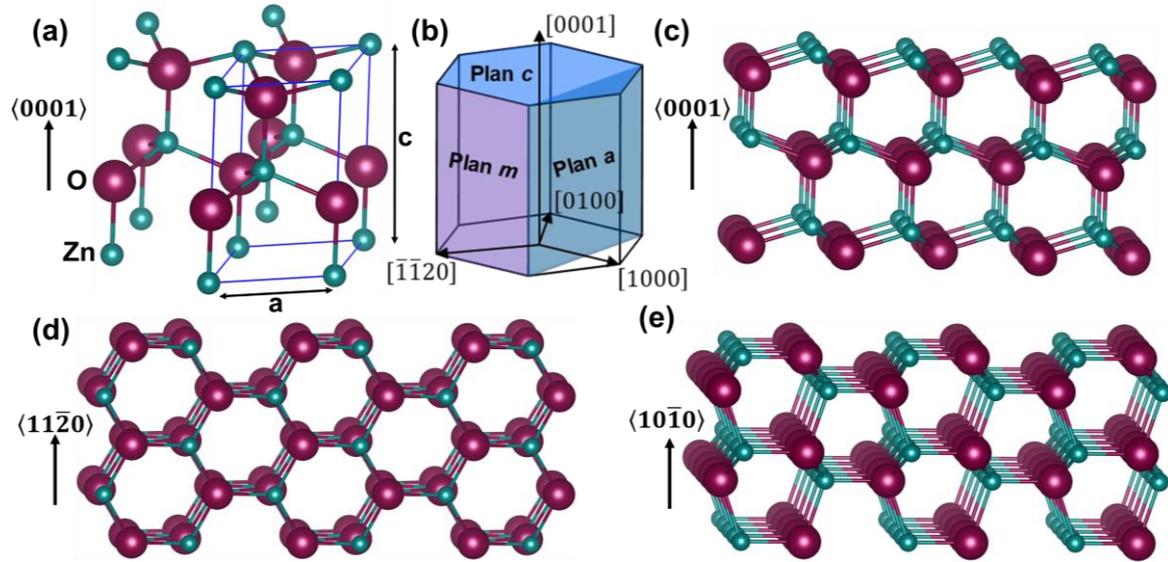
### 1.1.1 Propriétés structurales

Le ZnO est présent à l'état naturel sous la forme d'un minéral appelé zincite avec une structure hexagonale de type wurtzite [76]. Il peut être également synthétisé artificiellement sous forme de monocristaux massifs de plusieurs  $\text{cm}^3$  par croissance hydrothermale, ou sous forme de couches minces et de nanostructures par des méthodes d'élaboration diverses [70]. Le ZnO peut aussi cristalliser selon la structure rocksalt ou blende de zinc, la structure wurtzite étant toutefois privilégiée dans les conditions standard de pression et de température [145].

La structure wurtzite, de groupe d'espace  $P6_3mc$  ou  $C_{6v}$  [70], présentée Figure 1.1a, est formée d'un empilement alternatif de plans composés d'atomes de zinc ou d'oxygène, dans la direction  $\langle 0001 \rangle$ , également notée axe  $c$ . Les atomes de zinc et d'oxygène sont répartis selon deux sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés et décalés l'un par rapport à l'autre selon l'axe  $c$  d'une quantité idéale  $u = \frac{3}{8} = 0,375$  en coordonnées réduites [145]. Le vecteur  $u$  est défini comme la longueur de la liaison  $Zn - O$  parallèle à l'axe  $c$  divisée par le paramètre de maille dans cet axe (i.e.,  $c$ ). Les paramètres de maille  $a$  et  $b$ , dans le plan basal, et  $c$ , selon l'axe  $c$ , admis pour cette structure sont d'environ  $a = b = 3,25 \text{ \AA}$  et  $c = 5,21 \text{ \AA}$ . Nous nous référerons par la suite aux valeurs mesurées par diffraction de rayons X (DRX) par McMurdie *et al.* [146], avec  $a = 3,24982 \text{ \AA}$  et  $c = 5,20661 \text{ \AA}$ , selon l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (fiche N°00-036-1451). Le ratio  $c/a$  idéal est égal à  $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$  et est lié au vecteur  $u$  par la relation  $u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}$ . Les valeurs réelles de  $u$  et  $c/a$ , d'environ 0,382 et 1,602, respectivement, diffèrent légèrement du cas idéal, notamment en raison de la différence d'électronégativité entre les éléments O et Zn [145].

Dans les structures wurtzite, rocksalt et blende de zinc, chaque atome de zinc (resp. d'oxygène) est lié à quatre atomes d'oxygène (resp. zinc) selon une coordination

tétraédrique. Cette coordination est caractéristique d'une liaison chimique covalente hybride de type  $sp^3$  typiquement observée dans les semiconducteurs du groupe IV comme le silicium et le diamant. Dans le cas des semiconducteurs II-VI, la différence d'électronégativité entre les atomes du groupe II et du groupe VI induit également un caractère ionique à la liaison chimique. La différence d'électronégativité entre les éléments O et Zn conduit à une ionicité de 0,616 sur l'échelle de Phillips [147], ce qui place les liaisons  $Zn - O$  à la frontière entre covalentes et ioniques (*i.e.* iono-covalentes) ; auquel cas, le minimum de la bande de conduction du ZnO est formé essentiellement par les orbitales 4s de  $Zn^{2+}$  (configuration électronique  $[Ar]3d^{10}4s$ ) et le maximum de la bande de valence par les orbitales 2p de  $O^{2-}$  (configuration électronique  $1s^22s^22p^2$ ) [64].



**Figure 1.1** (a) Structure cristalline du ZnO en phase wurtzite. (b) Plans notables dans la structure wurtzite du ZnO. (c-e) Vue latérale des plans (c) c-(0001), (d) a-(11 $\bar{2}$ 0) et (e) m-(10 $\bar{1}$ 0). Les plans c sont polaires tandis que les plans a et m sont non-polaires. Les structures cristallographiques ont été obtenues avec le logiciel VESTA.

Avec cette coordination tétraédrique, la structure wurtzite ne présente pas de centre d'inversion. Cette non-centrosymétrie associée aux liaisons partiellement ioniques impliquées dans ZnO conduit à des effets piézoélectriques prononcés, parmi les plus forts au sein des semiconducteurs. Le tenseur piézoélectrique de la structure wurtzite présente trois composantes indépendantes dont les valeurs pour ZnO sont reportées entre 0,92 C.m<sup>-2</sup> et 1,30 C.m<sup>-2</sup> pour  $e_{33}$ , -0,66 C.m<sup>-2</sup> et -0,51 C.m<sup>-2</sup> pour  $e_{31}$ , et -0,48 C.m<sup>-2</sup> et -0,37 C.m<sup>-2</sup> pour  $e_{15}$  [76]. Ce tenseur exprime la relation entre la polarisation  $\mathbf{P}$  et la déformation  $\epsilon$  selon l'équation :

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{xy} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

avec  $P_{xx}$  et  $P_{yy}$  les polarisations piézoélectriques dans le plan basal, et  $P_{zz}$  selon l'axe c.

Ces propriétés piézoélectriques rendent le ZnO attractif pour des applications nécessitant un fort couplage électromécanique, tel que les nanogénérateurs piézoélectriques [125]. Les matériaux piézoélectriques peuvent être divisés en deux sous-classes en distinguant les matériaux non-polaires des matériaux polaires. Ces derniers présentent une polarisation spontanée en l'absence de déformation. Les composés binaires à structure wurtzite comme ZnO et GaN sont des exemples typiques de matériaux polaires. Dans cette structure, l'empilement alternatif de plans chargés négativement et positivement suivant l'axe  $c$ , associé à la coordination tétraédrique non-centrosymétrique, conduit à l'existence d'un moment dipolaire non nul par unité de volume suivant cet axe, ce qui induit une polarisation spontanée macroscopique normale aux plans  $\{0001\}$  [148, 149]. Par conséquent, les surfaces de plans  $\{0001\}$ , notés plans  $c$ , sont chargées et sont dites polaires, tandis que les surfaces perpendiculaires aux plans  $c$  sont dites non-polaires. Parmi les plans non-polaires de la structure wurtzite, on distingue typiquement les plans  $a$ - $\{11\bar{2}0\}$  et les plans  $m$ - $\{10\bar{1}0\}$ . Une représentation schématique de la position de ces plans dans la maille wurtzite est présentée Figure 1.1b, et une vue latérale de leur structure est montrée Figure 1.1(c-e).

La question de la polarité est essentielle pour comprendre la croissance et les propriétés du ZnO et de ses surfaces, en particulier en ce qui concerne les nanostructures [85, 149, 150]. Les aspects fondamentaux liés à la polarité seront traités en détail dans la section 1.1.3, tandis que ses effets sur la croissance et les propriétés des nanofils seront présentés en section 1.2.4.

## 1.1.2 Propriétés électro-optiques

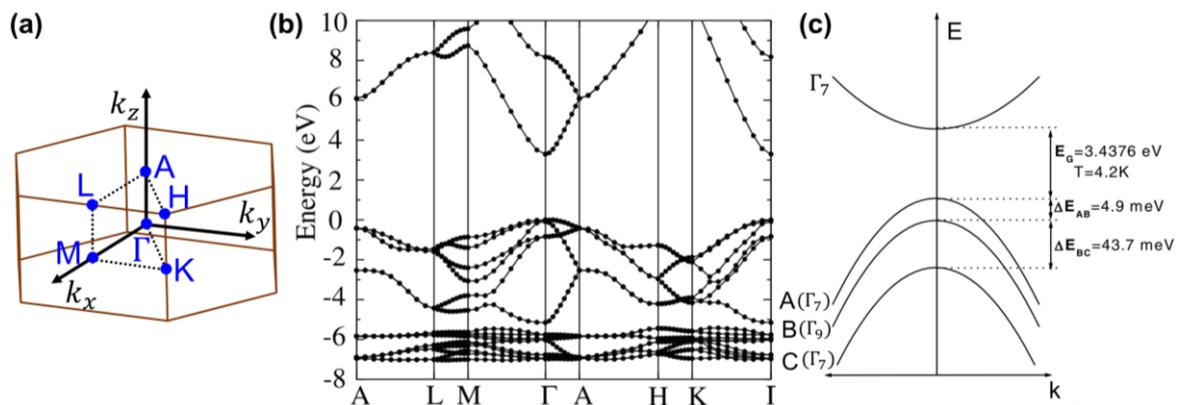
Avec sa structure wurtzite, le ZnO présente des propriétés électriques et optiques uniques, intéressantes pour un grand nombre d'applications. Nous nous intéresserons dans cette section à sa structure de bande électronique, à ses propriétés électriques, et aux défauts natifs. Nous décrirons également ses propriétés vibrationnelles, qui seront utiles pour l'analyse des mesures de spectroscopie de diffusion Raman effectuées au cours de cette thèse.

### 1.1.2.1 Structure de bandes électroniques

Le potentiel applicatif d'un semiconducteur dépend fortement de sa structure de bandes électroniques [68]. La première zone de Brillouin, accompagnée de la structure de bandes électroniques du ZnO, sont présentées Figure 1.2a et b, respectivement. Dans le cas du ZnO, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous deux situés au centre de la zone de Brillouin (au point  $\Gamma$ ), c'est-à-dire que le vecteur d'onde est identique pour ces deux extrema. C'est donc un semiconducteur à bande d'énergie interdite directe dont les transitions électroniques ont lieu essentiellement autour du point  $\Gamma$ . Les bandes de conduction et de valence sont schématiquement représentées au niveau de cette zone d'intérêt en Figure 1.2c. Comme évoqué précédemment, les états électroniques du minimum de la bande de conduction sont associés aux orbitales  $4s$  du cation  $Zn^{2+}$  ou bien aux états anti-liants de l'hybridation  $sp^3$ , tandis que les orbitales du maximum de la bande

de valence proviennent essentiellement des orbitales 2p des anions  $O^{2-}$  ou bien des états liants de l'hybridation  $sp^3$  [64, 76, 151].

Le couplage spin-orbite et l'action du champ cristallin asymétrique provoquent une levée de dégénérescence des orbitales moléculaires du maximum de la bande de valence en trois sous bandes, typiquement nommées A, B, et C (Figure 1.2c), de la plus haute à la plus basse énergie, et séparées d'environ 4,9 meV entre A et B, et 43,7 meV entre B et C [151]. Les propriétés de symétrie de la fonction d'onde des électrons dans les différentes bandes sont décrites par la théorie des groupes [152]. En général, dans les semiconducteurs II-VI, le couplage spin-orbite est plus intense que l'action du champ cristallin et on attribue la symétrie  $\Gamma_9$  à la bande A, et  $\Gamma_7$  aux bandes B, et C [153]. Dans le cas du ZnO, l'action du champ cristallin est significativement plus intense que le couplage spin-orbite (41,7 meV contre -8 meV, respectivement) [151], et l'ordre d'attribution des symétries des sous bandes pourrait être inversé en raison d'un couplage spin-orbite négatif, lié à une contribution des orbitales 4d de  $Zn^{2+}$  [64, 70, 154]. On aurait alors la bande A associée à la symétrie  $\Gamma_7$  et la bande B à  $\Gamma_9$ . Cela semble être confirmé par les résultats les plus récents [151, 153–157] mais le sujet reste controversé et un certain nombre de publications privilégient l'ordre usuel [158–161]. Les bandes A et B sont appelés bandes de trous lourds et de trous légers, respectivement.



**Figure 1.2** (a) Première zone de Brillouin pour la structure wurtzite. (b) Diagramme de bande théorique du ZnO en structure wurtzite calculé avec la fonctionnelle hybride HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof). D'après Janotti et Van de Walle [65]. (c) Représentation schématique du diagramme de bande électronique autour du point  $\Gamma$ . D'après Meyer *et al.* [151].

La masse effective des électrons est quasiment isotrope avec environ  $0,28m_0$ . La masse effective des trous lourds et des trous légers est quasiment identique et isotrope avec environ  $0,59m_0$ , tandis que la masse effective des trous de la bande C est légèrement anisotrope, avec  $0,31m_0$  selon l'axe  $c$  et  $0,55m_0$  dans le plan basal [64, 145]. La largeur de la bande d'énergie interdite communément admise est mesurée expérimentalement à 3,37 eV à température ambiante [65, 162] et à 3,44 eV à 6 K [163] et se situe ainsi dans le domaine UV. Il est possible de modifier significativement cette valeur en substituant  $Zn^{2+}$  par d'autres cations de façon à former des alliages tels que  $Zn_xMg_{1-x}O$  ( $E_g = 4,0$  eV, pour  $x=0,33$ ), ou  $Zn_xCd_{1-x}O$  ( $E_g = 3,0$  eV, pour  $x=0,07$ ), tout en maintenant la structure wurtzite [65, 164]. Des variations de l'énergie de bande interdite peuvent également être obtenues par le dopage [165–168], sous l'effet de contraintes [156, 169], par exemple au sein d'hétérostructures de type cœurs-

coquilles intégrant des nanofils [170], et lorsque la dimension des cristaux de ZnO est réduite, par exemple dans le cas des puits quantiques [171, 172].

### 1.1.2.2 Défauts ponctuels et propriétés électriques

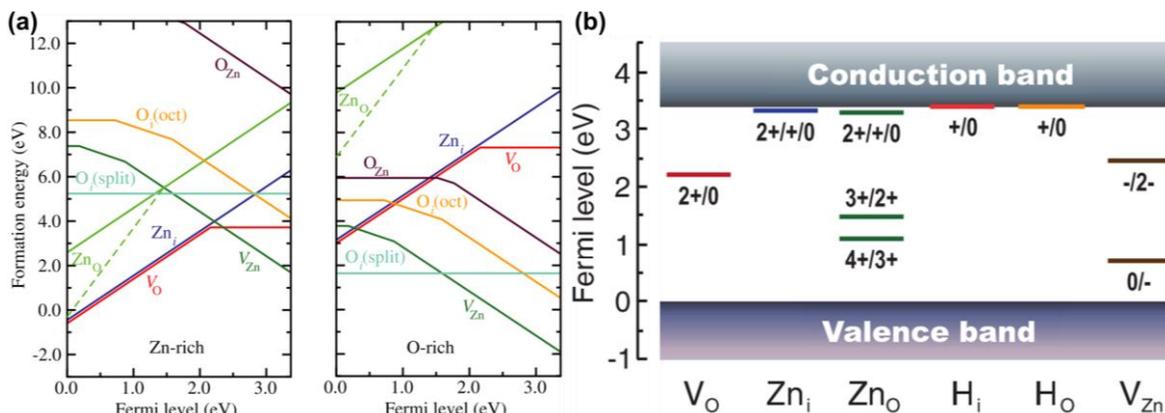
Le ZnO est naturellement riche en défauts ponctuels. Ceux-ci correspondent à une déviation de la stœchiométrie de la structure cristallographique idéale mettant en jeu uniquement les éléments constitutifs du cristal, principalement en raison d'un déplacement ou de l'absence de certains atomes de la maille [76]. L'identification des défauts ponctuels favorables énergétiquement et l'étude de leur formation et des transitions énergétiques associées sont fondamentales pour appréhender les propriétés optiques et électriques du ZnO, notamment en ce qui concerne le contrôle de sa conductivité électrique [65]. On distingue typiquement les défauts intrinsèques dits natifs des défauts extrinsèques qui sont causés par des impuretés.

#### Défauts ponctuels natifs

Les défauts ponctuels natifs sont formés soit par l'absence d'un atome, soit par la présence d'un atome dans un site interstitiel, ou bien par la présence d'un atome à la mauvaise position ; on parle de lacunes, d'interstitiels et d'antisites, respectivement. Dans le cas de ZnO, on note typiquement  $V_{Zn}$  et  $V_O$  pour les lacunes,  $Zn_i$  et  $O_i$ , pour les interstitiels, ainsi que  $Zn_O$  et  $O_{Zn}$  pour les antisites. La concentration ( $N_d$ ) d'un défaut au sein d'un cristal dépend de son énergie de formation ( $E^f$ ) par la relation :  $N_d = N_{site} \exp(\frac{-E^f}{k_B T})$  (1.2), avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $N_{site}$  le nombre de sites possible par unité de volume pour l'incorporation de ce défaut [65]. L'énergie de formation dépend fortement des conditions de croissance, exprimées par les potentiels chimiques en zinc et oxygène [65, 76]. Des conditions riches en zinc vont ainsi favoriser la formation de  $V_O$  et  $Zn_i$ , tandis que des conditions riches en oxygène favoriseront la formation de  $V_{Zn}$  et  $O_i$ . Ces défauts peuvent être chargés (ionisés), auquel cas leur énergie de formation dépend également de la position du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Parmi ces derniers, on distingue les défauts donneurs, susceptibles d'être chargés positivement ( $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $Zn_O$ ), et les défauts accepteurs, susceptibles d'être chargés négativement ( $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$ ).

Les énergies de formation de ces défauts peuvent être évaluées théoriquement par des méthodes de calcul *ab initio* tel que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *density functional theory*). La Figure 1.3a présente un résultat de DFT obtenu par Janotti et Van de Walle montrant l'énergie de formation des défauts en fonction de la position du niveau de Fermi, dans des conditions riches en zinc ou bien en oxygène [173]. D'une manière générale, les défauts donneurs sont favorisés pour des conditions riches en zinc et les défauts accepteurs pour des conditions riches en oxygène. Dans la plupart des cas, les lacunes d'oxygène et de zinc présentent la plus faible énergie de formation parmi les donneurs et accepteurs, respectivement. Sur ces diagrammes, les défauts chargés sont identifiables par leur pente non nulle, typiquement positive dans le cas des donneurs et négative dans le cas

des accepteurs. Une augmentation du niveau de Fermi (resp. diminution), par exemple par dopage de type  $n$  (resp.  $p$ ), induit par conséquent une augmentation de la concentration en accepteurs (resp. donneurs), limitant ainsi les possibilités de dopage. Ce phénomène, bien connu dans les semiconducteurs, est appelé auto-compensation (« *self-compensation* ») [174].



**Figure 1.3 (a)** Énergies de formation des défauts natifs ponctuels dans ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi. Conditions riches en zinc (à gauche) et riches en oxygène (à droite). L'énergie du maximum de la bande de valence est définie à l'énergie zéro. D'après Janotti et Van de Walle [173]. **(b)** Niveaux d'énergies calculés pour différents défauts natifs dans ZnO et pour l'hydrogène. D'après Oba *et al.* [175].

Les transitions énergétiques associées au passage d'un état de charge à un autre au sein d'un même défaut ont lieu lorsque le niveau de Fermi est tel que l'énergie de formation de ce défaut avec les deux états de charge considérés est identique. Cela se traduit Figure 1.3a par une modification de la pente. Ces transitions énergétiques correspondent en fait à des énergies d'ionisation thermique et peuvent introduire des états d'énergie à l'intérieur de la bande interdite [65]. Les états d'énergie des défauts natifs intervenant dans ZnO sont illustrés Figure 1.3b. Dans le cas où ces états sont proches du maximum de la bande de valence ou du minimum de la bande de conduction, de tel sorte qu'ils sont susceptibles d'être ionisés à température ambiante, on parle de défauts peu profonds (« *shallow* »), et, dans le cas contraire, de défauts superficiels (« *deep* »).

Les défauts natifs donneurs ont souvent été invoqués pour expliquer la conductivité de type  $n$  résiduelle observée dans ZnO [68, 176, 177]. Cependant, de nombreux résultats de calculs *ab initio* tels que ceux présentés en Figure 1.3 mettent en doute cette possibilité [65, 173, 175, 178–181]. Il y apparait en effet que les lacunes d'oxygène donnent lieu à des états d'énergie donneurs profonds, et ne peuvent donc pas générer suffisamment de porteurs de charge à température ambiante, tandis que les interstitiels et antisites de zinc, bien qu'étant peu profonds, présentent des énergies de formation trop haute dans les conditions de dopage de type  $n$  pour qu'ils soient en concentration suffisante. D'autres sources ont dès lors été proposées comme origine de la conductivité de type  $n$ , incluant la formation de lacunes d'oxygène métastables [181], d'interstitiels de zinc stabilisés par une lacune d'oxygène [182], ou bien la présence d'impuretés résiduelles conduisant à un dopage extrinsèque non-intentionnel [76, 179]. Il n'existe toutefois pas de consensus clair à ce sujet, notamment en

raison des limites des méthodes *ab initio* pour la prédiction des valeurs des énergies de transitions [183]. En particulier, et comme le montre des résultats récents [184–186], le rôle des lacunes d'oxygène est toujours sujet à controverse, et leur participation à la conductivité de type *n* n'est pas une question à éluder. Il a également été suggéré que les interstitiels de zinc constituent les défauts donneurs dominants dans ZnO dans des conditions riches en zinc [73, 177, 187].

### Défauts ponctuels extrinsèques

Un certain nombre d'impuretés peuvent donner lieu à un dopage non-intentionnel de type *n* dans ZnO [65, 68, 76, 179, 187]. L'hydrogène est notamment présenté comme candidat majeur, susceptible d'être incorporé à haute concentration i) en site interstitiel ( $H_i$ ), en formant par exemple une liaison avec un atome d'oxygène, et se plaçant typiquement entre une liaison  $Zn - O$ , ou bien ii) en se substituant à un atome d'oxygène ( $H_o$ ). Des calculs de DFT ont montré que la formation de ces défauts est favorable énergétiquement et donne lieu à des états d'énergie donneurs peu profonds au sein de la bande d'énergie interdite du ZnO (voir Figure 1.3b) [175, 188]. Cela a en outre été supporté expérimentalement par des mesures de résonance paramagnétique électronique [189], ou encore de photoluminescence et de spectroscopie de diffusion Raman et infrarouge [190–192].

Cette caractéristique du ZnO est remarquable puisque dans les autres semiconducteurs l'hydrogène se comporte comme une impureté amphotère, jouant soit le rôle d'accepteur, ou soit celui de donneur, de façon à compenser le dopage préexistant [193]. La possibilité d'un dopage du ZnO non-intentionnel par l'hydrogène est finalement confortée par sa forte présence dans quasiment toutes les méthodes de synthèse du ZnO, ajouté à sa bonne mobilité qui lui permet de diffuser massivement dans ZnO [68, 187, 188, 194]. La question du dopage à l'hydrogène sera traitée plus en détail au Chapitre 2, section 2.3 où nous discuterons l'origine de la haute conductivité électrique observée dans les nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique.

Les autres contaminations potentielles conduisant à un dopage non-intentionnel du ZnO incluent les éléments du Groupe III, tels que B, Al, et Ga [65, 70, 180, 187, 195] qui peuvent facilement se substituer aux atomes de zinc et, grâce à leur électron supplémentaire en couche externe, agissent comme des donneurs efficaces. Un dopage avec des éléments du Groupe VII comme F, Cl et I est également possible par substitutions des atomes d'oxygène [68, 196]. Enfin, il a été montré que des impuretés résiduelles telles que le silicium et des complexes d'azote associés à un interstitiel de zinc forment aussi des donneurs peu profonds [179]. L'existence de ce type d'impuretés au sein de couches minces et de monocristaux de ZnO non-intentionnellement dopés a par exemple été mis en évidence expérimentalement à de multiples reprises par des mesures de spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS pour *secondary ion mass spectrometry*), de photoluminescence ou bien de résonance paramagnétique électronique [66, 151, 197].

Le dopage résiduel de type *n* du ZnO apparaît ainsi être provoqué à la fois par des défauts intrinsèques et extrinsèques, dont la formation dépend fortement des techniques et des

conditions de croissance utilisées [198, 199], et également des traitements post-dépôt comme les recuits thermiques [200].

### Propriétés électriques

Que ce soit sous la forme de monocristaux massifs ou de couches minces, le ZnO présente en général une bonne qualité cristalline associée à de bonnes propriétés électriques [66]. Notamment, la mobilité des électrons est excellente, des simulations de type Monte-Carlo ayant prédit une valeur à température ambiante de  $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [201], tandis que les meilleures valeurs expérimentales atteignent  $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [68, 176, 202]. Les densités de porteurs de charges du ZnO intrinsèque varient typiquement de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à quelques  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour des monocristaux massifs [196, 203], avec des résistivité de l'ordre de  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  [204, 205].

La modulation des propriétés électriques, essentielle pour l'applicabilité des semiconducteurs, peut être réalisée par l'introduction intentionnelle d'impuretés au sein du cristal suivant le principe du dopage. L'amélioration de la conductivité de type  $n$  du ZnO par dopage extrinsèque est plutôt bien établie, en particulier avec les éléments du Groupe III (Al, Ga, et In) [180, 187, 195, 206–210]. La résistivité électrique peut ainsi être significativement réduite pour atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , avec des densités de porteurs atteignant jusqu'à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [187, 195, 208, 209]. Une résistivité minimale de  $9 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  a été obtenue pour des couches mince de ZnO dopé Al par PLD [210]. Le dopage efficace de type  $n$  est rendu possible notamment grâce à la faible compensation par des défauts intrinsèques accepteurs, comme  $\text{O}_i$  et  $\text{O}_{\text{Zn}}$ , qui gardent une énergie de formation élevée même lorsque le niveau de Fermi est haut dans la bande d'énergie interdite, en particulier en conditions riches en zinc (Figure 1.3a). Les défauts accepteurs de type  $\text{V}_{\text{Zn}}$  présentent en revanche une énergie de formation relativement faible dans des conditions de dopage  $n$  et peuvent agir comme centre de compensation, mais cela reste limité par leur énergie d'ionisation élevée (Figure 1.3b) [65].

Le contrôle des propriétés électriques devient beaucoup plus délicat lorsque le dopage de type  $p$  est recherché. Le ZnO est en effet bien connu pour les nombreuses tentatives infructueuses envers l'obtention d'un dopage de type  $p$  stable et reproductible [74, 75, 139, 187, 196, 211]. Le phénomène d'auto-compensation en est en grande partie responsable, puisque dans les conditions de dopage  $p$ , l'énergie de formation des défauts intrinsèque donneurs  $\text{V}_\text{O}$  et  $\text{Zn}_i$  devient très faible, limitant ainsi la concentration en trous atteignable [73, 139, 173, 187, 196]. De plus, les impuretés considérées pour le dopage  $p$ , comme les éléments du Groupe I (Li, Na, K) ou les éléments du Groupe V (N, P, As) qui forment des défauts accepteurs en substitution, sont susceptibles de se comporter comme des donneurs en se plaçant en site interstitiel pour le Groupe I ou en antisites pour le Groupe V [196, 211] limitant de ce fait d'autant plus la concentration en trous. Le dopage de type  $p$  reste ainsi un challenge clé, et différentes approches sont toujours en cours d'étude pour surmonter ce problème [139, 196].

Comme le font remarquer Ellmer et Bikowski [187], bien que le ZnO ait été étudié depuis des dizaines d'années, la compréhension et le contrôle de ses propriétés électriques restent encore incomplets et nécessitent d'importants efforts pour le développement de dispositifs efficaces. L'absence de dopage symétrique du ZnO, et donc de la possibilité de former des homojonctions  $p$ - $n$ , met aujourd'hui l'accent sur la nécessité de travailler avec des hétérojonctions. Des stratégies pour la formation d'hétérojonctions intégrant des nanofils de ZnO avec divers semiconducteurs de type  $p$  sont présentées en section 1.3. Nous verrons par exemple, au cours de ce manuscrit, de telles hétérostructures alliant le  $\text{CuCrO}_2$  (Chapitre 4) et le  $\text{SnS}$  (Chapitre 5) aux nanofils de ZnO.

### 1.1.2.3 Propriétés excitoniques

L'analyse des propriétés excitoniques des semiconducteurs par des méthodes de spectroscopies telles que la photoluminescence ou la cathodoluminescence révèle très souvent des informations capitales sur leur qualité cristalline, sur les défauts radiatifs donneurs ou accepteurs, les impuretés et les défauts étendus qu'ils comportent. Les excitons sont des quasi-particules formés par un électron et un trou en interaction Coulombienne. Ceux-ci sont typiquement formés par l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) provoquant l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Les excitons sont caractérisés par leur énergie de liaison  $E_X$ .

Dans le cas du ZnO, l'électron peut provenir d'une des trois bandes de valences et on parle alors d'exciton A, B ou C. L'énergie de liaison est d'environ 60 meV pour un exciton A [68]. Les transitions radiatives associées à la recombinaison d'un exciton A, B ou C sont notées  $FX_A$ ,  $FX_B$  et  $FX_C$ , respectivement. Celles-ci donnent lieu à l'émission d'un photon dont l'énergie, notée  $E_{FX}$ , est donné par :

$$E_{FX} = E_g - E_X \quad (1.3)$$

Ce type d'exciton n'est pas localisé et peut se déplacer librement à travers le cristal, on parle d'excitons libres [64].

Les excitons peuvent également s'associer aux différents défauts présents dans la structure cristalline comme les dopants et les impuretés. Ces excitons sont localisés au niveau de ces défauts avec une énergie de localisation notée  $E_L$ , et on parle alors d'excitons liés. L'énergie libérée par l'émission d'un photon lors de la transition radiative s'écrit :

$$E_{FX} = E_g - E_X - E_L \quad (1.4)$$

Les excitons sont susceptibles d'être liés à des défauts donneurs ou accepteurs qui peuvent être neutres ou ionisés [68]. On notera  $D^0$  et  $D^+$  pour les donneurs neutres et ionisés, respectivement, et  $A^0$  pour les accepteurs neutres. Les transitions associées sont notées respectivement  $D^0X$ ,  $D^+X$ ,  $A^0X$ . Elles donnent typiquement lieu à des raies fines dans les spectres de photoluminescence et de cathodoluminescence entre 3,348 eV et 3,374 eV, dont

l'énergie de transition est liée à la nature chimique du défaut et à son état de charge [68]. La recombinaison d'un exciton lié est susceptible de provoquer l'excitation du défaut donneur associé, on parle de transition à deux électrons (noté TES pour *two electrons satellites*), et dans ce cas, l'énergie de transition est plus faible que celle de l'exciton lié correspondant [68].

Les spectres de photoluminescence ou de cathodoluminescence du ZnO présentent en général de nombreuses raies due à la grande variété de défauts dans ZnO (voir par exemple la Figure 1.9a) [151, 212]. Plus de douze transitions excitoniques liées ont été rapportées dans la littérature [151, 213]. Elles sont typiquement notées  $I_n$ , avec  $n$  entre 0 et 11. Les raies  $I_4$ ,  $I_6$ ,  $I_8$ , et  $I_9$  sont attribuées à la présence d'hydrogène, d'aluminium, de gallium, et d'indium, respectivement, tandis que la nature des défauts responsables des autres raies reste encore à confirmer [151].

Des spectres de cathodoluminescence de nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn seront présentés et analysés en détail au Chapitre 2, section 2.3.3.3.

#### 1.1.2.4 Propriétés vibrationnelles

Les propriétés électriques et optiques des semiconducteurs sont intimement liées à leurs propriétés vibrationnelles et aux modes phonons associés. Les propriétés vibrationnelles des cristaux peuvent être évaluées expérimentalement par spectroscopie infrarouge et spectroscopie de diffusion Raman. Ces techniques permettent de mettre en évidence les modes phonons impliqués. La mesure de leur fréquence, l'élargissement des raies, et leur intensité fournissent des informations cruciales sur les phases et la structure cristalline, la composition chimique, la présence de défauts, d'impuretés et de contraintes au sein du cristal [145].

#### L'effet Raman classique

Lorsqu'une lumière monochromatique incidente, modélisée sous la forme d'un champ électrique oscillant  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t$ , entre en interaction avec les charges électriques d'une molécule, un moment dipolaire  $\vec{P}$  y est induit selon la relation [214, 215] :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad (1.5)$$

avec  $\bar{\alpha}$  le tenseur de polarisabilité qui décrit la polarisation du milieu sous l'effet du champ électrique oscillant.

La vibration de la molécule associée à un déplacement oscillant autour de son point d'équilibre peut se décomposer en une somme de modes de vibrations propres. Considérons un mode de vibration avec une fréquence propre  $\omega_M$  correspondant à un déplacement selon l'axe  $x$  avec une amplitude  $x_0$  :

$$x = x_0 \cos \omega_M t \quad (1.6)$$

Dans le cas simple où le tenseur de polarisabilité ne présente qu'une composante, et considérant de petits déplacements autour de  $x_0$ , son développement au premier ordre s'écrit :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{x_0}x \quad (1.7)$$

avec  $\alpha_0$  la polarisabilité à l'équilibre.

En combinant les équations (1.5) à (1.7), le moment dipolaire  $P$  de la molécule peut s'écrire sous la forme :

$$P = E_0\alpha_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{x_0} x_0 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega_M)t + \cos(\omega_0 - \omega_M)t] \quad (1.8)$$

Le premier terme en  $\cos \omega_0 t$  correspond à une diffusion élastique ou Rayleigh, tandis que les termes en  $\cos(\omega_0 + \omega_M)t$  et  $\cos(\omega_0 - \omega_M)t$  correspondent à une diffusion inélastique appelée diffusion anti-Stokes et Stokes, respectivement. Ainsi, un photon incident est susceptible d'exciter certains modes de vibration d'une molécule ou d'un cristal, auquel cas, l'énergie du photon diffusé est augmentée ou diminuée d'une valeur correspondant à l'énergie du phonon généré. Dans une mesure de spectroscopie de diffusion Raman, la différence d'énergie du photon incident et du photon diffusé permet d'obtenir l'énergie des modes phonons associés à un cristal ou à une molécule. Il apparaît clairement dans l'équation (1.8) que la diffusion inélastique en Raman ne peut avoir lieu que dans le cas où  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{x_0} \neq 0$ , c'est-à-dire qu'une variation de la polarisabilité doit avoir lieu durant le déplacement. On parle alors de mode de vibration actif en spectroscopie de diffusion Raman.

Dans le cas d'un cristal présentant au moins deux atomes par maille élémentaire, deux types de modes de vibration peuvent être distingués : les modes acoustiques pour lesquels les atomes de la maille se déplacent dans la même direction, et les modes optiques pour lesquels ils se déplacent dans une direction opposée. On distingue également les modes dont la direction de propagation est perpendiculaire au déplacement (transverse) ou parallèle au déplacement (longitudinal). On désignera par la suite les modes acoustiques transverses et longitudinaux par les abréviations TA et LA, respectivement, et les modes optiques transverses et longitudinaux, par TO et LO, respectivement.

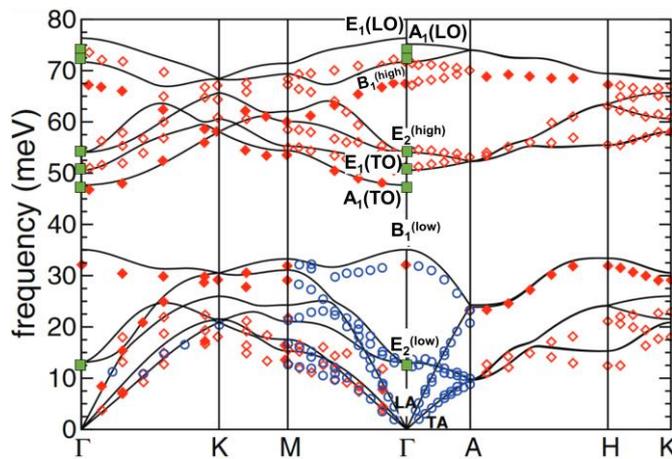
Dans le cadre de la spectroscopie de diffusion Raman, le nombre d'onde des photons incidents et diffusés est faible comparé à l'extension de la première zone de Brillouin (égale à  $\frac{2\pi}{d}$ ,  $d$  étant le paramètre de maille), ce qui implique que le nombre d'onde des modes phonons considérés se situent au niveau du centre de la zone de Brillouin [216, 217].

### Le cas du ZnO en phase wurtzite

La dynamique des phonons dans un réseau est donnée par la relation de dispersion des phonons. Celle-ci est présentée Figure 1.4 dans le cas du ZnO en phase wurtzite. La maille élémentaire étant composée de  $s = 4$  atomes, les modes phonons sont au nombre de  $3 \times s = 12$ . Cela inclue 3 modes acoustiques (1 LA et 2 TA) et 9 modes optiques (3 LO et 6 TO) [145]. L'analyse des symétries d'un cristal dans le cadre de la théorie des groupes permet d'identifier les différents modes de vibration possibles [218]. Pour ZnO, la représentation irréductible des modes optiques au centre de la zone de Brillouin s'écrit [219] :

$$\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (1.9)$$

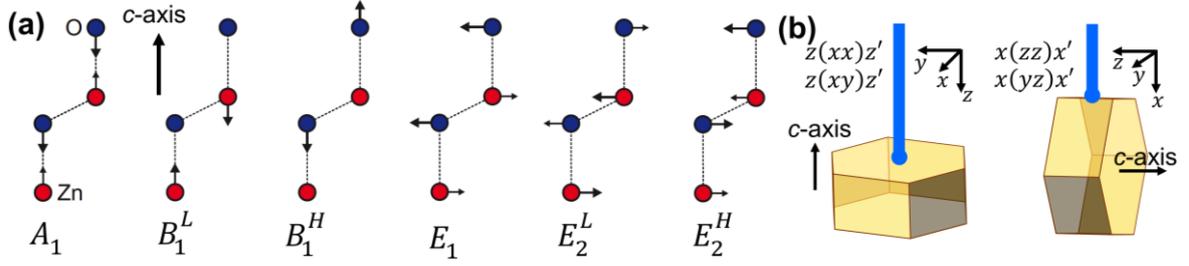
Ces modes sont situés entre environ  $100\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $12,5\text{ meV}$  et  $75\text{ meV}$ ), avec un mode situé à  $100\text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{low}$ ), à  $250\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1^{low}$ ) et trois modes regroupés entre  $370\text{ cm}^{-1}$  et  $440\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$  et  $E_2^{high}$ ), et entre  $550\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1^{high}$ ,  $A_1(LO)$  et  $E_1(LO)$ ). Les modes  $B_1$  sont silencieux et ne peuvent pas être mesurés en spectroscopie de diffusion Raman, mais sont actifs en spectroscopie infrarouge. Les modes  $E_2$  sont seulement actifs en Raman tandis que les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont actifs en spectroscopie de diffusion Raman et en spectroscopie infrarouge.



**Figure 1.4** Relation de dispersion des phonons pour le ZnO en phase wurtzite, calculée par DFT (lignes continues). Les points rouges et bleus sont issus de données expérimentales. Les carrés verts correspondent à des mesures expérimentales de spectroscopie de diffusion Raman. D'après Calzolari et Nardelli [220].

Les déplacements des atomes de la maille relatifs aux différents modes sont présentés Figure 1.5a. Les modes  $A_1$  et  $E_1$  correspondent respectivement à un déplacement selon l'axe  $c$  et dans le plan basal. Ces deux modes sont dégénérés dans la structure blende de zinc du ZnO, mais l'anisotropie de la structure wurtzite conduit à une levée de dégénérescence. Ces deux modes sont chacun à nouveau séparés en deux composantes, optique longitudinale ( $A_1(LO)$  et  $E_1(LO)$ ) et optique transverse ( $A_1(TO)$  et  $E_1(TO)$ ), en raison du caractère ionique des liaisons dans ZnO [217, 219, 221].

En effet, pour le mode  $A_1$ , les atomes de zinc et d'oxygène se déplacent suivant l'axe  $c$  en opposition de phase, induisant un mouvement relatif du barycentre des charges positives et négatives. De façon similaire, le mode  $E_1$  correspond à un déplacement des atomes de zinc et d'oxygène dans le plan basal en opposition de phase. Ce mode est deux fois dégénéré à cause de l'isotropie du plan basal. Les modes  $A_1$  et  $E_1$  génèrent ainsi un champ électrostatique orienté selon l'axe  $c$  et dans le plan basal, respectivement, et ces modes sont dit polaires. Le couplage des modes  $A_1$  et  $E_1$  avec les forces électrostatiques macroscopiques ainsi générées dépend alors de la direction de propagation (*i.e.* du caractère TO ou LO), d'où la levée de dégénérescence entre  $A_1(LO)$  et  $A_1(TO)$  et entre  $E_1(LO)$  et  $E_1(TO)$ .



**Figure 1.5** (a) Illustration des déplacements atomiques associés aux modes phonons optiques pour la structure wurtzite du ZnO. Les flèches plus épaisses représentent les déplacements dominants. D'après Wagner [222]. (c) Représentation schématique de deux configurations de mesure possibles en géométrie rétrodiffusée. Adapté de Morkoç et Ü. Özgür [145].

L'interaction coulombienne entre le champ électrostatique produit par les modes LO et les électrons libres est responsable d'un couplage entre les phonons LO et les vibrations plasmons. C'est l'interaction Frölich [223]. Ce couplage se traduit par une variation de la position du mode  $E_1(\text{LO})$ , qui peut être liée à la densité de porteurs de charge [223, 224]. Dans le cas du ZnO, l'effet de ces forces électrostatiques à longue portée est dominant par rapport à l'anisotropie des forces interatomiques  $\text{Zn} - \text{O}$  agissant à courte portée. Il en résulte que la séparation  $LO - TO$ , d'environ  $200 \text{ cm}^{-1}$ , est beaucoup plus importante que la séparation entre  $A_1$  et  $E_1$ , d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$ , comme on peut le remarquer Figure 1.4.

Les modes  $E_2^{\text{low}}$  et  $E_2^{\text{high}}$  correspondent respectivement aux vibrations des sous-réseaux formés par les atomes de zinc et d'oxygène tandis que l'autre sous-réseau reste majoritairement immobile. Cela ne conduit pas à un mouvement relatif du barycentre des charges positives et négatives, ni à la séparation entre LO et TO. Ces modes sont dits non-polaires. Le mode  $E_2^{\text{high}}$  est notamment sensible aux déformations de la structure cristalline, sous l'effet de contraintes par exemple [225, 226].

Dans une mesure de spectroscopie de diffusion Raman, l'observation des différents modes est régie par des règles de sélection qui dépendent de la configuration de la mesure. On utilise en général la notation de Porto  $\vec{k}_i(\vec{E}_i, \vec{E}_s)\vec{k}_s$  avec  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_s$  indiquant respectivement la direction de la lumière incidente et diffusée, et  $\vec{E}_i$  et  $\vec{E}_s$  indiquant sa polarisation respective [219]. Par convention, la direction  $z$  est parallèle à l'axe  $c$ . Pour une lumière incidente et diffusée selon l'axe  $c$ , en géométrie rétrodiffusée, la notation sera par exemple  $z(xx)\bar{z}$ . Les deux géométries de mesure typiques en configuration rétrodiffusée, parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $c$ , sont illustrées Figure 1.5b. Les configurations nécessaires pour observer les différents modes sont également présentées Tableau 1.1. Le cas particulier d'une configuration intermédiaire où la direction de la lumière incidente (*i.e.* la direction de propagation du phonon) n'est ni selon l'axe  $c$ , ni perpendiculaire à celui-ci, donne lieu dans les cristaux uniaxiaux à la formation de modes à symétrie mixte entre  $A_1(\text{LO})$  et  $E_1(\text{LO})$  d'une part et  $A_1(\text{TO})$  et  $E_1(\text{TO})$  d'autre part [217, 227–229]. Nous reviendrons plus en détail sur ce cas particulier dans la section 3.3.3.2 du Chapitre 3 en introduisant le modèle de Loudon pour les cristaux uniaxiaux [217], dans le cadre de mesures par spectroscopie de diffusion Raman effectuées sur des monocristaux de ZnO semipolaires.

Il faut également noter, qu'en pratique, des modes phonons non-autorisés dans une certaine configuration peuvent être observés en raison d'un mauvais alignement du cristal ou du dispositif de mesure. Également, la présence de défauts dans la structure cristalline, par exemple dans le cadre du dopage, est susceptible de conduire à une relaxation des règles de sélection liée à des défauts intrinsèques générés dans la maille conduisant à l'apparition de modes normalement silencieux, et à la formation de modes additionnels, spécifiques à un type d'impuretés [145, 230, 231].

Les positions des modes phonons du ZnO, mesurées finement par Cuscó *et al.* par spectroscopie de diffusion Raman [232] sont présentées dans le Tableau 1.1 et seront considérées comme valeurs de référence dans la suite de ce manuscrit.

Configuration	Modes phonons autorisés	Mode	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
$x(zz)x'$	$A_1(TO)$	$E_2^{low}$	99
$x(zy)x', x(yz)x'$	$E_1(TO)$	$E_2^{high} - E_2^{low}$	333
$x(yy)x'$	$E_2, A_1(TO)$	$A_1(TO)$	378
$z(xx)z'$	$E_2, A_1(LO)$	$E_1(TO)$	410
$z(xy)z'$	$E_2$	$E_2^{high}$	438
$x(yz)y$	$E_1(TO), E_1(LO)$	$A_1(LO)$	574
$x(yy)z$	$E_2$	$E_1(LO)$	590

**Tableau 1.1** À gauche, modes phonons autorisés en spectroscopie de diffusion Raman pour la structure wurtzite en fonction de la configuration géométrique de la mesure [76, 145]. À droite, valeur du nombre d'onde correspondant à ces modes à 300 K. D'après Cuscó *et al.* [232].

### 1.1.3 Polarité

Le phénomène de polarité, présent dans ZnO en raison des propriétés de symétrie de sa structure wurtzite et du caractère partiellement ionique de ses liaisons  $Zn - O$ , est essentiel à prendre en compte pour comprendre et contrôler sa croissance et ses propriétés. En particulier, la direction  $\langle 0001 \rangle$  n'est pas symétrique, et les surfaces de plan  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$ , majoritairement employées pour les applications du ZnO, ne sont pas équivalentes. Une compréhension fine de leurs propriétés et des différences impliquées est ainsi décisive pour optimiser les performances des dispositifs. Dans cette section, nous donnerons dans un premier temps une définition des cristaux polaires dans un cas général. Nous nous intéresserons ensuite au cas du ZnO, avec en particulier les mécanismes de stabilisation de ses surfaces polaires et de l'effet de la polarité sur les propriétés des couches minces et monocristaux. Pour finir, les techniques de caractérisations utilisées pour déterminer et mesurer la polarité seront présentées succinctement. Des informations détaillées sur ce sujet sont regroupées dans plusieurs revues publiées par Noguera [150, 233], Wöll [234] Goniakowski [149, 233], ainsi que Zúñiga-Pérez *et al.* [85].

### 1.1.3.1 Aspects fondamentaux

Lorsqu'un cristal présente un moment dipolaire non nul dans sa maille élémentaire selon une certaine direction, une polarisation spontanée  $y$  est générée. Cette direction est dite polaire. Les plans perpendiculaires à celle-ci sont également dits polaires, et les surfaces formées par ces plans présentent des propriétés spécifiques d'un grand intérêt scientifique et technologique.

#### Cas général

Une façon relativement simple de déterminer si une direction dans un cristal est polaire a été proposée dès 1979 par Tasker [148]. Considérons un composé binaire formé d'un empilement de plans composés de cations et d'anions dans cette direction. Les trois cas à considérer sont illustrés Figure 1.6a. Les cristaux de Type I forment un empilement de plans non chargés et ne présentent pas de moment dipolaire dans l'unité de répétition. Les Types II et III sont formés d'une alternance successive de plans chargés. Dans le cas du Type II, les cations portent une charge (2+) et les anions (-), de telle sorte que le barycentre des charges positives et négatives est identique dans l'unité de répétition. Celle-ci ne présente donc pas de moment dipolaire. Dans le cas du Type III, le barycentre est différent et chaque unité de répétition porte un moment dipolaire non nul. L'empilement de l'unité de répétition conduit à la formation d'une polarisation spontanée macroscopique significative.

On peut représenter le Type III par un empilement de condensateurs séparés d'une distance  $R_2$  et composés de plans portant une densité de charge  $\pm\sigma$ , séparés d'une distance  $R_1$  [150]. Cette situation est illustrée Figure 1.6b. Considérant un empilement de  $N$  condensateurs, le moment dipolaire total est  $\mu_{tot} = N\sigma R_1$ . Ce dernier est proportionnel à l'épaisseur et par conséquent, le potentiel électrostatique  $V$  correspondant diverge avec l'épaisseur. Les surfaces polaires présentent ainsi une énergie de surface qui diverge avec l'épaisseur. La présence d'un moment dipolaire dans l'unité de répétition est donc responsable d'une instabilité électrostatique, et les surfaces polaires ne devraient pas être observables dans la nature.

Ces surfaces sont pourtant très fréquemment observées. Il doit donc exister des mécanismes permettant de les stabiliser. L'instabilité de surface peut, par exemple, être résolue en ajoutant une densité de charge  $\pm\Delta\sigma$  aux extrémités. Cette situation est illustrée Figure 1.6c. Dans ce cas, le moment dipolaire total est :

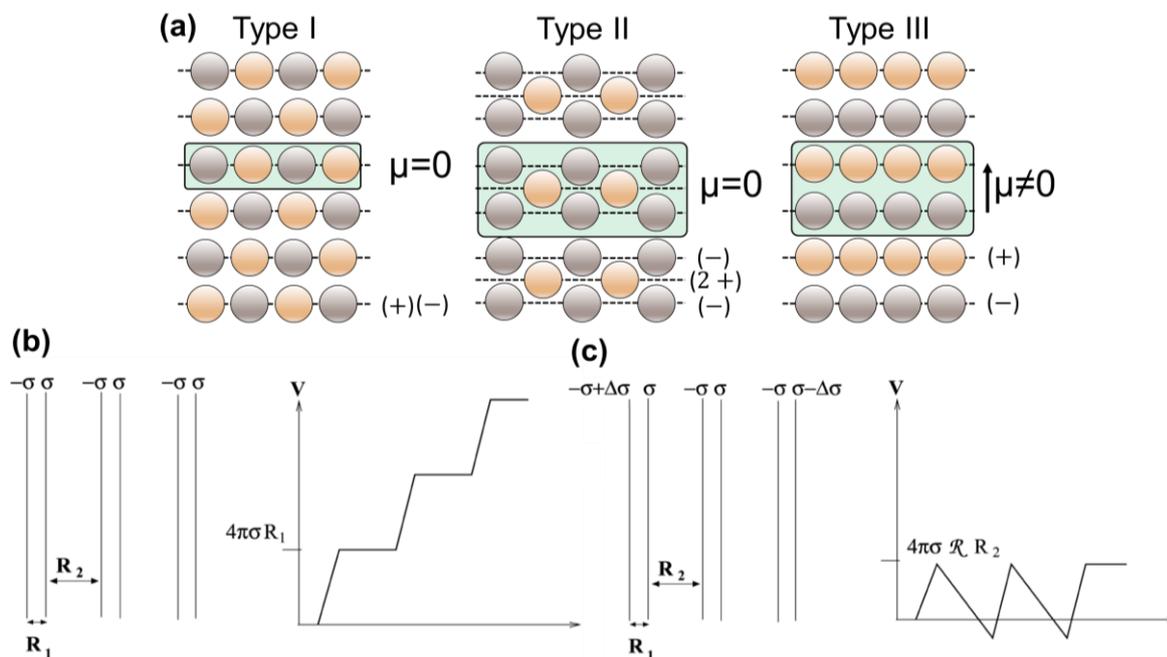
$$\mu_{tot} = N\sigma R_1 - \Delta\sigma[N(R_1 + R_2) - R_2] \quad (1.10)$$

En attribuant la valeur  $\sigma \frac{R_1}{R_1 + R_2}$  à la densité de charge  $\Delta\sigma$ , il en résulte que :

$$\mu_{tot} = \sigma \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (1.11)$$

Le moment dipolaire total ne dépend plus de l'épaisseur et les surfaces polaires peuvent ainsi être stables.

En pratique l'introduction de charges de compensation pour stabiliser les surfaces polaires peut avoir lieu par différents mécanismes intrinsèques ou extrinsèques. Cela implique notamment des modifications importantes de la structure de bandes électroniques, avec la métallisation de la surface par un remplissage partiel des états de surface, lié à un transfert d'électrons entre les deux surfaces polaires ; des modifications de la stœchiométrie de la surface avec des phénomènes de reconstruction ; ou l'adsorption d'espèces provenant de l'environnement [149, 233, 235]. Ces mécanismes peuvent avoir lieu simultanément et dépendent fortement des conditions environnantes [149]. Les propriétés des surfaces polaires sont ainsi susceptibles de différer significativement des propriétés du volume (*i.e.* du *bulk*) ou des surfaces non-polaires.



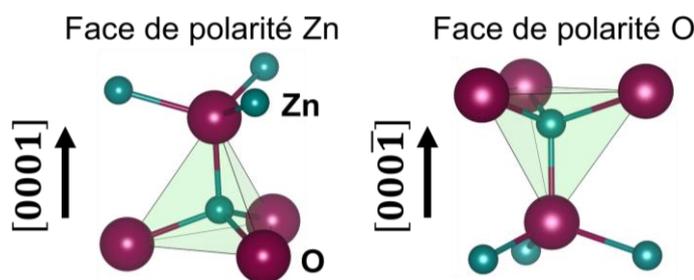
**Figure 1.6** (a) Classification des surfaces selon Tasker. Les rectangles à fond vert désignent l'unité de répétition. Pour le Type I, chaque plan contient un nombre égal de cation et d'anions. L'unité de répétition n'est donc pas chargée. Pour le Type II, les plans sont chargés, mais l'unité de répétition ne présente pas de moment dipolaire perpendiculaire à la surface, tandis que pour le Type III, un moment dipolaire non-nul existe. D'après Tasker [148]. (b, c) Modèle de condensateurs en séquence avec une densité de charge de surface de  $\pm\sigma$  (b) sans et (c) avec ajout de charges de compensation sur les plans externes. La variation du potentiel électrostatique associée est tracée à droite pour les deux cas. D'après Noguera et Goniakowski [233].

### Le cas du ZnO en phase wurtzite

Dans la structure wurtzite le moment dipolaire non-nul est colinéaire à l'axe  $\langle 0001 \rangle$  et les orientations  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  ne sont pas équivalentes. Cela implique notamment que les surfaces de plan  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$  ne sont pas identiquement chargées, et ne présentent pas nécessairement les mêmes mécanismes de stabilisation, ni les mêmes propriétés physico-chimiques.

La terminologie utilisée pour distinguer les deux polarités se base sur la liaison  $Zn - O$  parallèle à l'axe  $c$ . Par convention, la direction  $[0001]$  ou  $+c$  est définie par le vecteur partant

de l'atome de zinc pour aller à l'atome d'oxygène. C'est la direction de polarité Zn. De même, la direction  $[000\bar{1}]$  ou  $-c$  est définie par le vecteur partant de l'atome d'oxygène pour aller à l'atome de zinc. C'est la direction de polarité O. Similairement, les surfaces de plan  $+c$  et  $-c$  sont dénommées surfaces de polarité Zn et de polarité O. Les deux situations sont illustrées Figure 1.7. La polarisation en l'absence de déformation, appelée polarisation spontanée  $P_{SP}$ , selon l'axe  $c$  a été estimée par calculs *ab initio* à  $-0,057$  C/m<sup>2</sup> pour ZnO [236, 237]. En guise de comparaison, la polarisation de GaN est de  $-0,029$  C/m<sup>2</sup> [236]. Il faut toutefois garder à l'esprit que cette valeur est définie de façon relative, car il est très difficile, à la fois expérimentalement et théoriquement, de découpler les contributions en volume (*i.e.* du *bulk*) et des surfaces dans l'estimation de la polarisation spontanée [85]. Pour la structure wurtzite, celle-ci est définie en comparaison avec la phase blende de zinc dont la polarisation spontanée est nulle, et qui est ainsi pris comme référence [85]. Il faut enfin remarquer que la polarité est une propriété liée à la structure cristallographique en volume, et qu'il faut la distinguer en ce sens de la terminaison des surfaces. Par exemple, les surfaces de polarité O et de polarité Zn du ZnO sont chacune susceptibles d'être terminées par des atomes d'oxygène ou bien de zinc [238, 239].



**Figure 1.7** Vue latérale des faces de polarité Zn (gauche) et de polarité O (droite) du ZnO. Le tétraèdre de coordination est centré sur l'atome de zinc.

### 1.1.3.2 Effet de la polarité sur les propriétés du ZnO

L'étude des effets de la polarité sur les propriétés des monocristaux et des couches minces de ZnO a fait l'objet de nombreux travaux. Ceux-ci mettent en évidence d'une part des différences notables au niveau des mécanismes de stabilisation et de la réactivité des surfaces polaires [234], et d'autre part un impact significatif sur la présence d'impuretés, le dopage, et les propriétés optiques et électriques [85, 112, 148, 149, 212, 233, 240–279].

#### Mécanismes de stabilisation des surfaces

Les mécanismes de stabilisation des surfaces polaires du ZnO ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. Les raisons expliquant la stabilité de ces surfaces ne sont toujours pas clairement établies et restent sujettes à discussion. En reprenant le modèle de condensateurs décrit précédemment, la condition de stabilisation nécessite de faire varier la densité de charge de surface de  $\frac{R_1}{R_1+R_2} \approx \frac{1}{4}$  avec  $R_1 = 0,61$  Å et  $R_2 = 1,99$  Å [150]. De multiples mécanismes permettant l'introduction de charges de compensation ont été identifiés pour

ZnO, ils dépendent en grande partie des conditions chimiques et physiques environnantes, et notamment de la température, de la pression, des potentiels chimiques en oxygène, en zinc et en espèces extrinsèques comme l'hydrogène [85, 280], mais également des éventuels traitements de surface mécaniques, chimiques et thermiques [235].

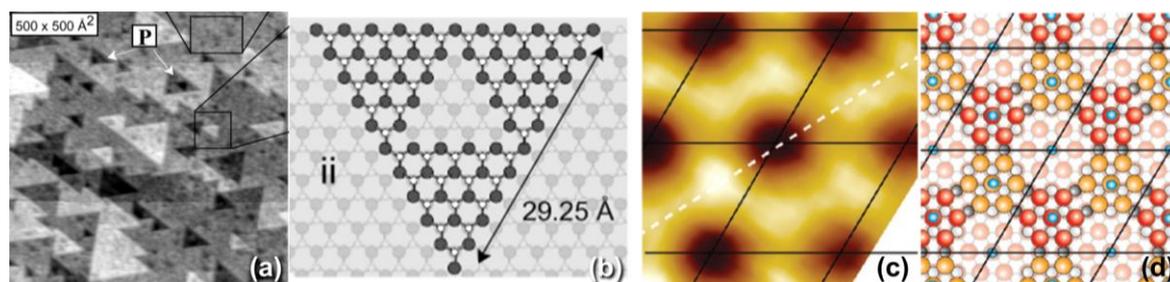
Il a d'abord été proposé que les deux surfaces polaires, en l'absence de reconstructions, sont stabilisées par des transferts d'électrons entre la face de polarité O et la face de polarité Zn [240]. Cependant, les états de surface métallique attendus dans cette situation n'ont toujours pas été observés expérimentalement [243, 281, 282], et des simulations ont montré que les mécanismes de reconstruction des surfaces conduisent typiquement à des énergies de surface plus faibles [149, 235, 282].

Des modifications de la stoechiométrie des surfaces incluant la réduction d'un quart d'ions oxygène sur la surface de polarité O et d'un quart d'ions zinc sur la surface de polarité Zn doivent également permettre de stabiliser ces surfaces. Pour la surface de polarité Zn, des calculs DFT [245] et Monte-Carlo [235], supportés par des images de microscopie à effet tunnel (STM pour *scanning tunneling microscopy*) [243, 283, 284], et des mesures de microscope à force atomique (AFM pour *atomic force microscopy*) [285, 286] ont montrés que des reconstructions triangulaires permettent de stabiliser la surface. Ces reconstructions sont formées d'indentations triangulaires d'une hauteur d'une monocouche avec des bords terminés par des atomes d'oxygène, correspondant à une stoechiométrie de surface avec un quart de lacunes de zinc. Cette configuration apparait stable par DFT pour une large gamme de potentiel chimique en oxygène et hydrogène [243]. Les bords de marches apparaissent exclusivement formés de facettes de plan  $\{10\bar{1}0\}$  [285]. Des reconstructions sous formes de lignes de lacunes de zinc peuvent également coexister avec les reconstructions triangulaires [235, 286]. Pour la surface de polarité oxygène, des reconstructions (5x5), sous forme d'hexagones profond d'une monocouche, dans lesquels sont retirés 11 atomes d'oxygène et 7 atomes de zinc, sont théoriquement stables et ont été mesurées expérimentalement [235, 283, 287, 288]. Cette structure ne permet cependant pas la compensation totale des charges et nécessite l'adsorption d'atomes d'hydrogène au niveau des atomes d'oxygène pour former des groupes hydroxyles [287]. Des reconstruction (1x3) avec 33 % de lacunes d'oxygène à la surface sont également considérés [241, 289, 290]. Des images STM et des représentations schématiques des reconstructions sur les surfaces des deux polarités sont montrées Figure 1.8. Récemment, des simulations Monte-Carlo effectuées par Mora-Fonz *et al.* ont révélées une large gamme de reconstructions possible, incluant des reconstructions triangulaires, et sous forme de lignes, pour les deux polarités, tandis que les reconstructions hexagonales sont seulement observables pour la polarité O [235].

Les fortes différences observées entre les surfaces des deux polarités en ce qui concerne les reconstructions sont attribuées à la plus grande flexibilité des atomes de zinc, en raison de ses orbitales d, pour former des liaisons, en comparaison avec les atomes d'oxygène [288].

Des mécanismes de compensation des charges par adsorption d'espèces H, O, et OH et la formation de surfaces hydroxylées est enfin largement observée, à la fois expérimentalement et théoriquement. Pour la polarité Zn, lorsque les conditions sont riches

en hydrogène, les reconstructions triangulaires deviennent moins favorables et la surface est recouverte de groupes hydroxyles formant la moitié d'une monocouche et n'apparaît plus reconstruite [243, 245, 291, 292]. Les groupes  $HO^-$  forment un niveau accepteur qui déplete les électrons en excès de la bande de conduction 4s de Zn, conduisant à la formation d'une surface semiconductrice. La formation d'une monocouche d'atome H (1x1) s'adsorbant préférentiellement sur les atomes Zn a également été observée expérimentalement [293]. Des calculs DFT effectués par Valtiner *et al.* ont par la suite montrés que cette structure est métastable thermodynamiquement, et intervient dans le cas où le potentiel chimique de H dépasse celui de la molécule  $H_2$ . Dans ce cas, on observe des reconstructions triangulaires où les atomes de Zn en surface et les atomes d'oxygènes sur les bords sont passivés par l'hydrogène [294]. En ce qui concerne la polarité O, de multiples résultats expérimentaux et théoriques indiquent une surface (1x1) avec un recouvrement favorable entre 33 % et 50 % par des atomes d'hydrogène pour former des groupes HO, et qui est stable pour un domaine de pression et de température étendu [247, 274, 289, 290, 295]. Des reconstructions (3x3) comportant des lacunes de zinc ont été récemment observées [296] et sont expliquées théoriquement grâce à l'adsorption d'hydrogène [297].



**Figure 1.8 (a, b)** Reconstructions observées sur une surface de polarité Zn. **(a)** Image STM. **(b)** Modèle atomistique des reconstructions triangulaires. Les boules noires représentent les atomes d'oxygène et les boules blanches les atomes de zinc. D'après Dulub *et al.* [243]. **(c, d)** Reconstructions observées sur une surface de polarité O. **(c)** Image STM. **(d)** Modèle atomistique des reconstructions hexagonales. Les boules rouges et orange représentent les atomes d'oxygène (en configuration wurtzite et blende de zinc, respectivement), les boules grises les atomes de zinc, et les boules bleues les atomes d'hydrogène. D'après Lauritsen *et al.* [287].

### Croissance et réactivité

Les différents mécanismes de stabilisation et les différentes configurations impliquées pour les surfaces de polarité O et de polarité Zn impactent fortement leur comportement et leurs propriétés, notamment en matière de stabilité [257] et de réactivité chimique [242, 248, 257].

Les surfaces de polarité O se révèlent typiquement plus stables que celles de polarité Zn en raison d'une plus grande polarisabilité des ions de surface  $O^{2-}$  que  $Zn^{2+}$  [235, 257]. La plus grande activité des surfaces de polarité Zn s'explique également par leur plus grande énergie de surface [258]. Pour les surfaces non-polaires, l'énergie de surface est déterminée d'après l'énergie nécessaire pour cliver un cristal de ZnO selon ces plans, ce qui génère deux surfaces non-polaires identiques. Il est en revanche plus difficile d'évaluer précisément l'énergie de surface dans le cas des surfaces polaires, car le clivage du cristal selon le plan c

génère à la fois une surface de polarité O et une surface de polarité Zn [240]. L'énergie de surface des surfaces polaires est significativement plus élevée que celles des surfaces non-polaires qui sont également plus stables [240, 244, 257, 258, 298–300]. Des énergies de 1,15 J.m<sup>-2</sup> et 1,25 J.m<sup>-2</sup> ont été estimées pour les plans *m* et les plans *a*, respectivement [244]. Différentes méthodes ont données pour la polarité O et la polarité Zn des énergies de surface de 2,042 J.m<sup>-2</sup> et 2,242 J.m<sup>-2</sup> [301], 1,17 J.m<sup>-2</sup> et 2,11 J.m<sup>-2</sup> [257], 1,35 J.m<sup>-2</sup> et 2,49 J.m<sup>-2</sup> [258], respectivement. Les surfaces de polarité Zn se caractérisent en outre par une moins bonne qualité structurale par comparaison avec la polarité O, avec une plus forte densité de défauts sur les bords de marches [283, 285, 302].

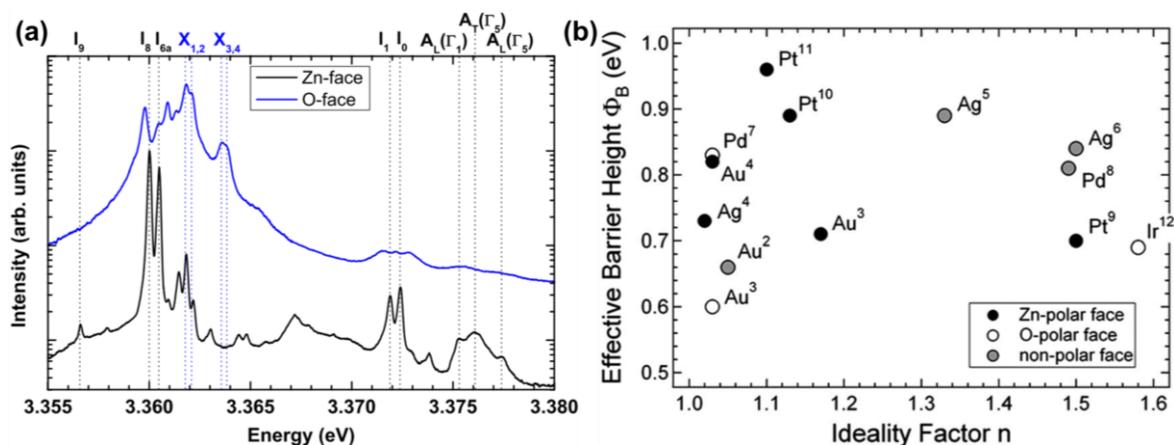
Ainsi, des vitesses et comportements de gravure chimique (voir Figure 1.10a) [264, 277], des vitesses de croissance [242, 249, 251, 262] et des morphologies de couches [249, 277] différentes ont été observés en fonction de la polarité de la surface. Des vitesses de croissances plus importantes pour les couches minces de polarité Zn que pour celles de polarité O sont constatées par dépôt en phase vapeur [249, 251, 262]. Cela est communément expliqué par la configuration des liaisons pendantes au niveau de l'interface de croissance [262]. Dans un milieu riche en oxygène, les interfaces de polarité O et de polarité Zn présentent toutes deux une terminaison en oxygène. Dans ce cas, chaque atome d'oxygène à l'interface de polarité O possède une seule liaison pendante selon l'axe *c* tandis qu'il en reste trois par atome d'oxygène à l'interface de polarité Zn, ce qui conduit à une incorporation plus efficace des atomes de zinc sur l'interface de polarité Zn avec par conséquent une plus grande vitesse de croissance. Un argument similaire est invoqué pour la croissance préférentielle selon la direction de polarité Zn observée par croissance hydrothermale à haute température [261, 263, 278, 303]. Il s'agit ici de considérer l'orientation du tétraèdre formé par l'unité Zn – O<sub>4</sub><sup>6-</sup> à l'interface (voir Figure 1.7) [278]. Les surfaces de polarité Zn sont formées par les coins du tétraèdre qui sont susceptible de se lier à trois autres tétraèdres tandis que les surfaces de polarité O sont formées de facettes de ce tétraèdre susceptible de ne se lier qu'à un seul tétraèdre. L'interface de polarité Zn bénéficie donc d'une force de liaison plus grande que l'interface de polarité O.

### Propriétés électro-optiques

En raison des différences de propriétés des surfaces de polarité O et de polarité Zn, notamment en ce qui concerne l'énergie de surface et la configuration des liaisons pendantes, l'incorporation d'impuretés et le dopage peuvent être significativement impactés par la direction de croissance du ZnO. Ces impuretés introduisent typiquement des états d'énergie dans la bande d'énergie interdite qui sont responsable de caractéristiques optiques et électriques différentes selon la polarité. L'étude de ces caractéristiques permet d'identifier les défauts et impuretés spécifiques aux faces de polarité O et de polarité Zn.

Des différences significatives ont ainsi été observées dans les spectres de photoluminescence en fonction de la polarité [212, 250, 260, 266–271]. À titre d'exemple, nous présentons les spectres de photoluminescence mesurés par Wagner *et al.* Figure 1.9a. La polarité Zn présente notamment une émission des excitons libres et liés significativement

plus intense que pour la polarité O tandis que les transitions excitoniques liées aux impuretés sont plus larges pour la polarité O. Ceci va dans le sens des mesures SIMS qui ont également confirmé la plus grande concentration d'impuretés de type Li, Na, K, et Ca pour la polarité O [212]. La plus grande efficacité d'incorporation des impuretés pour la polarité O est également observée lors du dopage intentionnel de ZnO. Lautenschlaeger *et al.* ont notamment montré par des mesures de photoluminescence et de SIMS que l'incorporation de donneurs peu profonds est considérablement plus importante pour la polarité O que pour la polarité Zn [250, 265]. En revanche, l'incorporation d'accepteurs peu profonds semble plus facile pour la polarité Zn [267, 268], avec une concentration en azote plus élevée d'un ordre de grandeur pour la polarité Zn que pour la polarité O. (environ  $10^{20}$  contre  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , respectivement) [268]. L'effet de la polarité a aussi été noté au niveau de la bande d'émission visible dans le vert (« *green luminescence band* »), typiquement observée dans ZnO autour de 2,4 eV [267, 269–271]. Allen *et al.* ont observé une émission beaucoup plus intense pour des monocristaux de ZnO de polarité O que pour ceux de polarité Zn [267]. Dans les deux cas, l'intensité diminue et devient identique après un recuit à 500 et 600°C, respectivement. Cette diminution a été associée au remplissage des lacunes d'oxygène [267]. Une autre bande d'émission visible dans le jaune (« *yellow luminescence band* ») est observée autour de 2,1 eV, uniquement sur la face de polarité Zn, et est possiblement liée à la présence de lacunes ou d'interstitiels de zinc [267, 271].



**Figure 1.9** (a) Spectre de photoluminescence de couches de ZnO homoépitaxiés de polarité O et de polarité Zn. D'après Wagner *et al.* [212]. (b) Hauteur de barrière Schottky effective en fonction du facteur d'idéalité pour différents métaux et faces de ZnO polaires et non-polaires. D'après Allen *et al.* [304].

Les propriétés électriques sont également largement affectées par la polarité, en particulier en ce qui concerne la position des bandes de valence et de conduction à la surface. Ozawa *et al.* ont mesuré des différences notables dans la structure de bandes électroniques proche de la surface pour les polarités O et Zn [302]. D'une manière générale, la courbure de bande électronique à la surface est sensiblement plus importante pour la polarité Zn que pour la polarité O [272, 273, 275, 302, 305]. Cette courbure est produite par les mécanismes de stabilisation des surfaces polaires qui conduisent à l'accumulation d'électrons à leur surface [305]. L'adsorption d'hydrogène semble favorisé pour la polarité O [274, 275, 306] et

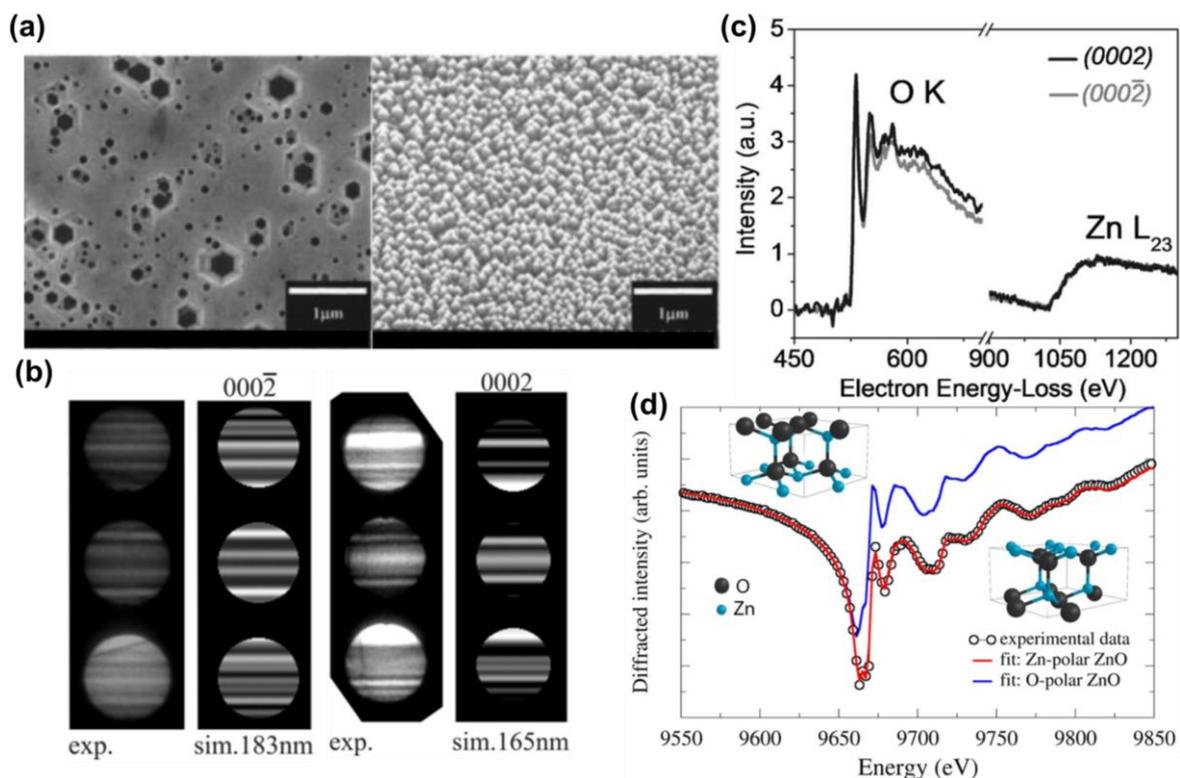
peut conduire à une transition d'un comportement semiconducteur vers métallique à la surface [275], tandis que la forte densité de défauts en forme de marches (« *step-edge* ») et de reconstructions triangulaires avec une déficience en atomes de zinc apparaît déterminant pour la polarité Zn [275, 306]. L'effet de courbure de bande apparaît d'autant plus important que la densité de porteurs de charges en volume est faible, en raison d'un écrantage moins efficace [305]. Allen *et al.* ont également mesuré une densité de porteurs de charge environ trois fois plus grande pour les surfaces de polarité Zn [305].

Ces propriétés des surfaces polaires affectent ainsi une large gamme de propriétés électriques, avec notamment les propriétés du contact Schottky, cruciales pour la fabrication de dispositifs [307]. La hauteur de barrière Schottky dépend significativement de la surface considérée, comme on peut le voir Figure 1.9b, pour différents métaux rapportés dans la littérature et compilés par Allen *et al.* [304]. Ces derniers ont montré que la hauteur de barrière Schottky pour un contact en argent est typiquement plus grande pour les surfaces de polarité Zn que pour les surfaces de polarité O [266, 304]. Park et Yao ont aussi mesuré des résistances de contact plus faibles pour la polarité Zn que pour la polarité O pour des contacts ohmiques Ti/Au [255].

### 1.1.3.3 Mesure de la polarité

Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer la polarité de couches minces ou de nanostructures de ZnO. Nous mentionnons ici succinctement les plus importantes. Pour une présentation plus détaillée, on peut se référer à la revue de Zúñiga-Pérez *et al.* [85].

Une des façons les plus directes pour obtenir la polarité d'une couche mince ou de nanofils de ZnO est d'effectuer une attaque chimique liquide, typiquement à HCl [249, 308, 309] ou HNO<sub>3</sub> [264]. En raison des différentes propriétés physico-chimiques des surfaces de polarité O et de polarité Zn, la gravure donne lieu à un comportement différent du point de vue de la vitesse de gravure, de la rugosité et de la morphologie [85]. Cela permet ainsi d'identifier la polarité. La polarité Zn donne lieu à la formation de trous avec une forme hexagonale tandis que pour la polarité O, on observe la formation de pyramides avec des facettes de plans  $\{10\bar{1}1\}$ . Des images MEB d'une telle gravure effectuée sur des couches minces de ZnO des deux polarités sont présentées Figure 1.10a. La vitesse de gravure est en outre plus lente pour la polarité Zn que pour la polarité O. Ces différences ont été expliquées en considérant la configuration des liaisons pendante à la surface [264], qui dépend à la fois de la polarité et de la terminaison de surface. Dans le cas de la polarité O avec une terminaison en atomes d'oxygène, les liaisons pendantes sont partiellement chargées négativement et interagissent fortement avec les cations de la solution acide conduisant à une forte vitesse de gravure. En revanche, pour la polarité Zn, les liaisons pendantes sont partiellement chargées positivement, ce qui inhibe l'interaction par répulsion électrostatique. La formation de trous hexagonaux sur les faces de polarité Zn est probablement dû à la présence de reconstructions triangulaires sous forme de trous, mis en évidence par STM, qui présentent des cotés avec une terminaison O interagissant favorablement avec les cations [243].



**Figure 1.10** Différentes méthodes de mesure de la polarité. (a) Attaque chimique à l'HCl. Couche mince de ZnO de polarité Zn (gauche) et couche mince de ZnO de polarité O (droite). D'après Tampo *et al.* [308]. (b) Diffraction d'électrons en faisceau convergent mesuré sur un monocristal de ZnO de polarité O (gauche) et Zn (droite) selon l'axe de zone  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Dans chaque cas, le cliché de diffraction expérimental est comparé à une simulation, d'après Consonni *et al.* [112]. (c) Spectroscopie de perte d'énergie des électrons mesurée sur un nanofil de ZnO pour les conditions de Bragg (0002) et (000 $\bar{2}$ ). D'après Jasinski *et al.* [314]. (d) Diffraction des rayons X en résonance par rayonnement synchrotron mesurée sur une couche polycristalline de ZnO. D'après Guillemin *et al.* [316].

La microscopie électronique en transmission (TEM pour *transmission electron microscopy*) permet des mesures plus directes de la polarité à l'échelle locale, à la fois pour des couches minces et des nanofils. Une des techniques TEM couramment utilisée est la diffraction d'électrons en faisceau convergent (CBED pour *convergent beam electron diffraction*) [85, 112, 310–312]. Les clichés de diffraction obtenus sont composés de disques de diffraction présentant une distribution en intensité variable qui fournit des informations sur la structure cristalline, les paramètres de maille, les défauts ainsi que sur la distribution des atomes à l'intérieur de la maille. Dans le cas de la structure wurtzite, les clichés de diffraction sont en général obtenus selon l'axe de zone  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , et l'asymétrie de la structure conduit à une variation de l'intensité à l'intérieur des disques selon l'orientation  $[0001]$  ou  $[000\bar{1}]$ , permettant ainsi d'identifier la polarité. En pratique, c'est la comparaison des clichés de diffraction expérimentaux avec des clichés simulés pour différentes épaisseurs qui permet d'identifier l'orientation. De tels clichés expérimentaux et simulés sont montrés Figure 1.10b. L'utilisation de cette technique est toutefois limitée pour les objets de faible dimension, avec une épaisseur critique de 50 nm dans le cas de nanofils de GaN [313]. D'autres techniques TEM incluent la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Figure 1.10c) [246, 314], complémentaire à la CBED et offrant une meilleure résolution ; et l'imagerie STEM en champ

sombre annulaire à grand angle (HAADF, pour *high-angle annular dark-field imaging*) qui permet une mesure directe de la polarité par une identification de la position des atomes et des liaisons Zn – O [315].

À une échelle macroscopique, des techniques comme la diffraction des rayons X en résonance, souvent pratiquée en utilisant le rayonnement synchrotron [316], permettent de déterminer précisément la polarité (Figure 1.10d). D'autres techniques incluent la spectroscopie CAICISS (« *coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy* ») [317] ; la diffraction d'électrons de basse énergie [318] ; et des mesures de microscopie à force atomique (AFM) permettant de remonter à la cartographie de la polarité d'une surface, telles que la microscopie à force piezoélectrique (PFM) [263] et la sonde de Kelvin (KPM) [319].

Il est ainsi clair qu'il est crucial de prendre en compte la polarité pour les performances des dispositifs. L'impact de la polarité O ou de la polarité Zn sur les propriétés et les dispositifs a essentiellement été étudié dans le cas des couches minces et des monocristaux de ZnO. Nous verrons l'effet de la polarité sur la nucléation et la croissance des nanostructures et des nanofils de ZnO dans la section 1.2.4. Une étude approfondie sur les vitesses de croissance et les propriétés électriques et optiques des nanofils effectuée au cours de cette thèse sera présentée au Chapitre 2.

## 1.2 Les nanofils de ZnO

Le ZnO présente la caractéristique unique de pouvoir être synthétisé sous forme de nanostructures très diverses avec un grand nombre de techniques d'élaboration chimiques [103–106] et physiques [107–109] en phase vapeur, ainsi qu'en solution [96–102, 320]. Les nanofils font notamment l'objet d'un fort intérêt de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés chimiques et physiques uniques comparées aux couches minces, ainsi que des bénéfices qu'ils offrent d'un point de vue applicatif [321]. La recherche sur les nanofils se porte sur leur élaboration, le contrôle de leur morphologie et l'étude de leurs propriétés. Nous nous intéresserons dans cette partie au cas de la croissance en bain chimique, avec une attention particulière sur la formation de réseaux de nanofils de ZnO par croissance hétérogène sur une surface de nucléation en ZnO. Nous introduirons à cette occasion les stratégies envisagées pour contrôler finement les propriétés structurales de ces réseaux dans le cadre de la croissance localisée. L'importance de prendre en compte la polarité pour comprendre la formation des nanofils de ZnO et d'en étudier les propriétés sera aussi soulignée.

Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons le terme « nanofil » pour désigner toute structure à caractère unidimensionnel présentant i) un diamètre de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur de plusieurs centaines de nanomètres, dans le cas d'une croissance spontanée, et ii) un diamètre de quelques centaines de nanomètres pour une longueur de quelques micromètres dans le cas d'une croissance localisée. Cela correspond aux termes anglais « *nanowire* » et « *nanorod* » employés dans la communauté scientifique.

### 1.2.1 Propriétés et avantages

Les nanofils de ZnO sont formés selon l'axe  $c$  et présentent une forme de type prisme à section hexagonale avec une surface polaire de plan  $c$  sur leur dessus, et des surfaces non polaires de plans  $m$  sur leurs parois latérales. On peut se référer à la Figure 1.1b pour une illustration schématique. Synthétisés en solution pour la première fois dès 1984 [322], les nanofils de ZnO font depuis l'objet d'un fort intérêt en raison de leur haut facteur de forme qui leur confèrent des propriétés avantageuses, permettant d'envisager des dispositifs performants tout en réduisant la quantité et la qualité des matériaux utilisés, ce qui est associé à une réduction potentielle importante des coûts [53]. Les bénéfices offerts par les nanofils peuvent être séparés entre les effets individuels, et les effets collectifs liés typiquement à leur utilisation sous forme de réseaux verticaux sur un substrat.

#### 1.2.1.1 Effets individuels

Les propriétés spécifiques des nanofils sont principalement liées à leur géométrie avec un haut facteur de forme et une grande surface développée qui leur confèrent une extrême sensibilité aux effets de surface, favorisée par l'absence de couche de passivation naturelle dans le cas du ZnO [323]. Les propriétés électriques des nanofils de ZnO dépendent ainsi

largement de l'état de leurs surfaces, qui est lié aux variations de la composition atmosphérique, de l'humidité et de l'illumination [324]. Sous obscurité, des espèces présentes dans l'environnement s'adsorbent sur la surface du ZnO, ce qui conduit à des transferts de charges avec la création d'une zone de déplétion ou d'accumulation à la surface et à la courbure des bandes électroniques [325]. Ces effets de surface sont susceptibles de générer de nouveaux chemins de conduction à la surface ou au contraire de réduire la conductivité du nanofil [325]. Par exemple, l'adsorption d'espèces comme  $O_{2(g)}$  ou  $HO$  à la surface apparaît très favorable et est communément observée [114, 123, 323–327]. Ces dernières agissent comme des accepteurs piégeant les électrons du ZnO à la surface, ce qui provoque une augmentation de la résistivité du nanofil en réduisant la section effective participant à la conduction. La désorption de ces espèces peut être activée par illumination UV, recuit thermique sous vide, ou exposition à un faisceau d'électrons, ce qui conduit à une augmentation significative de la conductivité électrique [114, 123, 327]. Ces effets sont d'autant plus importants que le diamètre du nanofil est faible, et la résistivité augmente typiquement avec la diminution de leur diamètre [323, 328]. Les variations importantes de la conductivité en fonction des espèces environnantes et de l'illumination permettent d'utiliser les nanofils comme d'excellents capteurs de gaz [127, 128, 130] ou photo-détecteurs UV [114].

Les nanofils de ZnO bénéficient en outre d'une excellente cristallinité avec peu de défauts étendus ni de joints de grain. Ils sont en effet monocristallin quelle que soit la méthode et la température de croissance employée [323]. Des images TEM en haute résolution (HRTEM, pour *high resolution TEM*) ainsi que des mesures de photoluminescence ont montrées que c'est typiquement le cas pour les nanofils formés par dépôt en bain chimique à basse température [112, 329, 330], par dépôt en phase vapeur avec [105, 108, 111, 331] ou sans catalyseur [103, 106, 332–334]. Les nanofils présentent par conséquent une résistivité faible, de l'ordre de 0,2  $\Omega$ .cm à 2  $\Omega$ .cm, en fonction de la méthode d'élaboration et des conditions de mesure [323]. Ces caractéristiques sont à l'avantage des nanofils de ZnO pour une utilisation comme matériau transporteur d'électrons, puisqu'ils favorisent une collecte efficace des électrons en fournissant un chemin de conduction direct entre la zone de génération et de séparation des porteurs de charges et la couche d'oxyde transparent conducteur [53, 118]. Ils sont en ce sens considérés comme une alternative prometteuse aux couches à base de nanoparticules de  $TiO_2$  dans les cellules solaires à colorant, à puits quantiques ou à absorbeur extrêmement mince [113, 117, 118, 121].

Grâce à des effets de relaxation de la contrainte au niveau des surfaces latérales, les nanofils peuvent être obtenus par hétéro-épitaxie sur un grand nombre de substrats sans introduire de défauts tels que des dislocations à l'interface, même dans le cas où le désaccord de maille est relativement important [335]. Des nanofils de ZnO de haute qualité cristalline ont par exemple été obtenus sur un substrat de saphir par VLS [110]. F. Glas a ensuite montré que cette relaxation élastique sur les surfaces libres des nanofils est particulièrement efficace dans le cas d'hétérostructures axiales [336]. La structure en nanofil apporte également plus de flexibilité pour la fabrication d'hétérostructures radiales de type coeurs-coquilles de haute qualité [337]. Cette possibilité est cruciale pour la fabrication de nombreux dispositifs à

nanofils de ZnO qui nécessitent de les combiner avec un semiconducteur de type  $p$  de façon à obtenir des hétérojonctions  $p-n$ .

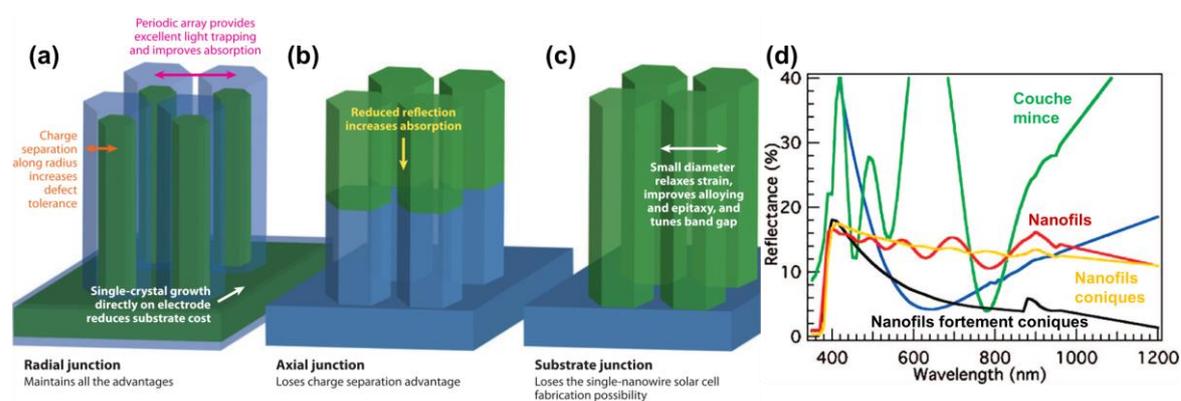
Enfin, lorsque le diamètre des nanofils se rapproche du rayon de Bohr de l'électron (2,34 nm dans le cas du ZnO [338]), des effets de confinement quantique sont générés et impactent fortement les propriétés électriques et optiques [338–340]. Cela conduit par exemple à l'augmentation de l'énergie de liaison des excitons [338] ou à l'augmentation de la largeur de la bande interdite [341].

### 1.2.1.2 Effets collectifs et dispositifs

Sous forme de réseaux formés verticalement sur un substrat et intégrés au sein d'hétérostructures pour des dispositifs opto-électroniques, les nanofils de ZnO offrent des avantages supplémentaires grâce à des effets collectifs de gestion de la lumière et de gestion des porteurs de charge.

#### Hétérostructures à nanofils de ZnO

Les différents types d'hétérostructures à nanofils et les bénéfices qu'elles offrent pour les cellules solaires ont été synthétisés dans la revue de Garnett *et al.* [53] et sont schématiquement illustrés Figure 1.II(a-c). La formation de l'hétérojonction peut se faire de façon radiale (Figure 1.IIa), axiale (Figure 1.IIb), ou directement avec le substrat (Figure 1.IIc).



**Figure 1.II (a-c)** Géométries possibles et avantages des nanofils pour des jonctions (a) radiales (b) axiales (c) avec le substrat. D'après Garnett *et al.* [53]. **(d)** Spectre de réflectance sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince de ZnO (vert), de nanofils de ZnO (rouge), de nanofils de ZnO à pointe conique (jaune), et fortement coniques (noir), et avec une couche anti-réfléchissante de SiN (bleu). D'après Lee *et al.* [342].

Parmi les différentes géométries, ce sont les hétérojonctions radiales qui bénéficient de tous les avantages en ce qui concerne l'absorption de la lumière, la séparation et le transport des porteurs de charge, et les effets de relaxation des contraintes.

## Gestion de la lumière

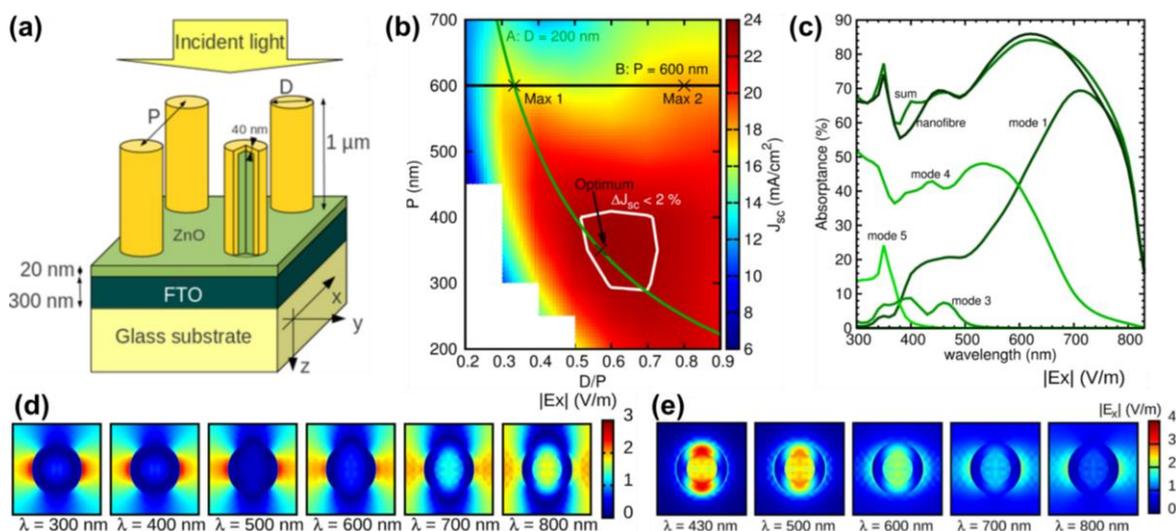
La couche nanostructurée de nanofils agit d'abord comme couche anti-réfléctive [53, 342, 343]. Dans le cas d'une couche mince, la variation abrupte de l'indice de réfraction à l'interface avec l'air est en effet responsable d'importantes pertes par réflexion. Celles-ci peuvent être réduites par une diminution graduelle de l'indice de réfraction grâce à une texturation de la surface sous forme de nano-cônes, ou, moins efficacement, de nanofils [343]. Une réduction significative de la réflectance a été mesurée par l'introduction de nanofils de ZnO sur un substrat de silicium, qui peut être encore plus réduite en utilisant des nanofils à forme conique (Figure 1.11d).

L'absorption est ensuite améliorée par rapport aux couches minces par des effets de piégeages optiques [53, 344]. Muskens *et al.* ont montré que des réseaux composés de nanofils disposés de façon aléatoire agissent comme des centres de diffusion très efficaces, avec également des phénomènes de résonances optiques le long du diamètre des nanofils [345]. Dans le cas de réseaux de nanofils périodiques, des phénomènes de diffraction, et une augmentation du libre parcours moyen optique sont aussi attendus [53, 143, 344, 346]. Garnett et Yang ont ainsi mesuré un facteur multiplicateur de 73 pour le libre parcours moyen de la radiation solaire incidente dans le cas de nanofils de silicium ordonnés [344]. L'absorption est d'autant plus grande que les nanofils sont longs ; cependant, l'augmentation de la surface de l'homojonction associée, dans le cas d'une cellule solaire, favorise également les phénomènes de recombinaison au détriment des performances [344].

Les processus d'absorption et de piégeage optique ont notamment été étudiés par Michallon *et al.* dans le cadre des cellules solaires à absorbeur extrêmement mince, en considérant des réseaux verticaux à nanofils de ZnO recouverts d'une coquille absorbante de CdTe [143, 346]. Une représentation schématique de la structure simulée est présentée Figure 1.12a. Des simulations numériques de la densité de courant de court-circuit idéale ( $J_{sc}$ ) obtenues avec la méthode d'analyse rigoureuse des ondes couplées (RCWA pour *rigorous coupled-wave analysis*) mettent en évidence une forte dépendance de l'absorptance en fonction des caractéristiques géométriques du réseaux de nanofils [346]. Une cartographie de  $J_{sc}$  en fonction de la période (P) séparant le centre de deux nanofils consécutifs et du rapport du diamètre des nanofils sur leur période (D/P), montrée Figure 1.12b, révèle ainsi un maximum, atteint pour P=350 nm et D=200 nm, dans le cas d'une épaisseur de coquille de CdTe de 40 nm et d'un arrangement carré [346].

L'absorptance dans ces réseaux de nanofils s'effectue par différents types de modes optiques de façon plus ou moins exacerbés en fonction des dimensions et de la longueur d'onde considérée. Il y a d'une part i) des modes optiques radiatifs qui proviennent de l'interaction de la lumière incidente avec le réseau par un processus de diffraction, dont l'efficacité dépend majoritairement de la période des nanofils et d'autre part ii) des modes optiques guidés confinés à l'intérieur de chaque nanofil, dont l'efficacité dépend majoritairement du diamètre des nanofils. L'absorptance apparaît dominée par les modes radiatifs (modes 2, 3, 4) pour les faibles longueurs d'ondes et par les modes guidés (mode 1) pour les longueurs d'onde plus grandes (Figure 1.12c). Des cartographies de l'intensité du

module du champ électrique pour un mode radiatif et pour un mode guidé sont présentées Figure 1.12d et Figure 1.12e, respectivement, pour différentes longueurs d'ondes.



**Figure 1.12** (a) Représentation schématique d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CdTe. (b) Cartographie de la densité de courant de court-circuit idéale ( $J_{sc}$ ) en fonction de la période ( $P$ ) séparant les nanofils et du rapport du diamètre des nanofils sur leur période ( $D/P$ ). (c) Absorbance pour les cinq principaux modes optiques avec  $P=350$  nm et  $D=200$  nm. (d) Cartographie du module du champ électrique  $E_x$  pour le mode optique radiatif 4. (e) Cartographie du module du champ électrique  $E_x$  pour le mode optique guidé 1. D'après Michallon *et al.* [346].

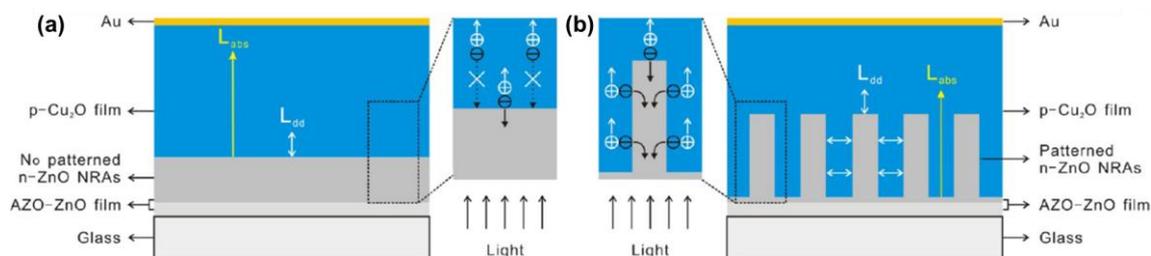
### Gestion des porteurs de charge

L'utilisation de réseaux de nanofils est aussi bénéfique pour la gestion des porteurs de charge au sein des hétérostructures, en permettant une séparation rapide de ces derniers grâce aux faibles dimensions radiales des nanofils et grâce à une collecte efficace par leur caractère monocristallin.

La jonction radiale se révèle la plus favorable en particulier dans le cas où la longueur sur laquelle l'absorption de la lumière se produit est plus grande que la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire [347]. Dans le cas de couches minces, les photons absorbés à une distance de l'interface supérieure à la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaire vont générer des porteurs de charge qui ne pourront pas être collectés efficacement en raison des pertes par recombinaisons. En revanche, l'utilisation d'hétérojonctions radiales à nanofils est avantageuse en ce sens qu'elle permet de découpler l'absorption, qui est liée à la longueur des nanofils, de la séparation et de la collecte des porteurs de charge, qui sont liées au diamètre des nanofils [348, 349]. Les deux situations sont schématiquement illustrées Figure 1.13. Ces hétérojonctions radiales sont donc moins sensibles aux défauts et permettent d'utiliser des matériaux dont la longueur de diffusion des porteurs de charge est relativement faible, et qui étaient invisibles en configuration couches minces.

Tous ces avantages permettent de réduire considérablement les coûts associés à la fabrication des dispositifs en diminuant la quantité de matière nécessaire (anti-réflexion, piégeage optique, plus grande surface développée). Ceux-ci permettent également une

meilleure tolérance aux défauts et aux matériaux de plus faible qualité (gestion efficace des porteurs de charge, relaxation des contraintes) ouvrant la voie à l'utilisation de nouveaux matériaux et procédés auparavant inenvisageables [53].



**Figure 1.13** Représentation schématique d'une cellule solaire intégrant une hétérojonction (a) de type bicouche et (b) à nanofils de ZnO. Les flèches indiquent les longueurs d'absorption ( $L_{abs}$ ) et de diffusion des paires électron-trou photo-générées ( $L_{dd}$ ). D'après Chen *et al.* [349].

Afin d'optimiser l'absorption de la lumière dans les dispositifs tels que les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince et les photo-détecteurs UV, il apparaît ainsi nécessaire de contrôler finement les propriétés et l'uniformité structurale des nanofils de ZnO. En outre, le dépôt d'une coquille absorbante avec une bonne conformité devrait être facilité sur les réseaux de nanofils bien ordonnés et uniformes. Cela requiert une compréhension avancée des mécanismes de croissance des nanofils de ZnO, notamment par croissance hétérogène sur un substrat.

## 1.2.2 Synthèse par dépôt en bain chimique

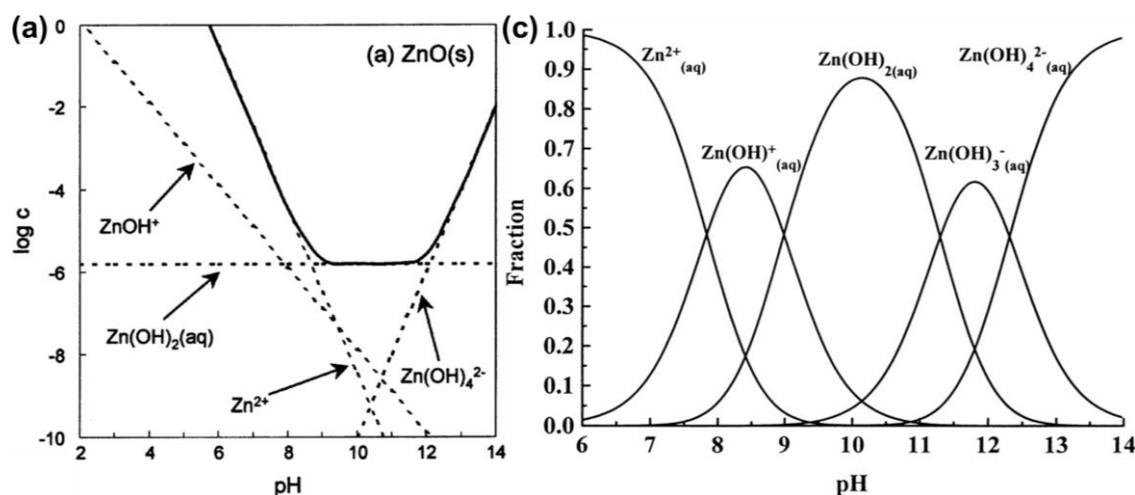
Le dépôt en bain chimique est une méthode d'élaboration facile à mettre en œuvre, avec un faible coût, qui est largement utilisée pour l'élaboration de nanofils de ZnO [96–99, 320]. Les nanofils de ZnO ont été synthétisés en solution aqueuse par croissance homogène pour la première fois en 1984 par Fujita *et al.* [322] puis par Vergès *et al.* en 1990 [96]. La première synthèse contrôlée par croissance hétérogène sur un substrat est ensuite présentée pour la première fois en 2001 par Vayssieres *et al.* [97].

### La précipitation du ZnO en solution aqueuse

En solution aqueuse, le Zn(II) est susceptible d'exister sous différentes formes de complexes d'hydroxydes de zinc incluant  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3^-$  et  $Zn(OH)_4^{2-}$  [350, 351]. La stabilité de ces différents complexes dépend fortement de la concentration en Zn(II), de la température et du pH de la solution [352]. Un diagramme de prédominance, et la proportion de ces espèces en fonction du pH à 25 °C sont présentées Figure 1.14a et b, respectivement.

La précipitation du ZnO ne peut avoir lieu en solution que lorsque la ligne de solubilité du ZnO, représentée par la ligne continue Figure 1.14a, est franchie. Dans ce cas, le produit ionique  $K_I = [Zn^{2+}][OH^-]^2$  est supérieur au produit de solubilité  $K_S$  du ZnO [79]. La précipitation dépend ainsi de nombreux paramètres tels que la concentration en précurseurs,

la température, et le pH [100]. On définit typiquement la sursaturation  $s = \frac{K_I}{K_S}$ . La précipitation homogène en solution ne peut avoir lieu que lorsque  $s$  est supérieure à une valeur critique  $s^*$ , auquel cas l'apport d'énergie est suffisant pour compenser l'énergie de surface entre le nucléus et le liquide [79]. Lorsque  $s$  est inférieure à  $s^*$ , la nucléation homogène n'a pas lieu et la solution est dans un état métastable. La présence d'une surface solide dans le bain chimique réduit significativement la barrière d'énergie pour la nucléation et la précipitation hétérogène peut toutefois avoir lieu [79]. Pour la plupart des applications des nanofils de ZnO, on cherche à favoriser la précipitation hétérogène dans le but de former un réseau de nanofils verticaux sur un substrat. Il faut pour cela diminuer la sursaturation de façon à atteindre seulement le seuil critique pour la nucléation hétérogène [79]. Ces conditions sont atteintes en jouant typiquement sur le pH ou en utilisant des additifs chimiques.



**Figure 1.14** (a) Diagramme de prédominance théorique du zinc Zn(II) en milieu aqueux à 25°C. D'après Yamabi et Imai [352]. (b) Fraction d'espèces Zn(II) présentes en milieu aqueux à 25°C en fonction du pH. D'après Reichle *et al.* [353, 354].

### Le dépôt en bain chimique

Dans la méthode de dépôt en bain chimique, une solution aqueuse contenant un mélange équimolaire d'un sel de zinc, typiquement le nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) ou l'acétate de zinc, et d'une source d'ions hydroxyde, typiquement l'hexaméthylènetétramine (HMTA,  $(CH_2)_6N_4$ ) ou l'ammoniaque ( $NH_3$ ), est utilisée [92]. Le  $Zn(NO_3)_2$  et le HMTA sont les précurseurs les plus communément employés et ont fait l'objet des études les plus abouties [351]. Ce sont également ces précurseurs qui ont été utilisés au cours de cette thèse. La solution est maintenue dans un four à une température modérée entre 50°C et 95°C pendant quelques heures [97, 355].

Dans le cas d'une croissance hétérogène, un substrat est immergé préalablement dans la solution. Les réactions chimiques qui ont lieu en solution sont décrites par les équations (1.12) à (1.15) [92].



Le HMTA s'hydrolyse progressivement avec la température pour former de l'ammoniaque et du formaldéhyde (1.12). L'ammoniaque réagit ensuite avec l'eau pour donner des ions  $NH_4^+$  et  $HO^-$  (1.13). En parallèle, le nitrate de zinc se solubilise pour former des ions  $Zn^{2+}$  (1.14). La réaction entre les ions  $Zn^{2+}$  et  $HO^-$  permet la cristallisation directe du ZnO (1.15).

Une étape intermédiaire est parfois invoquée avec la formation d'une phase hydroxyde (1.16), ce qui conduit à une cristallisation indirecte du ZnO par la déshydratation de  $Zn(OH)_2$  sous l'effet de la température (1.17) [356] :



S'il a d'abord été suggéré que la cristallisation du ZnO passe initialement par cette phase hydroxyde [356], des mesures *in situ* de spectroscopie d'absorption des rayons X effectuées par McPeak *et al.* dans des conditions normales de croissance (90°C, concentration équimolaire de HMTA et  $Zn(NO_3)_2$  entre 4,17 mM et 12,5 mM pour un pH entre 5,8 et 6,2) ont montré que l'espèce  $Zn(OH)_2$  n'est pas présente en solution et que la cristallisation directe du ZnO se produit à partir de la déshydratation de  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  [357]. Ce mécanisme de cristallisation a été récemment supporté par une étude de Cheng *et al.* avec des estimations de l'énergie de la barrière de déshydratation de  $Zn^{2+}$  pour ce type de croissance [358]. L'existence de cette étape intermédiaire n'est toutefois pas clairement infirmée et reste à discussion. Liang *et al.* ont notamment étudié le milieu réactionnel formé par  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - HMTA$  à des conditions de températures plus basses que les conditions standard, entre 20°C et 65°C [359]. Ils ont observé la formation d'une phase de nitrate d'hydroxyde de zinc ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) à une température d'incubation de 20°C, sans précipitation de ZnO. L'augmentation de la température à 65°C conduit à la disparition de cette phase intermédiaire et à la formation du ZnO [359].

### Nucléation et élongation des nanofils de ZnO

Les nucléi sont d'abord formés par la réaction de déshydratation des complexes d'hydroxydes de zinc ou de  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , permettant la formation de liaisons  $Zn - O$  [351, 352]. Ensuite, les cristaux de ZnO continuent à croître par réaction de déshydratation à la surface du ZnO entre des groupes hydroxydes adsorbés à la surface et les complexes d'hydroxydes de zinc ou de  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ .

L'élongation du cristal sous forme de nanofils est gouvernée thermodynamiquement par la minimisation de l'énergie libre [360]. Il est ainsi attendu que le cristal évolue de manière à minimiser les aires de surface de plan  $c$ , de plus haute énergie de surface, et à favoriser le développement des aires de surface de plans  $m$ , qui présentent la plus faible énergie de surface dans la structure wurtzite [240]. La croissance axiale est aussi privilégiée par la forte réactivité chimique des surfaces de plan  $c$  et des considérations cinétiques [240, 254, 361, 362]. Notamment, les espèces chargées en solution ( $HO^-$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ) sont susceptibles d'interagir fortement avec les surfaces polaires chargées de plan  $c$  par des interactions électrostatiques, tandis que l'interaction avec les plans non-polaires devrait être beaucoup plus faible.

### Le rôle du HMTA

Le rôle du HMTA dans la formation des nanofils est un sujet largement débattu dans la littérature. Son rôle principal est d'agir comme un tampon de pH en fournissant des ions  $HO^-$  de façon lente, graduelle et contrôlée avec une vitesse d'hydrolyse qui diminue lorsque le pH augmente [350, 356]. Cela permet d'éviter une précipitation trop rapide du ZnO [356]. En outre, Sugunan *et al.* ont suggéré que le HMTA permet de favoriser l'élongation des cristaux de ZnO sous forme de nanofils en s'adsorbant préférentiellement sur les plans  $m$  non-polaires ce qui inhiberait la croissance radiale [363]. Des analyses de spectroscopie effectuées par McPeak *et al.* n'ont cependant pas mis en évidence la présence de HMTA sur la surface du ZnO, ce qui remet en question cette proposition [360]. Ces mesures ont toutefois été effectuées dans des conditions spécifiques (ZnO sous forme de poudre, température ambiante et concentration de HMTA très faible de 1 mM), très différentes des conditions normales de croissance. Dans une étude récente effectuée au LMGP, Parize *et al.* ont montré par des croissances non-équimolaires qu'une augmentation de la concentration du HMTA par rapport à la concentration de  $Zn(NO_3)_2$  réduit significativement la croissance radiale des nanofils, et en favorise la croissance axiale, ce qui va dans le sens d'un rôle inhibiteur du HMTA pour le développement des plans  $m$  [364]. Le HMTA est susceptible également d'affecter le processus de nucléation sur la couche d'amorce de ZnO [364].

La croissance des nanofils de ZnO en bain chimique dépend ainsi d'un nombre considérable de paramètres. Un facteur de forme optimisé autour de 20 et de bonnes propriétés optiques sont typiquement obtenues pour une concentration équimolaire de 30 mM et une température d'environ 90°C [355, 365]. Le facteur de forme peut être significativement augmenté (>100) par l'ajout d'additifs chimiques comme le polyéthylèneimine qui inhibe la croissance radiale [351]. Le contrôle précis des propriétés des nanofils de ZnO en matière de diamètre, de période, d'alignement vertical, de dopage et de polarité ainsi que de l'uniformité de ces propriétés restent toutefois un challenge technologique majeur pour l'intégration des nanofils au sein de dispositifs [143]. Il est dans cette optique indispensable d'étudier et de comprendre en profondeur l'influence des propriétés structurales de la surface de nucléation sur les propriétés morphologiques des réseaux de nanofils.

## 1.2.3 Contrôle des propriétés structurales et de la morphologie

### 1.2.3.1 Croissance spontanée

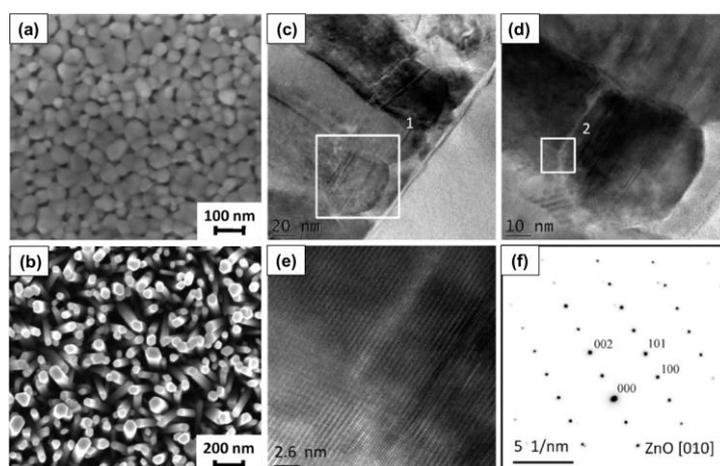
Afin d'intégrer les nanofils de ZnO au sein de dispositifs tels que les photo-détecteurs UV ou les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince, il est indispensable de pouvoir former des réseaux de nanofils sur une grande variété de substrats rigides ou flexibles avec un rendement élevé et sur de grandes surfaces. Dans cette optique, le dépôt en bain chimique apparaît comme une technique avantageuse puisqu'elle offre la possibilité, par croissance hétérogène, de former les nanofils de ZnO sur une surface de nucléation appropriée, typiquement une couche mince de ZnO, déposée sur le substrat voulu. Cette couche mince de ZnO est appelée couche d'amorce et peut être obtenue sous forme de couche polycristalline par pulvérisation cathodique, PLD [366], ALD [367], ou par procédé sol-gel [98, 329, 368–375]. Avec cette approche, des réseaux de nanofils de ZnO ont pu être obtenus sur des substrats de verre [366], des couches d'oxyde transparent conducteur [98], des substrats de silicium [97, 98, 367, 373], de saphir [98, 367], des polymères [367], ou encore sur du papier [376]. Le procédé sol-gel offre en particulier la possibilité d'obtenir des nanofils de ZnO présentant une bonne verticalité sur une couche d'amorce fine, typiquement de quelques dizaines de nanomètres en épaisseur, ce qui est favorable et recherché pour les dispositifs [374].

Dans la perspective d'amélioration des performances des dispositifs, le contrôle et la compréhension des relations unissant les propriétés morphologiques des nanofils aux propriétés structurales des couches d'amorce de ZnO constituent un challenge fondamental et technologique majeur. Il a ainsi été montré que la densité, la position, les dimensions, l'alignement vertical, et la polarité des nanofils dépendent largement de la taille et de la densité des nanoparticules, de la porosité, de la rugosité, de la mosaïcité, de la texture et de la polarité de la couche d'amorce [83, 85, 98, 329, 352, 366–370, 373, 374, 377–380]. Le régime de nucléation des nanofils dépend fortement de la taille des nanoparticules. Il a ainsi été proposé qu'un petit diamètre moyen de nanoparticules favorise la nucléation aux joints de grains, tandis que la nucléation sur la surface semble dominer pour les plus gros diamètres [380]. La rugosité et la porosité constituent également des paramètres déterminant pour le mécanisme de nucléation [366, 367].

Guillemin *et al.* ont ensuite mis en évidence par des images HRTEM la relation d'homoépitaxie entre les nanofils de ZnO et les nanoparticules de couches d'amorce de ZnO déposées par trempage pour un diamètre moyen des nanoparticules de 7,5 nm ou 27,4 nm [373]. La nucléation a lieu sur la surface des nanoparticules et plus la taille moyenne et la texture des nanoparticules selon l'axe  $c$  est élevée, plus la verticalité des nanofils est améliorée, avec une plus forte densité. Des images MEB de la couche d'amorce et des nanofils de ZnO correspondants, ainsi que des images HRTEM de l'interface nanoparticule/nanofil sont présentées Figure 1.15.

L'augmentation de la verticalité et de la densité des nanofils pour une meilleure texture des nanoparticules selon l'axe  $c$  est communément observée [369, 373, 374, 378]. La

verticalité des nanofils dépend également de la mosaïcité des nanoparticules, c'est-à-dire du degré d'inclinaison des plans  $c$  des nanoparticules avec la surface [254]. Il est attendu que l'interaction électrostatique entre les ions  $Zn^{2+}$  et  $HO^-$  de la solution favorise la nucléation sur les nanoparticules de plan  $c$  polaire chargés, tandis que la nucléation est inhibée sur les plans non-polaires en raison des interactions plus faibles corrélées à des effets de compétition avec les nanoparticules polaires environnantes [98, 254]. Une excellente verticalité des nanofils peut ainsi être obtenue par l'optimisation des conditions de dépôt des couches d'amorce de ZnO, par exemple à l'aide d'un recuit thermique à haute température pour des couches obtenues par trempage, de sorte à former des couches très compactes avec une faible porosité, une faible rugosité, une épaisseur de seulement 10 nm, et une excellente texture selon l'axe  $c$  avec une faible mosaïcité [374].



**Figure 1.15** Images MEB en vue de dessus (a) d'une couche d'amorce de ZnO composée de nanoparticules et (b) des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique sur cette couche. (c-e) Images HRTEM en coupe montrant l'interface entre une nanoparticule et le nanofil de ZnO. L'image (d) correspond à la zone désignée par le rectangle 1 en (c) et l'image (e) correspond à la zone désignée par le rectangle 2 en (d). (f) Cliché de diffraction collecté dans une zone sélectionnée à l'interface entre la nanoparticule et le nanofil selon l'axe de zone [010] montrant la relation épitaxiale. D'après Guillemin *et al.* [373].

La densité des nanofils, contrôlée par la couche d'amorce, se révèle être un paramètre crucial pour ajuster leurs dimensions. Une modélisation théorique de la croissance en bain chimique, à l'initiative de Boercker *et al.* [381], a montré que, pour une croissance spontanée sur une couche d'amorce de ZnO avec des densités de nanofils en général importantes, le régime de croissance est limité par le transport diffusif des réactifs vers l'interface des nanofils en cours de croissance. Dans ces conditions, le diamètre et la longueur sont inversement proportionnel à la densité [358, 373, 381]. L'élaboration des nanofils de ZnO par bain chimique peut également être effectuée sur d'autres surfaces de nucléation ne nécessitant pas l'introduction d'une couche d'amorce de ZnO. Des croissances ont ainsi été réalisées sur des monocristaux de ZnO, typiquement pour des études fondamentales [112, 254], sur des couches épitaxiales de GaN [131, 382, 383], de par la structure cristallographique de type wurtzite identique au ZnO, et envisagées pour des application en optoélectronique, ou encore sur des couches métalliques [384, 385].

### 1.2.3.2 Croissance localisée assistée par lithographie

Les propriétés structurales des réseaux de nanofils de ZnO peuvent ainsi être modulées par les propriétés morphologiques de la couche d'amorce. Le contrôle avancé de ces propriétés, en particulier en ce qui concerne la position des nanofils et leur uniformité, se révèle toutefois rapidement limitée par l'approche de croissance spontanée. Le développement de nouvelles stratégies et procédures expérimentales dites de croissance localisée permettant de contrôler la position du site de nucléation des nanofils a connu récemment un fort intérêt dans la communauté scientifique [83]. La possibilité de modifier et contrôler à loisir la périodicité, la densité, et les dimensions des nanofils est en effet primordiale pour bénéficier pleinement des avantages offerts par les nanofils d'un point de vue applicatif.

En outre, le dépôt en bain chimique dépend d'un nombre important de paramètres interdépendants, allant de la morphologie de la surface de nucléation (*i.e.*, taille des nanoparticules, texture et mosaïcité, rugosité, porosité) aux conditions de croissance (*i.e.*, volume, température, agitation, pH, nature et concentration des précurseurs chimiques) [79, 350, 354, 364, 365, 386]. La possibilité de fixer certains paramètres comme la densité et la périodicité des nanofils, et d'obtenir une très grande uniformité structurale des réseaux de nanofils, est alors un avantage décisif pour avancer à la fois dans la compréhension des mécanismes de croissance et dans la mesure et l'étude de leur propriétés physiques [387].

Une piste prometteuse pour la croissance localisée consiste à recouvrir la couche d'amorce d'une fine couche de résine photosensible, en général par enduction centrifuge (« *spin coating* »), puis d'y former un motif sous forme de trous périodiques par une technique de lithographie adaptée. Cette approche favorise la croissance des nanofils préférentiellement à l'intérieur des trous, où la nucléation sur la couche d'amorce est possible, tandis que la résine inhibe la nucléation en dehors des trous. La technique de dépôt en bain chimique se prête bien à ce type d'approche grâce aux faibles températures de travail utilisées, pour lesquelles les résines sont stables.

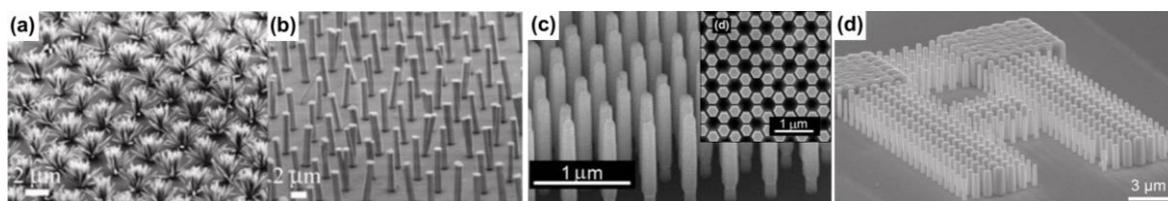
Des réseaux de nanofils de ZnO obtenus par croissance localisée à l'aide de différentes techniques de lithographie sont présentés Figure 1.16 à Figure 1.19. Les principales techniques incluent la lithographie assistée par faisceau d'électrons [112, 132, 387–398] (Figure 1.16) ; la lithographie submicrosphère [399–402] (Figure 1.17) ; la lithographie à interférence laser [144, 349, 403, 404] (Figure 1.18) ; et la lithographie assistée par nano-impression [405–410] (Figure 1.19). Ces techniques sont présentées succinctement dans les paragraphes suivants. D'autres techniques envisagées incluent l'impression par microcontact [411, 412] et l'impression par jet d'encre [413].

### La lithographie assistée par faisceau d'électrons

La lithographie assistée par faisceau d'électrons consiste à exposer la résine à un faisceau d'électrons focalisé de plusieurs dizaines de kilowatts. Une fois le motif créé dans la résine, une étape de développement permet de dissoudre sélectivement les parties de la résine exposées dans le cas d'une résine positive, ou les parties non exposées dans le cas d'une résine négative. L'avantage principale de cette technique est son excellente résolution spatiale, inférieure à 10 nm [414].

La lithographie assistée par faisceau d'électrons a été employée à de nombreuses reprises pour la croissance localisée de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique et est désormais bien maîtrisée [112, 132, 387–398]. Une résine positive est typiquement utilisée de façon à former des ouvertures circulaires au sein desquelles la nucléation des nanofils peut avoir lieu. La résine utilisée traditionnellement est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui permet d'inhiber efficacement la croissance des nanofils de ZnO. Des croissances localisées ont ainsi pu être réalisées sur différents types de substrats, comme le silicium ou le saphir recouverts d'une couche d'amorce de ZnO [396, 397], ou bien sur des monocristaux de ZnO [397, 415].

Suivant la taille des nanoparticules ou des domaines cristallins composants la couche d'amorce et la taille des ouvertures dans la résine, il est possible que plusieurs nanoparticules ou domaines cristallins d'orientations différentes se retrouvent dans une même ouverture et donnent lieu à la nucléation et à la croissance de plusieurs nanofils par ouverture [393]. Le diamètre des ouvertures formées dans la résine par la lithographie assistée par faisceau d'électrons est en général autour de 100 nm [83, 396, 397], ce qui permet d'obtenir un seul nanofil par ouverture sur des couches d'amorce de ZnO déposées par PLD [397], pulvérisation cathodique [396, 397], et MOCVD [387]. L'ajustement des conditions de croissance permet aussi de diminuer le nombre de nanofils par trou [396]. Des exemples de nanofils de ZnO localisés obtenus sur une couche d'amorce de ZnO déposée par pulvérisation cathodique sont présentés Figure 1.16(a,b). En utilisant des monocristaux de ZnO comme substrat, des réseaux de nanofils avec une excellente uniformité structurale et une très bonne verticalité peuvent être également obtenus (Figure 1.16c).



**Figure 1.16** Lithographie assistée par faisceau d'électrons. (a, b) Images MEB en vue inclinée d'une croissance sur une couche d'amorce de ZnO à 70°C et 95°C, respectivement. D'après Xu *et al.* [396]. (c) Image MEB en vue inclinée d'une croissance sur un monocristal de ZnO. L'insert montre une image MEB en vue de dessus correspondante. D'après Volk *et al.* [415]. (d) Image MEB en vue inclinée d'une croissance sur une couche épitaxiale de ZnO déposée sur une couche de GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'après Lee *et al.* [387].

La lithographie assistée par faisceau d'électrons est avantageuse par sa flexibilité, ce qui permet de former des motifs arbitraires et de faire varier la taille des ouvertures [393] (voir Figure 1.16d). Toutefois, la surface des domaines est en général limitée à quelques centaines

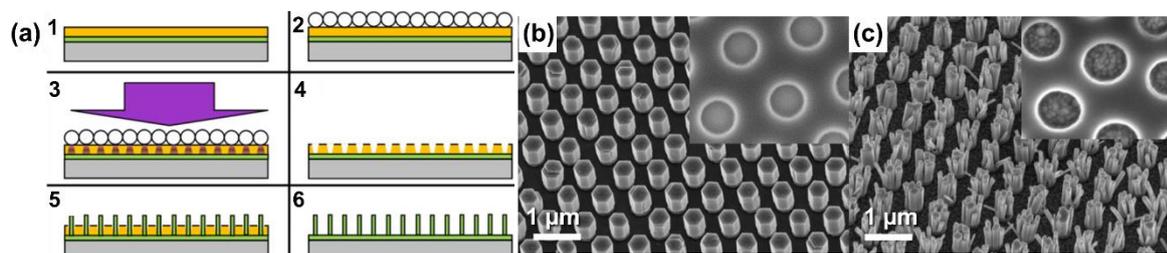
de  $\mu\text{m}^2$  puisqu'il s'agit d'un procédé sériel, qui prend du temps, et s'avère relativement coûteux. Cette technique est principalement utilisée pour des études fondamentales plutôt qu'applicatives [112, 387, 391].

### Techniques pouvant être déployées sur de grandes surfaces

Dans l'optique du développement de la croissance localisée sur de grandes surfaces avec des méthodes bas coût, d'autres techniques de lithographie ont été envisagées.

La lithographie submicrosphère consiste à recouvrir le substrat d'une couche de sphères en polystyrène ou en silice, d'un diamètre inférieur au micromètre, de telle sorte qu'elles s'auto-assemblent en réseau hexagonal compact [416]. Deux approches principales ont été proposées. Il s'agit d'une part d'utiliser ces sphères comme masque pour le dépôt localisé de nanoparticules d'or directement sur le substrat qui seront ensuite utilisées comme catalyseurs pour la croissance localisée de nanofils de ZnO par VLS [399, 400]. D'autre part, une méthode introduite plus récemment, la photo-lithographie à nanosphère [417], consiste à former le réseau de nanosphères sur une couche de résine photosensible préalablement déposée sur la couche d'amorce, puis d'exposer ces couches à une lumière UV dont l'intensité sur la résine sera modulée par le réseau de sphères. Un motif à symétrie hexagonale peut alors être généré dans la résine et une étape de développement permet de former les ouvertures circulaires correspondantes dans la résine. La croissance localisée des nanofils de ZnO est finalement réalisée par dépôt en bain chimique [401, 417].

Une représentation schématique des différentes étapes du procédé est présentée Figure 1.17a. Des images MEB de nanofils obtenus par cette technique sont présentées Figure 1.17b sur une couche monocristalline de GaN, et Figure 1.17c sur une couche d'amorce de ZnO. Dans ce dernier cas, de multiples nanofils de ZnO sont observés dans chaque ouverture, en raison du diamètre trop large des ces dernières (environ 380 nm). Cette technique, qui peut être déployée sur de larges surfaces, apparaît ainsi limitée par sa résolution spatiale.

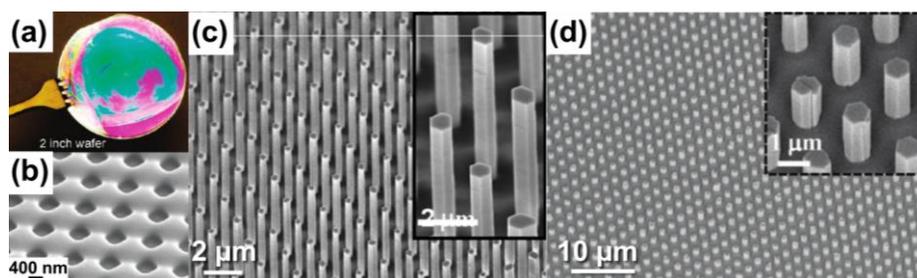


**Figure 1.17** Photo-lithographie à nanosphère. (a) Représentation schématique des différentes étapes. (b) Image MEB en vue inclinée d'une croissance sur un substrat de GaN. (c) Image MEB en vue inclinée d'une croissance sur une couche d'amorce de ZnO. Les inserts montrent des images MEB du motif préparé sur chaque substrat. D'après Szabó *et al.* [401].

La lithographie à interférence laser permet d'obtenir un motif sur de très larges surfaces en un temps très court et sans masque. Le motif est formé dans la résine en utilisant une lumière de haute intensité distribuée périodiquement par interférence entre deux faisceaux laser incidents cohérents [144, 349, 403]. Le phénomène d'interférence permet, par une

première exposition, de former un motif constitué de lignes parallèles, puis, par une seconde exposition effectuée à  $90^\circ$ , d'obtenir un motif sous forme de réseau carré. Une étape de développement permet de dissoudre les parties non exposées, laissant place à des ouvertures circulaires. Une stratégie alternative consiste à créer le motif directement sur la surface de nucléation par ablation [404].

Wei *et al.* ont utilisé cette technique pour la croissance localisée de nanofils de ZnO sur une couche épitaxiale de GaN déposée sur un wafer de saphir de 2" ainsi que sur une couche de ZnO hautement texturée, épaisse de plusieurs dizaines de micromètres, déposée sur un wafer de silicium de 2" [144]. Une photographie de la croissance réalisée sur le wafer de saphir de 2" et une image MEB du motif sont présentées Figure 1.18a et b, respectivement. Des images MEB de la croissance localisée réalisée sur la couche de GaN et sur celle de ZnO sont présentées Figure 1.18c et Figure 1.18d, respectivement. Celles-ci mettent en évidence une très bonne uniformité structurale et un fort alignement vertical. Malgré la résolution spatiale limitée de cette technique, avec un diamètre des ouvertures important de l'ordre de 600 nm, un seul nanofil par ouverture est obtenu dans les deux cas grâce à la forte texture selon l'axe c des couches de GaN et de ZnO employées [144].

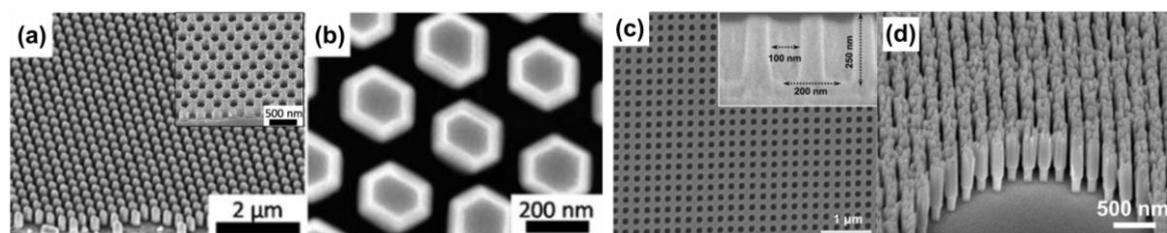


**Figure 1.18** Lithographie à interférence laser. (a) Photographie de la croissance réalisée sur une couche épitaxiale de GaN déposée sur un wafer de saphir de 2". (b) Image MEB du motif préparé sur la couche épitaxiale de GaN. (c) Image MEB en vue inclinée de la croissance sur la couche épitaxiale de GaN. (d) Image MEB en vue inclinée de la croissance sur une couche d'amorce de ZnO. Les inserts montrent les images MEB correspondantes en vue inclinée à plus fort grossissement. D'après Wei *et al.* [144].

Enfin, une autre technique prometteuse, la nano-impresion, consiste à transférer le motif d'un masque dur, par exemple en silicium, en PDMS (polydiméthylsiloxane) ou en quartz, sur la résine recouvrant le substrat par déformation mécanique en appliquant une certaine pression et température [405, 406]. Le masque est généralement fabriqué à l'aide de la lithographie assistée par faisceaux d'électrons, et suivant différentes étapes de gravure, et peut être réutilisé à de multiples reprises. Cette technique permet d'obtenir des résultats proches de la lithographie assistée par faisceaux d'électrons, avec des résolutions de l'ordre de 100 nm, et sur de plus large surfaces avec un coût réduit [405]. Un certain nombre d'articles ont ainsi suivi ce procédé pour obtenir une croissance localisée de nanostructures de ZnO par dépôt en bain chimique [407–410].

Une première publication par Richardson *et al.* a montré la formation de nanostructures de ZnO localisées avec un faible facteur de forme sur une couche épitaxiale de ZnO en utilisant un masque en PDMS avec un réseau hexagonal de plots de 170 nm de diamètre et

de 250 nm de période [407]. Des images MEB du motif et des nanostructures sont présentées Figure 1.19(a,b). Des croissances localisées de nanofils ont par la suite été démontrées par Zhang *et al.* sur des couches d'amorce de ZnO de faible épaisseur (~70 nm) déposées sur des substrats en silicium allant jusqu'à 4" en utilisant un masque en quartz avec des plots d'un diamètre de 100 nm et d'une période de 200 nm [410]. Des images MEB du motif créé dans la résine et des nanofils localisés sur une couche d'amorce de ZnO obtenue par PLD sont présentées Figure 1.19(c,d), respectivement. Une excellente précision et une bonne uniformité structurale est obtenue, avec un ou plusieurs nanofils par ouverture suivant les conditions de croissance. Le point faible de cette technique réside au niveau de la fabrication du masque qui peut s'avérer coûteuse.



**Figure 1.19** Lithographie assistée par nano-impression. (a) Image MEB en vue inclinée d'une croissance sur une couche épitaxiale de ZnO. L'insert montre une image MEB du motif avec une période de 250 nm et un diamètre de trou de 170 nm. (b) Image MEB en vue de dessus avec un plus fort grandissement. D'après Richardson *et al.* [407]. (c) Image MEB en vue de dessus d'un motif préparé sur une couche d'amorce de ZnO préparée par PLD. L'insert montre une image MEB en coupe transverse correspondante. (d) Image MEB en vue inclinée d'une croissance de nanofils effectuée sur cette couche d'amorce. D'après Zhang *et al.* [410].

### Critères de sélection

La sélection d'une technique de lithographie pour la croissance localisée de nanofils de ZnO est déterminée en fonction des objectifs visés. Pour des études fondamentales sur de petites surfaces, la lithographie assistée par faisceaux d'électrons, en tant que technique bien maîtrisée, avec une bonne résolution spatiale et une bonne flexibilité, est la plus appropriée. Elle sera utilisée dans le cadre de cette thèse afin d'étudier les mécanismes de croissance et les propriétés physiques des nanofils de ZnO au Chapitre 2.

En ce qui concerne l'intégration de nanofils de ZnO au sein de dispositifs tels que les cellules solaires et les photo-détecteurs UV, plusieurs critères sont à prendre en compte. La couche d'amorce doit présenter une forte texture selon l'axe *c*, afin de favoriser la verticalité des nanofils de ZnO, être aussi fine que possible, de façon à limiter les pertes résistives et aux joints de grains lors de l'extraction des électrons, et pouvoir être déposée sur un substrat de type verre/ITO. Ensuite, il faut employer une technique de lithographie compatible avec le dépôt en bain chimique et pouvant être utilisée sur de grandes surfaces et à bas coût avec une résolution spatiale suffisamment élevée, de façon à contrôler aussi précisément que possible la nucléation des nanofils sur la couche d'amorce de ZnO.

Les couches de nanoparticules formées par procédé sol-gel, typiquement utilisées pour les applications visées, sont composées de nanoparticules d'un diamètre de quelques dizaines de nanomètre. En ce sens, la précision de la croissance localisée pouvant être

obtenue avec des techniques de lithographie submicrosphères et à interférence laser apparaît limitée en raison du diamètre des ouvertures atteignables, souvent de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui conduit à de multiples nucléations de nanofils par ouverture. En revanche la lithographie assistée par nano-impression permet d'atteindre des résolutions spatiales plus adéquates pour les applications visées, de l'ordre de 100 nm.

Le développement d'un procédé adéquat pour la croissance localisée des nanofils de ZnO dans le but de leur intégration au sein de dispositifs tels que les cellules photovoltaïques et les photo-détecteurs UV est encore un sujet ouvert. À ce jour, la seule étude rapportant la fabrication de dispositifs intégrant des nanofils localisés a été présentée par Chen *et al.* dans le cas d'hétérojonctions ZnO/Cu<sub>2</sub>O [349] (voir section 1.3.3.2). Ainsi nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à optimiser la lithographie assistée par nano-impression pour fabriquer des réseaux de nanofils de ZnO localisés sur couches d'amorce de ZnO déposées par trempage et par MOCVD sur silicium, et présentés au Chapitre 3. Ce procédé est ensuite adapté sur des substrats de type verre/ITO pour la fabrication d'hétérostructures cœurs-coquilles localisées dans le but de fabriquer des cellules solaires à absorbeur extrêmement mince (Chapitre 5).

## 1.2.4 Contrôle de la polarité

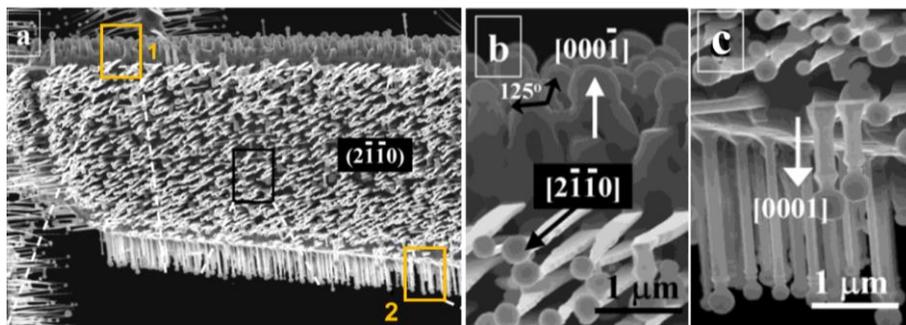
Les nanofils de ZnO étant formés le long de l'axe *c*, il est nécessaire de prendre en compte la polarité à deux titres : il est d'abord attendu que la polarité de la surface de nucléation affecte la nucléation et la formation de nanostructures et de nanofils ; ensuite la polarité que porte le nanofil ainsi formé est également susceptible d'affecter fortement le mécanisme de croissance et ses propriétés.

### 1.2.4.1 Effets de la polarité de la surface de nucléation

Différents types de nanostructures ont été observés suivant la polarité de la surface de nucléation et la technique de synthèse employée [242, 251, 254, 261, 418–421]. Une des premières études réalisées à ce sujet, par Wang *et al.*, a mis en évidence un comportement de croissance asymétrique suivant la polarité de la surface en utilisant une technique de PVD sans catalyseur [242]. Ils ont observé la formation de nanofils sur la surface de polarité Zn, tandis que la vitesse de croissance apparaît beaucoup plus faible sur la surface de polarité O, où de plus petites structures (« *nanofinger* ») sont observées et localisées uniquement au niveau des bords de la surface. Il est suggéré que la surface de polarité O est inerte chimiquement tandis que des phénomènes d'auto-catalyse ont lieu sur la surface de polarité Zn.

Gao et Wang ont ensuite présenté la synthèse de nanostructures diverses sur un monocristal de ZnO exposant cinq surfaces de plans  $(2\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $\pm(01\bar{1}0)$ , et  $\pm(0001)$  par une approche VLS avec l'utilisation de nanoparticules d'étain comme catalyseur [418]. Un comportement asymétrique est également observé, mais les surfaces de polarité Zn et de polarité O sont toutes deux actives chimiquement avec la formation de nanofils et de

nanosstructures de forme pyramidale tronquée, respectivement. Il est attendu que la répulsion électrostatique entre les particules d'étain et la surface de polarité Zn favorise la formation de structures plus allongées que sur la surface de polarité O. D'autres types de structures sous forme de nanorubans sont observés sur les surfaces  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  et  $\pm(01\bar{1}0)$ . Les images MEB correspondantes sont présentées Figure 1.20.

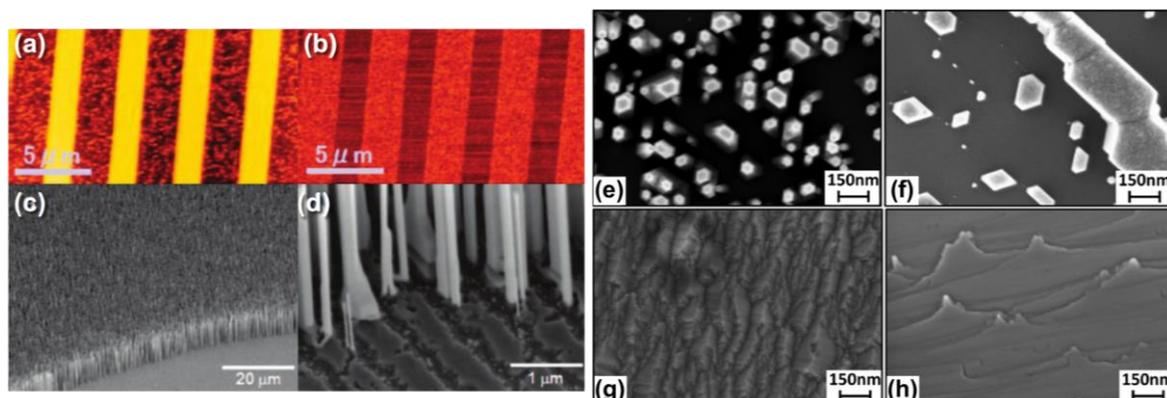


**Figure 1.20** (a) Images MEB des nanostructures de ZnO formées par VLS sur un monocristal de ZnO exposant les cinq surfaces de plans  $(2\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $\pm(01\bar{1}0)$ ,  $\pm(0001)$ . (b) Image MEB à plus fort grandissement de la face  $(000\bar{1})$ , correspondant au carré jaune 1 de l'image MEB en (a). (c) Image MEB à plus fort grandissement de la face  $(0001)$ , correspondant au carré jaune 2 de l'image MEB en (a). D'après Gao et Wang [418].

Des croissances par CVD ont été réalisées par Lee *et al.* sur des substrats présentant des domaines de polarité O et Zn alternés de façon périodique (PPI pour *periodically polarity-inverted*) fabriqués par épitaxie par jets moléculaires (MBE pour *molecular beam epitaxy*) et recouvert d'une fine couche d'or jouant le rôle de catalyseur. La polarité O apparaît inerte pour la formation de nanofils et ceux-ci ne peuvent être observés que sur les domaines de polarité Zn. Des images AFM et PFM du substrat de type PPI ainsi que des images MEB des nanofils sont présentées Figure 1.21(a-d). Park *et al.* ont également effectué des croissances de nanofils par CVD sur des substrats à PPI mais sans l'aide d'un catalyseur [419, 420]. Là encore les nanofils ne sont formés que sur les zones de polarité Zn. En revanche, les surfaces des deux polarités semblent être actives par PLD avec la formation de nanofils et de *nanowalls* de ZnO sur la polarité O et la polarité Zn, respectivement, rapporté par Kabisch *et al.* [421, 422].

De façon similaire, des travaux effectués précédemment au LMGP dans le cadre de la Thèse de Sophie Guillemin ont mis en évidence la croissance de nanostructures sur des monocristaux de ZnO de polarité O et Zn par dépôt en bain chimique [254]. Les monocristaux de polarité O ont donné lieu à la formation de nanofils tandis que des structures plus complexes, incluant des nanofils avec d'autres structures plus larges coalescés (« *nanowalls* ») ont été observés sur la polarité Zn. Les structures complexes et phénomènes de coalescence observés sur la surface de polarité Zn ont été attribuées à sa plus faible qualité structurale avec une forte densité de défauts (marches,...) pouvant jouer le rôle de sites de nucléation préférentiels. Des croissances identiques effectuées sur des monocristaux de ZnO de surface non-polaire, de plans *m* ou *a*, n'ont pas conduit à la formation de nanofils mais plutôt à des couches minces nanostructurées [254]. La forte activité chimique des surfaces polaires de ZnO par dépôt en bain chimique a été attribuée à la forte interaction

électrostatique des ions  $HO^-$  et  $Zn^{2+}$  avec les plans polaires chargés, tandis qu'une interaction beaucoup plus faible est attendue avec les surfaces non polaires. Des images MEB des croissances sur les différentes surfaces sont présentées Figure 1.21(e-h).



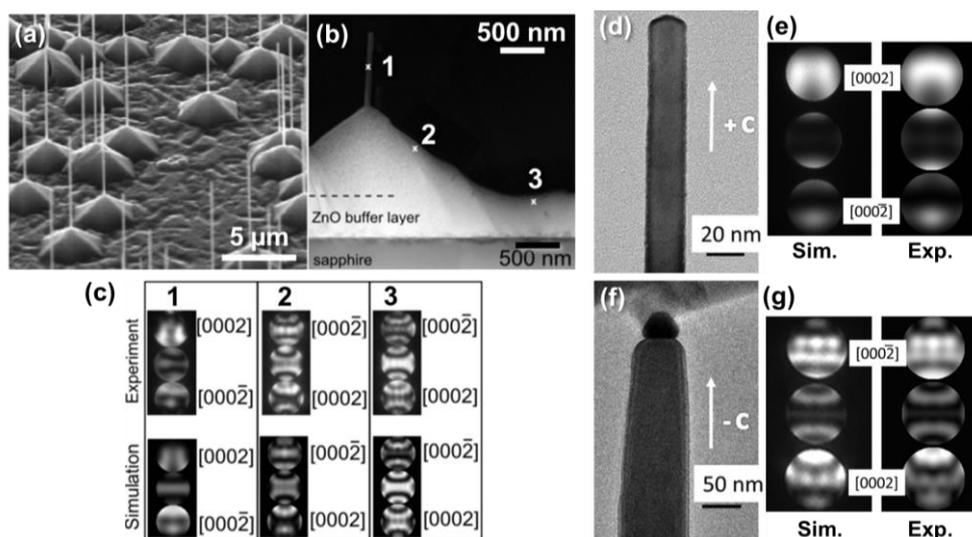
**Figure 1.21** (a-d) Nanofils de ZnO déposés par CVD sur une surface de ZnO à PPI. (a) Image AFM et (b) image PFM de la surface à PPI. (c) Image MEB des nanofils de ZnO. (e) Image MEB des nanofils de ZnO à plus fort grandissement. D'après Lee *et al.* [251]. (e-h) Images MEB en vue de dessus du dépôt en bain chimique de ZnO réalisé sur un monocristal de ZnO (a) de polarité O, (b) de polarité Zn, (c) de plan *a* et (d) de plan *m*. D'après Guillemain *et al.* [254].

#### 1.2.4.2 Croissance de nanofils de polarité O et de polarité Zn

S'il est clair que la polarité de la surface de nucléation impacte fortement la croissance des nanostructures et nanofils, il est également attendu que la polarité portée par les nanofils (*i.e.*, leur direction de croissance) soit responsable d'un comportement et de propriétés différentes du point de vue de la croissance, de l'incorporation d'impuretés, des défauts, et de leur propriétés optiques et électriques. La possibilité d'étudier ces effets est toutefois restée pendant longtemps limitée par la difficulté à former des nanofils de polarité O.

Il a d'abord été envisagé que les nanofils ne pouvaient pas croître selon la polarité O. En effet, les techniques de croissance de PVD, CVD ou en bain chimique, que ce soit avec ou sans assistance d'un catalyseur, conduisent typiquement à la formation de nanofils de ZnO de polarité Zn. La polarité Zn a ainsi été mesurée pour des nanofils synthétisés i) par PVD sur du zinc métallique [423], sur une couche à PPI [251] ou sur du mica [315] ; ii) par PLD sur des couches de ZnO de polarité Zn et de polarité O [422, 424] ; iii) par dépôt en bain chimique sur une couche mince de ZnO [252, 312], ou d'argent [263] ; iv) par CVD sur un substrat de silicium catalysé [314] ; et v) par MOCVD sur  $Al_2O_3$  [425].

Il est aussi remarquable de constater que la croissance de nanofils de polarité Zn est favorisée même sur des surfaces de ZnO de polarité O [253, 422, 426], ou de GaN de polarité N [383], avec la formation de défauts étendus sous forme de domaines d'inversion de polarité. Perillat-Merceroz *et al.* ont, par exemple, observé des nanofils de polarité Zn formés sur des pyramides de polarité O en utilisant la MOCVD sur une couche de ZnO de polarité O (Figure 1.22(a-c)). La nucléation de domaines d'inversion de polarité a été reliée aux impuretés d'aluminium en provenance du substrat de saphir [253].



**Figure 1.22 (a-c)** Nanofils de ZnO obtenus par MOCVD sur une couche tampon de ZnO déposée sur un substrat de saphir de plan  $c$ . **(a)** Image MEB des nanofils obtenus sur des pyramides de ZnO. **(b)** Image STEM en coupe transverse d'un nanofil sur une pyramide. **(c)** Clichés CBED expérimentaux et simulés correspondants aux points 1, 2 et 3 de l'image STEM. D'après Perillat-Merceroz *et al* [253]. **(d-g)** Nanofil de ZnO synthétisé par MOCVD. **(d)** Image TEM d'un nanofil synthétisé sans catalyseur. **(e)** Clichés CBED simulé et expérimental correspondants montrant la polarité Zn du nanofil. **(f)** Image TEM d'un nanofil synthétisé avec catalyseur. **(g)** Clichés CBED simulé et expérimental correspondants montrant la polarité O du nanofil. D'après Sallet *et al.* [256].

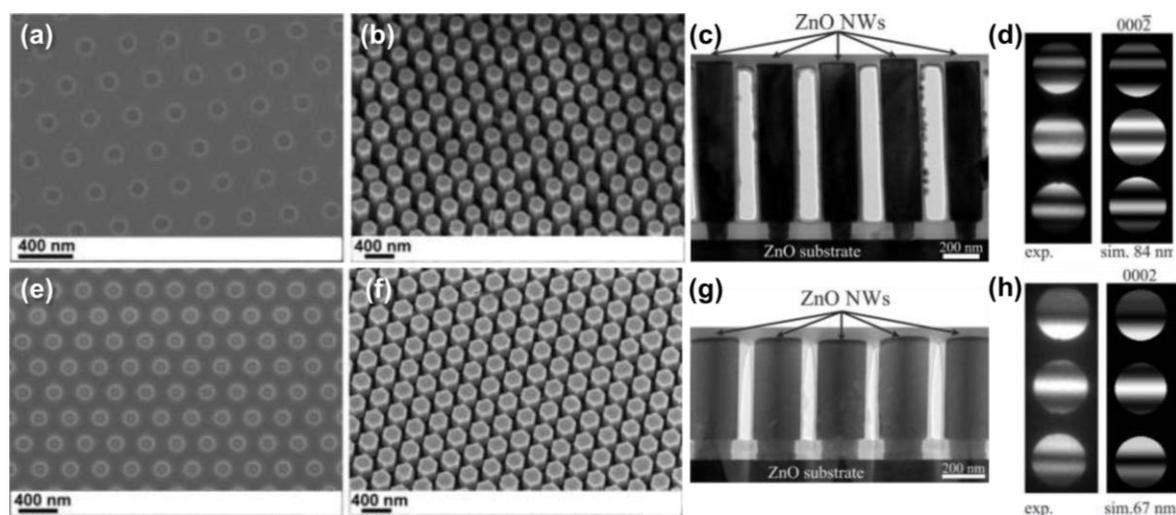
Des résultats récents ont toutefois mis en évidence la possibilité de contrôler la polarité des nanofils de ZnO. Un certain nombre d'articles publiés au cours des cinq dernières années ont ainsi présentés des nanofils de polarité O [112, 254, 256, 259, 261, 427]. Sallet *et al.* ont proposé en 2013 de sélectionner la polarité selon deux approches différentes pour la croissance, avec d'une part la synthèse par MOCVD assistée par un catalyseur d'or qui permet de former des nanofils de polarité O, tandis que l'approche spontanée, sans catalyseur, conduit à des nanofils de polarité Zn. Avec cette technique, la polarité ne dépend pas du substrat puisque les nanofils des deux types ont été formés à la fois sur un monocristal de ZnO et sur un substrat de saphir [256]. Des images TEM et les clichés CBED correspondants sont présentés Figure 1.22(d-g). Les croissances par dépôt en bain chimique réalisées par Guillemain *et al.* la même année ont ensuite montrées qu'une relation d'homoépitaxie existe entre les nanofils et les nanostructures formées sur les monocristaux de polarité O et de polarité Zn, respectivement [254]. Des mesures CBED ont confirmé, dans les deux cas, l'existence d'un transfert de polarité du substrat vers les nanofils et nanostructures, démontrant la possibilité d'obtenir des nanofils de polarité O sans catalyseur.

En se basant sur ce phénomène de transfert de polarité, Consonni *et al.* ont par la suite proposé une approche permettant de former des nanofils de polarité O et de polarité Zn avec une excellente uniformité structurale, en utilisant des monocristaux de ZnO recouverts d'une résine dans laquelle un motif est créé par lithographie assistée par faisceau d'électrons [112]. Les substrats et nanofils de ZnO sont présentés Figure 1.23(a-d) pour la polarité O et (e-h) pour la polarité Zn. Des mesures de cathodoluminescence ont révélé une très bonne qualité cristalline pour les nanofils des deux polarités. La différence de vitesse de croissance axiale

et radiale des deux types de nanofils a été attribuée principalement à la différence de motif utilisé. Le mécanisme de transfert de polarité à partir du substrat par dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO a également été observé par Wu *et al.* sur des substrats de GaN de polarité Ga et N, respectivement [261]. Pour finir, des analyses statistiques effectuées par Guillemain *et al.* de la polarité des nanoparticules formant les couches d'amorce de ZnO hautement texturées obtenues par trempage, ainsi que des nanofils formés sur ces couches d'amorce, ont révélé que le transfert de polarité a également lieu des nanoparticules vers les nanofils [375].

Ces études récentes montrent ainsi qu'il n'y a pas de limites fondamentales concernant la formation de nanofils de ZnO de polarité O. Le dépôt en bain chimique offre notamment la possibilité de contrôler la polarité des nanofils par un procédé simple, et est en ce sens remarquable par rapport aux techniques de PVD et de CVD sans catalyseur. La possibilité de contrôler finement les propriétés structurales des nanofils des deux polarités par croissance localisée est cruciale pour envisager des études approfondies concernant l'effet de la polarité sur la nucléation et la croissance des nanofils obtenus en bain chimique, ainsi que sur leurs propriétés physiques qui restent des questions ouvertes à ce jour.

Une étude réalisée dans le cadre de cette thèse, se focalisant sur la vitesse de croissance et les propriétés électriques et optiques des nanofils de ZnO déposés en bain chimique sera présentée au Chapitre 2.



**Figure 1.23** (a), (e) Images MEB en vue de dessus d'un monocristal de ZnO de polarité O, et de polarité Zn, respectivement, tous deux préparés par lithographie assistée par faisceau d'électrons. (b), (f) Images MEB en vue inclinée du réseau de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique sur le monocristal de ZnO de polarité O, et de polarité Zn, respectivement. (c), (g) Images TEM des nanofils de ZnO formés sur le monocristal de ZnO de polarité O, et de polarité Zn, respectivement. (d), (h) Clichés CBED expérimentaux et simulés pour les nanofils formés sur les monocristaux de polarité O et de polarité Zn, respectivement, démontrant la polarité O et la polarité Zn des nanofils, respectivement. D'après Consonni *et al.* [112].

## 1.3 Hétérostructures à nanofils de ZnO pour l'opto-électronique

Les réseaux de nanofils verticaux formés sur un substrat adapté peuvent être utilisés comme brique élémentaire pour de nombreux dispositifs opto-électroniques et photovoltaïques. Une approche très prometteuse consiste à déposer une fine couche d'un semiconducteur de type  $p$  sur les nanofils, de façon à former des hétérostructures  $p-n$  de type cœur-coquille radiales. Suivant les caractéristiques de la coquille de type  $p$ , ces dispositifs peuvent, par exemple, être utilisés grâce à l'effet photovoltaïque comme cellules solaires ou comme photo-détecteur UV.

Nous rappellerons d'abord dans cette partie le principe de fonctionnement d'une jonction  $p-n$  et de l'effet photovoltaïque, puis nous présenterons les différents éléments composant les architectures radiales à nanofils de ZnO. Un état de l'art sur l'application de ce type d'architectures aux photo-détecteurs UV autoalimentés et aux cellules solaires à absorbeur extrêmement mince sera enfin présenté.

### 1.3.1 Architectures radiales à nanofils de ZnO

#### 1.3.1.1 Principe de la jonction $p-n$

##### Homojonction

La jonction  $p-n$  correspond à l'interface formée par un semiconducteur dopé  $n$  et un semiconducteur dopé  $p$ . On parle d'homojonction dans le cas où un seul et même semiconducteur avec les deux types de dopage est utilisé. L'excès d'électrons dans la bande de conduction du côté de type  $n$  et l'excès de trous dans la bande de valence du côté de type  $p$  est responsable d'une différence de potentiel chimique qui conduit à un transfert d'électrons du côté  $n$  vers le côté  $p$  et de trous du côté  $p$  vers le côté  $n$ . Un champ électrique interne est alors généré entre les donneurs ionisés chargés positivement du côté  $n$  et les accepteurs chargés négativement du côté  $p$ . Cette zone de charge d'espace est responsable d'une asymétrie de la caractéristique courant-tension dans la jonction, qui est décrite par l'équation de Shockley [428] :

$$J_d = J_0 \left( e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (1.18)$$

avec  $J_d$  la densité de courant traversant la diode sous obscurité [ $\text{A.cm}^{-2}$ ],  $V$  la tension appliquée à la diode [V],  $J_0$  la densité de courant de saturation [ $\text{A.cm}^{-2}$ ],  $q$  la charge élémentaire ( $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),  $n$  le facteur d'idéalité,  $T$  la température [K], et  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

La densité de courant de saturation est un paramètre lié à la densité de courant de recombinaisons [429], tandis que le facteur d'idéalité est un nombre qui dépend du

mécanisme de transport opérant à travers la jonction et qui permet d'estimer l'écart entre la diode mesurée et la diode idéale pour laquelle  $n = 1$  [430]. Un facteur d'idéalité de 1 correspond à un courant limité par des recombinaisons de porteurs de charge minoritaires en dehors de la zone de charge d'espace selon des mécanismes de recombinaisons incluant i) des transitions directes de l'électron de la bande de conduction à la bande de valence ou bien ii) des transitions indirectes assistées par des niveaux de défauts dans la bande d'énergie interdite, aussi appelé recombinaisons de type Shockley-Read-Hall (SRH) [431]. Un facteur d'idéalité, entre 1 et 2, indique typiquement que ce type de recombinaisons a également lieu à l'intérieur de la zone de charge d'espace. Un facteur d'idéalité supérieur à 2 indique que d'autres phénomènes et processus de recombinaisons ont lieu, liés par exemple à la présence de courts-circuits dans le dispositif, ou à des inhomogénéités dans la distribution des centres de recombinaisons [432, 433].

Bien souvent, des effets résistifs parasites affectant les performances des diodes  $p-n$  doivent être pris en compte dans l'équation décrivant la caractéristique courant-tension. On distingue la résistance série, qui est liée à la résistivité électrique des semiconducteurs et aux différentes résistances de contacts, de la résistance parallèle, qui est liée à la présence de chemins de conduction électriques alternatifs (courts-circuits) au sein de la diode, typiquement en raison de défauts introduits lors de la fabrication. L'équation (1.18) devient alors :

$$J_d = J_0 \left( e^{\frac{q(V-JR_S)}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{V - JR_S}{R_{Sh}} \quad (1.19)$$

avec  $R_S$  la résistance série ( $\Omega \cdot cm^2$ ), et  $R_{Sh}$  la résistance parallèle ( $\Omega \cdot cm^2$ ).

### L'effet photovoltaïque

Lorsque qu'une diode  $p-n$  est éclairée par un photon incident dont l'énergie est supérieure à la bande d'énergie interdite du semiconducteur considéré, un électron de la bande de valence est excité vers la bande de conduction, ce qui génère une paire électron-trou. Cette paire est liée par des interactions coulombiennes et forme une quasi particule qu'on appelle exciton. Suivant la zone où l'absorption a lieu, ainsi que le type et la qualité du semiconducteur, la paire électron-trou peut soit se recombiner, et est alors perdue, ou bien, peut diffuser jusqu'à la jonction  $p-n$  sous forme d'exciton ou de porteurs libres indépendants. Dans ce dernier cas, la différence de potentiel chimique au niveau de la jonction  $p-n$  provoque la séparation de l'électron vers le semiconducteur de type  $n$ , et du trou vers le semiconducteur de type  $p$ . Ces charges peuvent ensuite être collectées à l'aide de contacts en face avant et en face arrière, ce qui donne lieu à la formation d'un courant photo-généré ( $J_{ph}$ ) lorsque ces contacts sont reliés électriquement. La densité de courant traversant la diode sous illumination ( $J_{ill}$ ) est finalement donnée par :

$$J_{ill} = J_d - J_{ph} \quad (1.20)$$

avec  $J_d$  la densité de courant sous obscurité, décrite par l'équation (1.19).

Tous les photons incidents ne donnent pas nécessairement lieu à la collecte d'une charge en raison des pertes par réflexion, absorption et recombinaisons. On définit ainsi l'efficacité quantique externe (EQE) qui correspond au rapport du nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents pour une certaine longueur d'onde. Ce paramètre est crucial pour caractériser les performances des dispositifs photosensibles.

### Hétérojonction

Dans le cas où la jonction  $p$ - $n$  est formée par deux semiconducteurs différents, on parle d'hétérojonction. La position différente des bandes d'énergie des deux semiconducteurs est alors responsable d'une discontinuité des bandes de valence et des bandes de conduction à l'interface, ce qui impacte fortement les propriétés de transport. Afin de favoriser la séparation des porteurs de charge photo-générés, il est préférable d'avoir un alignement de type II dans lequel les énergies de bande de conduction et de bande de valence du semiconducteur de type  $n$  sont inférieures aux énergies correspondantes du semiconducteur de type  $p$ . Le ZnO est un cas typique de semiconducteur qui nécessite le recours aux hétérojonctions en raison de l'absence de dopage  $p$  stable et reproductible.

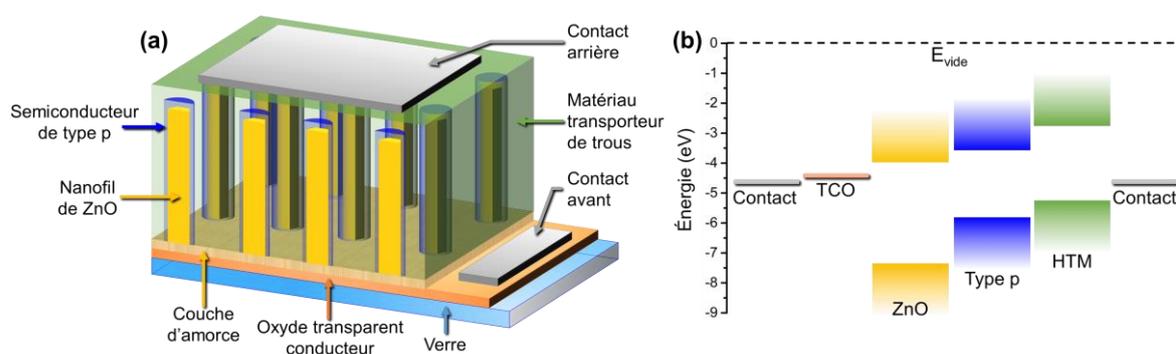
#### 1.3.1.2 Présentation de la structure

Les architectures radiales de type cœur-coquille à nanofils de ZnO appliquées aux dispositifs photosensibles sont basées sur la formation d'hétérostructures  $p$ - $n$  dans lesquelles les nanofils de ZnO jouent le rôle de semiconducteur de type  $n$  et sont entourées de manière conforme par une coquille semiconductrice de type  $p$  à bande d'énergie interdite directe, selon un alignement de bandes de type II.

Un schéma illustrant la structure complète d'un dispositif basé sur ces architectures est présenté Figure 1.24a. Le réseau de nanofils de ZnO est formé sur un substrat transparent qui peut être rigide comme le verre, ou bien flexible comme le PDMS ou le PET (poly(téréphtalate d'éthylène)), et recouvert d'un matériau transparent conducteur comme l'oxyde d'étain dopé indium ou fluor (ITO et FTO, respectivement). Cette couche est elle-même recouverte d'une couche d'amorce de ZnO typiquement utilisée pour la croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Les nanofils sont ensuite conformément recouverts de la coquille composée d'un semiconducteur de type  $p$ . Les propriétés de ce dernier, en particulier la largeur de la bande d'énergie interdite, sont sélectionnées en fonction de l'application visée. Dans le cas d'une cellule solaire, on visera une énergie adaptée au spectre solaire, entre 1,1 eV et 2 eV (voir section 1.3.3), tandis que, pour d'autres applications comme les photo-détecteurs UV, on utilisera un semiconducteur avec une largeur de bande interdite plus grande ( $>3$  eV, voir section 1.3.2).

Pour ces deux types d'applications, les photons incidents passent à travers les différentes couches du substrat et sont typiquement absorbés dans la coquille ainsi que dans les nanofils de ZnO, suivant leur énergie. Les paires électrons-trous ainsi créées sont séparées à l'interface et les électrons sont extraits par les nanofils qui jouent le rôle de matériau transporteur d'électron. Afin d'extraire les trous, la couche nanostructurée est en général recouverte d'un

matériau transporteur de trous qui remplit et planarise la structure. On utilise pour cela un semiconducteur organique de type *p* à large bande interdite comme CuSCN [113, 434], spiro-MeOTAD ( $C_{81}H_{68}N_4O_8$ ) [435], P3HT (poly(3-hexylthiophène)) [436] ou encore des électrolytes liquides [437]. Enfin un contact métallique, typiquement en argent ou en or, est déposé sur le matériau transporteur de trou (contact arrière) et sur le matériau transparent conducteur (contact avant), afin de permettre la collecte finale des charges.



**Figure 1.24** (a) Représentation schématique d'un dispositif basé sur des hétérostructures radiales de type cœur-coquille à nanofils de ZnO. (b) Diagramme de bandes correspondant, mettant en évidence les hétérojonctions successives de type II.

Afin de favoriser le transfert des porteurs de charge photo-générés aux différentes interfaces, il est indispensable de choisir les différents semiconducteurs de façon à ce qu'ils forment des hétérojonctions de type II. Le diagramme de bandes illustrant l'alignement recherché pour ce type de dispositifs est montré Figure 1.24b.

Ce type d'architecture bénéficie ainsi de toute la gamme d'avantages permis par l'utilisation de réseaux de nanofils, décrite en section 1.2.1. Toutefois, la grande surface développée des nanofils de ZnO est paradoxalement aussi un élément limitant les performances des dispositifs en ce sens qu'elle exacerbe les effets de surface, avec notamment une forte densité d'états à l'interface favorisant les recombinaisons, et des effets de courbure de bandes impactant fortement les propriétés de transport [438]. Différentes stratégies pour la modulation des propriétés de surface sont envisagées [87]. Une approche prometteuse consiste à passiver la surface en recouvrant les nanofils d'une très fine couche de  $TiO_2$  ou d' $Al_2O_3$ , ce qui permet de diminuer significativement le taux de recombinaisons à la surface [120, 439–441]. La technique d'ALD se révèle extrêmement bien appropriée pour contrôler finement l'épaisseur de ce type d'enrobage sur des couches nanostructurées complexes [87].

Selon l'application visée, et les possibilités offertes par les méthodes d'élaboration employées, des variantes de l'architecture présentée Figure 1.24a sont utilisées. Notamment, le dépôt d'une coquille absorbante conforme peut s'avérer difficile, auquel cas, des hétérostructures qui se rapprochent plutôt de l'architecture axiale ont été fabriquées [442], ou bien on remplit totalement le réseaux de nanofils avec le semiconducteur de type *p* [443]. On peut chercher en outre à se passer du matériaux transporteur de trou en déposant le contacté métallique directement sur la coquille de façon relativement conforme afin

d'améliorer l'efficacité d'extraction des charges qui sont alors continuellement générées très près du contact [444].

### 1.3.2 Photo-détecteurs UV à nanofils de ZnO

Une des applications phare des nanofils de ZnO concerne les photo-détecteurs UV. Ces dispositifs sont en principe susceptibles de bénéficier des avantages offerts par les architectures radiales présentés ci-dessus. Un état de l'art sur l'utilisation des nanofils de ZnO pour cette application est dressé dans cette partie. Pour une présentation plus détaillée autour des enjeux et avancées effectués dans le domaine de la photo-détection UV, nous invitons le lecteur à consulter les nombreuses revues récentes parues sur le sujet [61, 445-452].

#### 1.3.2.1 Contexte applicatif

Les radiations UV occupent la gamme de longueurs d'onde entre 100 nm et 400 nm et sont impliquées dans de nombreux mécanismes chimiques et biochimiques indispensables qui sont à la fois bénéfiques et potentiellement dangereux pour les espèces vivantes [445]. La détection de la lumière UV présente ainsi un intérêt pour un vaste champ d'applications civiles et militaires, allant de la détection de flammes, aux analyses chimiques, biologiques, et pharmaceutiques, jusqu'à la communication spatiale [445].

Le bon fonctionnement d'un photo-détecteur est caractérisé par ses performances en matière de haute sensibilité, de rapport signal sur bruit élevé, avec une bonne sélectivité spectrale, un temps de réponse rapide et une bonne stabilité [450]. Ces nécessités peuvent être résumées à travers la formule mnémotechnique des « 5S » pour « *high sensivity, high signal-to-noise ratio, high spectral selectivity, high speed* », et « *high stability* » [452].

L'importance donnée à chacun de ces paramètres varie en fonction de l'application visée et d'autres critères comme l'autonomie, la légèreté, et la compacité peuvent se révéler déterminants. Différentes approches utilisent des semiconducteurs pour la photo-détection UV, incluant les photoconducteurs, les photodiodes à barrière Schottky, les photodiodes de type métal-semiconducteur métal, métal-isolant-métal, ou encore les photodiodes *p-n* [445].

Les paramètres principaux utilisés pour caractériser ce type de photo-détecteurs sont regroupés dans le tableau suivant :

Paramètre	Symbole [unité]
Réponse spectrale	$R$ [ $A.W^{-1}$ ]
Temps de réponse (montant et descendant)	$t_m, t_d$ [s]
Densité de courant sous obscurité	$J_d$ [ $A.cm^{-2}$ ]
Efficacité quantique	$\eta$
Gain	$g$
Puissance équivalente de bruit	NEP [ $W.Hz^{-1/2}$ ]
Détection spécifique	$D^*$ [ $cm.Hz^{1/2}.W^{-1}$ ]
Sélectivité UV-Vis	-

**Table 1.1** Paramètres qualifiant les performances des photo-détecteurs UV [445, 449, 451].

La réponse spectrale ( $R$ ) représente la capacité du photo-détecteur à convertir un signal lumineux en courant électrique. Cela correspond au courant photo-généré par unité de puissance optique incidente. On la calcule selon la formule :

$$R = \frac{J_{ill} - J_d}{P_i} = \frac{J_{ph}}{P_i} \quad (1.21)$$

avec  $P_i$  la densité surfacique de puissance optique [ $W.m^{-2}$ ].

La réponse spectrale est également liée à l'efficacité quantique par la formule :

$$R = \frac{\lambda \times \eta}{hc} qg \quad (1.22)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation incidente,  $c$  la vitesse de la lumière ( $299\,792\,458\,m.s^{-1}$ ),  $h$  la constante de Plank ( $6,626 \times 10^{-34}\,J.s$ ),  $q$  la charge élémentaire ( $1,602 \times 10^{-19}\,C$ ),  $\eta$  l'efficacité quantique et  $g$  le gain. Dans le cas présent, l'efficacité quantique correspond au nombre de paires électrons-trous générées par photon incident et le gain correspond au nombre de charges détectées par paires électrons-trous photo-générées [449].

Avec la réponse spectrale, le temps de réponse est un des paramètres décisifs pour les possibilités d'applications d'un photo-détecteur. Afin de pouvoir comparer différents détecteurs les uns avec les autres, le temps de réponse en montée ( $t_m$ ) ou en descente ( $t_d$ ) est défini par le temps requis pour que le photo-courant augmente de 10 % à 90 % ou diminue de 90 % à 10 % de sa valeur maximale, respectivement.

La capacité d'un photo-détecteur à détecter des signaux faibles en intensité est limitée par différents phénomènes de bruit (bruit quantique, bruit thermique, bruit de scintillation) [453]. La puissance optique minimale pouvant être mesurée dépend ainsi de l'intensité du bruit dans le photo-détecteur. On introduit pour caractériser cette limite, la puissance équivalente de bruit (NEP pour *noise equivalent power*), qui correspond à la puissance optique incidente requise pour obtenir un ratio signal sur bruit de 1 avec une bande passante de 1 Hz. Comme le NEP est en général proportionnel à la racine carré de l'aire illuminée, et à la bande passante [445], on utilise en pratique la détectivité spécifique  $D^*$  pour caractériser la capacité d'un photo-détecteur à distinguer les signaux du bruit environnant, selon la formule :

$$D^* = \frac{\sqrt{A_{opt}\Delta f}}{NEP} \quad (1.23)$$

avec  $A_{opt}$  l'aire de surface illuminée [ $cm^2$ ], et  $\Delta f$  la bande passante [Hz].

La détectivité spécifique est ainsi indépendante de l'aire illuminée et de la bande passante, ce qui permet de l'utiliser pour comparer différents photo-détecteurs.

Le courant d'obscurité est un courant résiduel traversant le photo-détecteur en l'absence d'illumination, correspondant à une génération aléatoire d'électrons et de trous dans la zone de charge d'espace du dispositif, liée à des excitations thermiques. C'est également un bon

indicateur des performances du photo-détecteur en ce qui concerne le bruit, et doit être aussi faible que possible.

La détectivité spécifique d'un photo-détecteur est limitée par les différentes sources de bruits. En général, le bruit formé par le courant d'obscurité est la contribution dominante dans ce type de photo-détecteurs [453] et dans ce cas la détectivité peut se calculer par la formule :

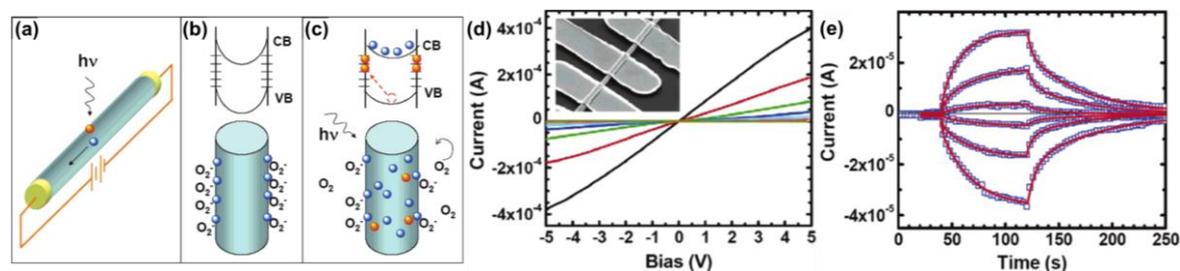
$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (1.24)$$

Enfin, la sélectivité UV-Vis correspond au rapport entre la réponse spectrale maximale obtenue dans le domaine UV et la réponse spectrale dans le domaine visible, typiquement à 550 nm.

Différentes approches ont été considérées pour l'intégration des nanofils de ZnO. L'approche initiale, dite conventionnelle, et une approche développée plus récemment qui intègre des architectures radiales.

### 1.3.2.2 Le photo-détecteur UV conventionnel

Cette approche, proposée par Soci *et al*, se base sur les mécanismes d'adsorption et de désorption de l'oxygène à la surface d'un nanofil de ZnO sur lequel ont été déposés des contacts métalliques [114]. Le mécanisme de conduction est illustré Figure 1.25(a-c).



**Figure 1.25** Représentation schématique (a) du phénomène de photoconduction dans le photo-détecteur sous illumination UV, avec la collecte des charges par l'application d'une tension aux bornes du nanofil ; (b) de l'état du nanofil et du diagramme de bande d'énergie sous obscurité, avec les phénomènes d'adsorption d'oxygène ; et (c) de l'état du nanofil et du diagramme de bande d'énergie sous illumination, avec les phénomènes de désorption d'oxygène. (d) Caractéristique IV d'un photo-détecteur à nanofil de ZnO unique pour différentes illuminations UV allant de  $4 \times 10^{-2} \text{ W.cm}^{-2}$  (courbe noire) à  $6,3 \times 10^{-6} \text{ W.cm}^{-2}$  (courbe jaune) à 390 nm ; et sous obscurité (courbe marron). Une image MEB du dispositif est montrée en insert, l'espacement entre deux électrodes consécutives est de 2  $\mu\text{m}$ . (e) Mesures de courant résolu en temps pour différentes tensions d'application allant de 5 V à -5 V, de haut en bas. L'illumination commence à 40 s et son extinction à 120 s. D'après Soci *et al*. [114].

Sous obscurité, des molécules d'oxygène sont adsorbées à la surface du nanofil et piègent des électrons libres ( $\text{O}_{2(g)} + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$ ), formant ainsi une zone de déplétion à la surface du ZnO (Figure 1.25b). L'illumination du nanofil avec des photons dont l'énergie est plus grande

que la bande d'énergie interdite du ZnO (*i.e.* dans le domaine UV) provoque la génération de paires électrons-trous. Le gradient de potentiel créé par la zone de déplétion à la surface active la diffusion des trous vers la surface qui provoquent la désorption des molécules d'oxygène adsorbées ( $h^+ + O_2^- \rightarrow O_{2(g)}$ ) (Figure 1.25c). Les électrons non appariés restant peuvent alors être collectés en appliquant une tension aux bornes du nanofil, dont la conductivité est ainsi accrue (Figure 1.25d). La dynamique du courant mesurée dans le nanofil sous illumination pour différentes tensions d'application est présentée Figure 1.25e. L'augmentation du courant après illumination et sa diminution après extinction sont ajustées par une double exponentielle avec un temps moyen de montée et de descente de 23 et 33 s. Le mécanisme de photo-conductivité impliquant l'adsorption et la désorption des molécules d'oxygène reste toutefois efficace même sur des échelles de temps très court (1 ns) [114].

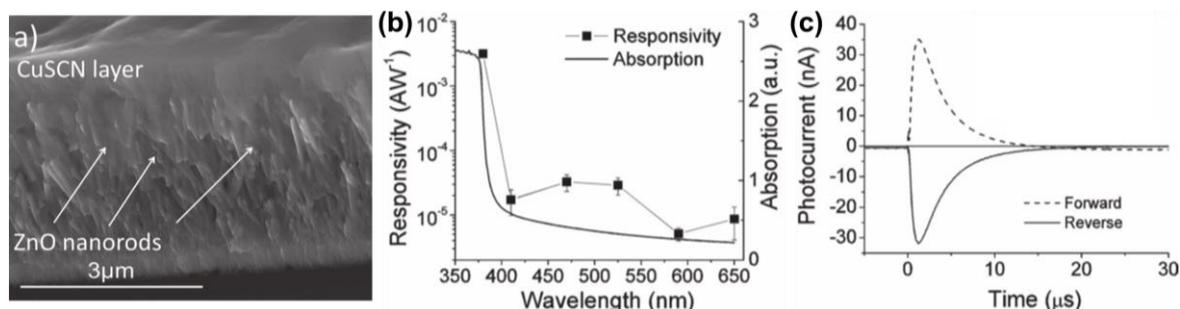
Avec ce type de photo-détecteurs [114, 454–456], des gains photo-conductifs élevés avec une forte sensibilité sont obtenus. Cela requiert toutefois des tensions d'opération importantes, jusqu'à 20 V, et donc un apport d'énergie externe significatif. En outre, la forte intensité des champs électriques impliqués est responsable de perturbations locales dans la zone de déplétion, conduisant à une augmentation des temps de montée et de descente [114].

### 1.3.2.3 Les photo-détecteurs UV autoalimentés

Avec la demande croissante de dispositifs autonomes et sans-fil pouvant être intégrés dans des systèmes multifonctionnels aux applications variées (voir Contexte général), de nombreux efforts ont été engagés pour le développement de photo-détecteurs capables d'opérer sans source d'énergie externe [57]. Une des stratégies les plus prometteuses consiste à utiliser la différence de potentiel interne généré par une hétérojonction *p-n* afin de favoriser la séparation et la collecte des porteurs de charge photo-générés par l'absorption de lumière UV à tension d'opération nulle [446]. Ce type de photo-détecteurs fonctionnent ainsi grâce à l'effet photovoltaïque et sont dits autoalimentés. D'autres stratégies similaires envisagées incluent l'utilisation de jonctions Schottky [446, 457, 458] ou des cellules photoélectrochimiques [459, 460]. En plus des avantages apportés par l'autonomie de fonctionnement, ces dispositifs présentent des gains importants au niveau du temps de réponse [447]. Ils présentent également un faible courant d'obscurité, ne dépendent pas de l'oxygène et sont susceptibles d'être utilisés comme source de très faible puissance au sein de dispositifs multifonctionnels nanométriques [447].

Une grande variété d'hétérojonctions *p-n* ont ainsi été formées en combinant le ZnO avec des semiconducteurs de type *p* à large bande d'énergie interdite. La photo-détection UV par ce type d'approche a d'abord été démontré en configuration couche mince avec des semiconducteurs de type *p* tels que SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [461], Si [462], NiO [463], SiC [464], et GaN [465]. Leurs performances sont toutefois relativement faibles en ce qui concerne la sélectivité UV-Vis et la réponse spectrale à tension d'opération nulle.

Bie *et al.* ont ensuite proposé une première hétérojonction entre une couche mince de GaN et un nanofil de ZnO unique, avec d'excellents temps de réponse de 20  $\mu\text{s}$  et 219  $\mu\text{s}$  en montée et descente, respectivement, ce qui est bien plus faible que les dispositifs conventionnels. Un courant photo-généré de 2  $\mu\text{A}$  à tension d'opération nulle pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm et une illumination de  $100 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  est mesuré [142]. Un article qui fait maintenant figure de référence a par la suite été publié par Hatch *et al.* dans lequel un réseau de nanofils de ZnO déposé sur verre/FTO est complètement rempli de CuSCN, un semiconducteur organique de type *p* avec une bande d'énergie interdite de l'ordre de 3,6 eV, et qui forme une hétérojonction de type II avec ZnO [124]. Une image MEB correspondante est présentée Figure 1.26a.



**Figure 1.26** (a) Image MEB en coupe transverse des nanofils de ZnO recouverts de CuSCN. (b) Réponse spectrale et spectre d'absorption du dispositif pour une illumination UV de  $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (c) Mesures de courant résolu en temps pour une illumination UV à 355 nm et une tension d'application de  $\pm 0.1 \text{ mV}$ . D'après Hatch *et al.* [124].

Les performances de ce dispositif sont excellentes avec une réponse spectrale de  $7,5 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  à tension d'opération nulle et pour une longueur d'onde de 380 nm. Une très bonne sélectivité UV-Vis de 100 est aussi rapportée (Figure 1.26b). D'excellents temps de réponse de 500 ns et 6,7  $\mu\text{s}$  en montée et descente, respectivement (Figure 1.26c), ont été mesurés pour une excitation de 380 nm. La réponse spectrale peut être augmentée jusqu'à  $9,5 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$  en utilisant une tension d'opération de -5 V. Par l'optimisation du recuit du CuSCN, Garnier *et al.* ont amélioré la réponse spectrale de ce type d'hétérostructures jusqu'à  $20 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  à tension d'opération nulle, avec une bonne stabilité dans le temps [466].

S'inspirant de ces résultats, de nombreuses hétérostructures utilisant les nanofils de ZnO ont été intégrées au sein de photo-détecteurs UV autoalimentés, avec des semiconducteurs inorganiques de type *p* tels que NiO ( $R_{372 \text{ nm}}=0,493 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ ,  $t_m=1,38 \mu\text{s}$  et  $t_d=10 \mu\text{s}$ ) [141],  $\text{Cu}_2\text{O}$  [467-469], ou des perovskites de type  $\text{MAPbI}_3$  ( $R_{325 \text{ nm}}=26,7 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ ,  $t_m=53 \mu\text{s}$  et  $t_d=163 \mu\text{s}$ ) [469]. La génération d'un champ électrique interne peut également être réalisée à l'aide d'hétérojonctions *n-n*. Zhao *et al.* ont ainsi fabriqués un photo-détecteur UV autoalimenté composé d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  démontrant une excellente sélectivité UV-Vis de 690, une très bonne réponse spectrale de  $9,7 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  à tension d'opération nulle pour une longueur d'onde de 251 nm. Des temps de réponse prometteurs de 100  $\mu\text{s}$  et 900  $\mu\text{s}$  en montée et en descente, respectivement, sont rapportés pour une excitation de 251 nm [470]. Enfin, les avantages offerts par les semiconducteurs organiques, du point de vue de la flexibilité, et des méthodes d'élaboration, simple et à coût

réduit, ont en parallèle poussé les efforts entrepris pour les combiner avec les nanofils de ZnO. On trouve notamment des dispositifs intégrant le polyaniline (PANI) [471], le spiro-MeOTAD [472], ou le P3HT [473]. Les principaux résultats concernant ce type de dispositifs sont regroupés dans le Tableau 1.2.

Type p   configuration	Longueur d'onde de détection [nm]	Réponse spectrale à 0 V [mA.W <sup>-1</sup> ]	Temps de réponse (montée/descente)	Sélectivité UV-Vis	Année
GaN   b	366	-	20 $\mu$ s / 219 $\mu$ s	-	2011 [142]
GaN   a	358	0,68	-	-	2014 [474]
CuSCN   d	380	7,5	500 ns / 6,7 $\mu$ s	100	2013 [124]
CuSCN   d	370	20	-	100	2015 [475]
Spiro-MeOTAD   d	390	17	200 $\mu$ s / 950 $\mu$ s	300	2014 [472]
MAPbI <sub>3</sub> Perovkïte   d	325	26,7	53 $\mu$ s / 63 $\mu$ s	-	2015 [469]
P3HT   d	365	1,25 x 10 <sup>-3</sup>	90 ms / 98 ms	-	2017 [473]
NiO   f	372	0,493	1,38 $\mu$ s / -	-	2013 [476]
NiO   c	355	0,44	0,23 s / 0,21 s	-	2015 [477]
NiO   a	365	0,02	41 $\mu$ s / 71 $\mu$ s	-	2017 [476]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiO   f	380	1,4	< 40 ms	-	2017 [441]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   e	251	9,7	100 $\mu$ s / 900 $\mu$ s	6,9 x 10 <sup>2</sup>	2017 [470]
Cu <sub>2</sub> O   c	365	15	1,4 s / 0,15 s (@ 3 V)	-	2015 [441]
Cu <sub>2</sub> O   d	400	~60	75 ms / 70 ms	-	2017 [478]

**Tableau 1.2** Comparaison des caractéristiques des photo-détecteurs UV autoalimentés basés sur des hétérojonctions utilisant les nanofils de ZnO comme semiconducteur de type *n*. Les configurations possibles pour l'hétérostructure entre le ZnO et le semiconducteur complémentaire sont respectivement : **a** couche mince / couche mince ; **b** nanofil unique sur une couche mince ; **c** réseaux de nanofils sur une couche mince ; **d** réseaux de nanofils complètement remplis ; **e** hétérostructure cœur-coquille à nanofil unique ; **f** hétérostructures cœurs-coquilles pour un réseau de nanofils.

Tous ces résultats se révèlent prometteur quant à l'utilisation des hétérostructures *p-n* à nanofils de ZnO pour la fabrication de photo-détecteurs UV rapides, avec des réponses significatives à tension d'opération nulle. Des progrès sont cependant nécessaires à la fois en ce qui concerne les performances, mais aussi au niveau des procédés et des matériaux utilisés afin de réduire les coûts de production et d'assurer une bonne stabilité des dispositifs [449]. Dans cette optique il apparaît indispensable d'explorer de nouvelles hétérostructures et procédés de fabrication.

Des hétérostructures originales combinant les nanofils de ZnO avec un semiconducteur de type *p*, le CuCrO<sub>2</sub>, ont ainsi été développées dans le cadre de cette thèse. La description des propriétés du CuCrO<sub>2</sub>, les caractérisations des hétérostructures cœurs-coquilles ainsi que les performances des dispositifs seront présentés au Chapitre 4.

### 1.3.3 Cellules solaires à absorbeur extrêmement mince

#### 1.3.3.1 Contexte applicatif

Les performances d'une cellule solaire sont évaluées en mesurant la caractéristique courant-tension sous une illumination de type AM 1,5G (*air mass 1.5 global*, 100 mW.cm<sup>-2</sup>) avec un simulateur solaire.

La capacité d'une cellule solaire à convertir la puissance lumineuse incidente ( $P_i$ ) en puissance électrique est caractérisée par son rendement de conversion ( $\eta$ ) définie par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule ( $P_{max}$ ) et  $P_i$ .  $P_{max}$  est obtenue pour un point de fonctionnement optimal de la cellule correspondant à une certaine valeur du courant  $J_p$  et de la tension aux bornes de la cellule  $V_p$ . On définit également la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) correspondant au courant délivré par la cellule pour une surface donnée lorsque la tension est nulle, et la tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  correspondant à la tension aux bornes de la cellule pour un courant photo-généré nul. Dans le cas d'une cellule idéale, on aura  $J_p = J_{sc}$  et  $V_p = V_{oc}$ . Ce n'est cependant en général pas le cas en raison des divers types de pertes (résistives, ...). On définit ainsi le facteur de forme ( $FF$ ) qui mesure l'écart par rapport au cas idéal, et dépend notamment du facteur d'idéalité de la diode :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (1.25)$$

Le rendement de conversion s'écrit alors :

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_i} \quad (1.26)$$

Comme nous l'avons vu dans la partie Contexte général, le secteur du photovoltaïque fait face à de nombreux challenges pour développer des technologies qui soient performantes avec une utilisation de matériaux réduite et des procédés de fabrication à la fois bas coût et extensibles en surface. Les architectures radiales à nanofils de ZnO ont naturellement été considérées pour répondre à ces objectifs en raison des avantages qu'elles offrent au niveau de la gestion de la lumière, de la gestion des porteurs de charges ainsi que des coûts de fabrication réduits. Les nanofils de ZnO ont ainsi été intégrés au sein de cellules à colorant et de cellules à absorbeur extrêmement mince dans le cadre de la troisième génération de cellules solaires.

S'inspirant de la photosynthèse, O'Regan et Grätzel ont proposé en 1991 pour la première fois une cellule à colorant basée sur une photoanode composée de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avec un rendement de conversion allant de 7,1 % à 7,9 % [479]. Dans ces cellules, un semiconducteur à large bande d'énergie interdite, tel que TiO<sub>2</sub> ou ZnO, formant une couche poreuse constituée de nanoparticules déposée sur une couche d'oxyde transparent conducteur est recouvert par une monocouche de pigments photosensible adsorbé à la surface [480]. Le colorant, en général un composé complexe à base de ruthénium, est excité par l'absorption des photons incidents, ce qui conduit à l'injection d'un électron dans la

bande de conduction de l'oxyde. L'état original du colorant est ensuite restauré par la réception d'un électron de la part du conducteur de trou, typiquement composé d'un électrolyte liquide tel que le couple redox Iodure/Triiodure ( $I_3^-/I^-$ ) [481]. Depuis 1991, le rendement de conversion des cellules à colorant utilisant le  $TiO_2$  mésoporeux a atteint quasiment 13 % [482]. Parmi les autres oxydes envisagés [86], le ZnO est apparu très prometteur en raison de sa haute mobilité électronique et de la grande variété de nanostructures accessibles [86, 119, 483]. Le meilleur rendement a atteint 7,5 % avec des nanoparticules de ZnO [484], ce qui reste significativement plus faible que pour le  $TiO_2$ , probablement en raison de problèmes de stabilité chimique du ZnO avec le colorant, qui détériore l'injection des électrons [483].

En dépit des avantages de ces cellules, en matière de transparence, avec des temps de récupération d'énergie courts, et des faibles coûts de fabrication [119], cette technologie ne représente qu'une très petite part du marché du solaire photovoltaïque [485], principalement en raison de l'utilisation de l'électrolyte liquide qui dégrade progressivement les performances en raison de leur volatilité [486].

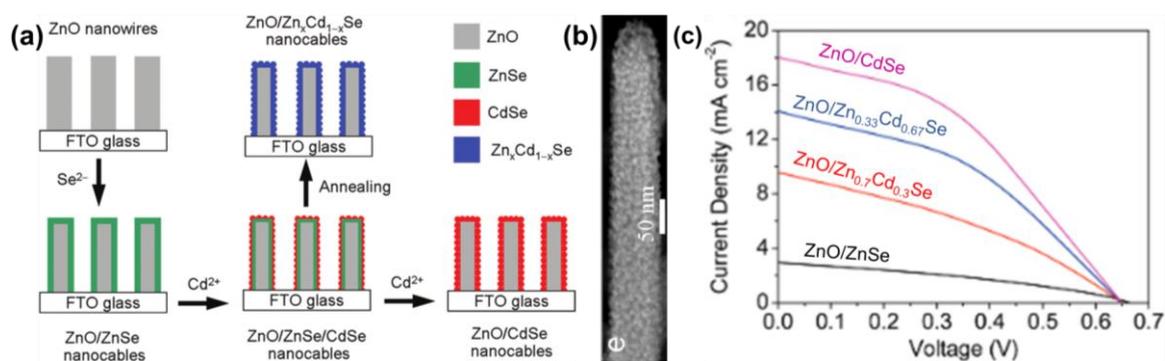
Par conséquent, d'importants efforts ont été engagés pour remplacer l'électrolyte par un conducteur de trous à l'état solide [487]. C'est dans ce cadre que les cellules à absorbeur extrêmement mince, initialement proposés par Könenkamp *et al.* en 1996 [488], ont été développées. Il s'agit ici d'introduire une fine couche (<50 nm) d'un semiconducteur avec une faible bande d'énergie interdite, entre 1,1 eV et 2 eV, jouant le rôle d'absorbeur, entre deux semiconducteurs à large bande d'énergie interdite (>3 eV) de type *n* et de type *p* qui jouent le rôle de matériaux transporteur d'électrons et de trous, respectivement [487]. Le  $TiO_2$ -mésoporeux ou les nanofils de ZnO sont typiquement utilisés pour le transport des électrons. Dans le cas des nanofils, cela revient à former des architectures radiales cœurs-coquilles telles que représentées Figure 1.24a, dans lesquelles la coquille joue le rôle de couche absorbante.

### 1.3.3.2 Les coquilles absorbantes

Différents semiconducteurs de type *p* ont été considérés pour la coquille absorbante. Le choix de ces derniers est d'abord effectué en fonction de critères indispensables tels que : une bande d'énergie directe, un fort coefficient d'absorption dans le visible, et un alignement de bandes approprié avec le ZnO et le conducteur de trous (*i.e.* hétérojonctions de type II).

La première cellule à absorbeur extrêmement mince à base de nanofils de ZnO a ainsi été présentée par Lévy-Clément *et al.* en 2005 avec une coquille de CdSe et CuSCN comme transporteur de trous, pour un rendement prometteur de 2,3 % [113]. Des dispositifs similaires ont depuis été fabriqués avec CdTe [489], CdSe [490, 491], CdS [492] ou encore avec une double coquille CdS/CdTe [493]. Le meilleur rendement de conversion pour une cellule à absorbeur extrêmement mince à base de nanofils de ZnO est à ce jour de 4,74 % pour une coquille de CdSe [490]. La structure de la cellule, avec une image MEB de l'hétérostructure ainsi que la caractéristique courant-tension sous illumination correspondante sont présentées Figure 1.27.

Toutefois, la toxicité du cadmium et la tolérance offerte par les hétérostructures cœur-coquilles aux matériaux de moins bonne qualité ont poussé les recherches vers des absorbeurs alternatifs plus originaux. Un tableau regroupant les performances des cellules à absorbeur extrêmement mince à base de nanofils de ZnO et de diverses coquilles absorbantes est présenté Tableau 1.3. Des cellules à absorbeur extrêmement mince ont d'abord été intégrées avec des absorbeurs tel que TiO<sub>2</sub>/CuInS<sub>2</sub> (CIS) [494, 495], et In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CIS [496].



**Figure 1.27** (a) Représentation schématique du procédé de formation d'hétérostructures cœur-coquilles à nanofils de ZnO/CdSe et de ZnO/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se. (b) Image MEB d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/CdSe. (c) Courbes J-V sous illumination des cellules solaires correspondantes. D'après Xu *et al.* [361].

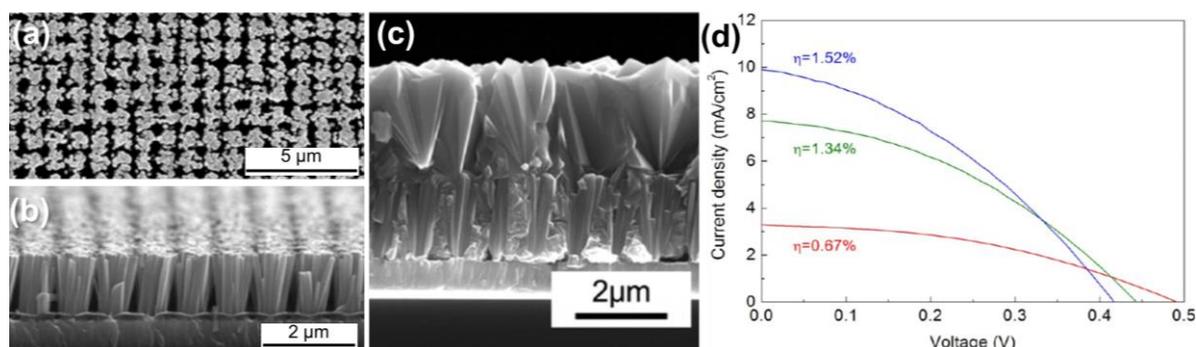
Absorbeur	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA.cm <sup>-2</sup> ]	η [%]	Année
CdTe [489]	200	0,03	0,17	2006
CdS [492]	155	7,23	3,53	2009
CdSe [490]	650	18,05	4,74	2011
CdS/CdTe [493]	485	15,9	4,2	2018
TiO <sub>2</sub> /CIS [495]	425	12	2,20	2008
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /CIS [496]	441	15,7	4,17	2010
CuS [497]	391	4,9	1,02	2013
Cu <sub>2</sub> O [443]	420	9,89	1,52	2015
CuSbS <sub>2</sub> [498]	491	5,87	1,61	2016
ZnS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [499]	440	5,57	1,32	2014
TiO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [120]	656	7,5	2,3	2017
SnS [442]	520	4,6	1,2	2017

**Tableau 1.3** Comparaison des caractéristiques des cellules solaires à absorbeur extrêmement mince intégrant des nanofils de ZnO.

Plus récemment, les efforts se sont dirigés vers le développement d'absorbeurs intégrant des oxydes métalliques et des métaux soufrés composés d'éléments abondants, en évitant le recours aux matériaux rares ou critiques comme le tellure, l'indium, et le gallium et pouvant être synthétisés par des méthodes d'élaboration bas coût, et à faible température, typiquement par dépôt chimique en phase vapeur et en solution [348, 500]. Des cellules à absorbeur extrêmement mince combinant les nanofils de ZnO à des absorbeurs tels que CuS [497], Cu<sub>2</sub>O [443, 501-503], CuSbS<sub>2</sub> [498], ZnS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [499], TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [120], et SnS [442]

dont les rendements de conversion varient entre 1 % et 2,3 % ont ainsi été démontrés (voir Tableau 1.3).

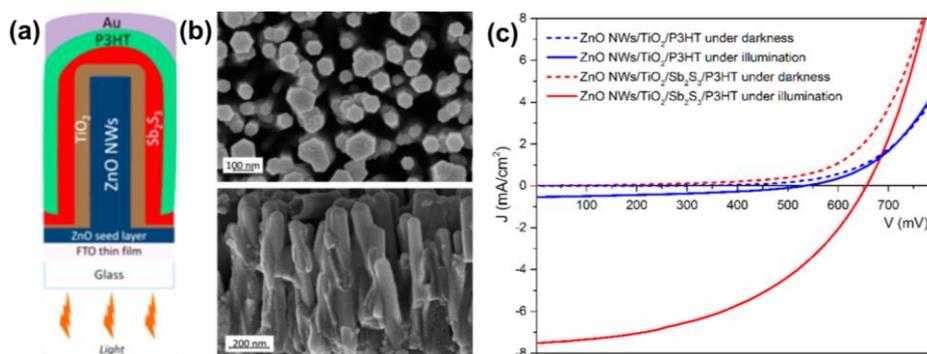
L'intérêt d'utiliser des architectures radiales pour des matériaux présentant une qualité cristalline relativement faible a par exemple été montré dans le cas du  $\text{Cu}_2\text{O}$  déposé par dépôt électrochimique. Cui *et al.* ont en effet observé une augmentation de rendement de conversion de 60 % par l'utilisation de nanofils de ZnO comparée à une configuration en couche mince [501]. L'avantage de contrôler précisément les propriétés des réseaux de nanofils par croissance localisée a ensuite été mis en évidence par Chen *et al.* avec une augmentation significative du rendement de conversion de 0,67 % à 1,52 % en passant d'hétérostructures ZnO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  à base de nanofils de ZnO par croissance spontanée à des hétérostructures ZnO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  à base de nanofils de ZnO par croissance localisée, respectivement [349]. Des images MEB des nanofils de ZnO localisés obtenus en combinant le dépôt en bain chimique avec la lithographie à interférences laser sont présentées Figure 1.28(a,b). On remarque sur ces images MEB que le contrôle des propriétés structurales du réseau de nanofils de ZnO n'est pas optimisé, avec la présence de multiples nanofils par trous. Les hétérostructures ZnO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  formés sur ce type de réseaux de nanofils sont présentées Figure 1.28c, et les caractéristiques courant-tension correspondantes sont présentées Figure 1.28d.



**Figure 1.28** (a, b) Images MEB en vue de dessus et en coupe transverse, respectivement, des nanofils de ZnO obtenus par croissance localisée pour un motif carré. (c) Image MEB en coupe transverse des hétérostructures ZnO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  à base de nanofils localisés pour un motif carré. (d) Caractéristiques courant-tension sous illumination (AM 1,5G) d'une cellule solaire intégrant des hétérostructures à nanofils de ZnO/ $\text{Cu}_2\text{O}$  pour une croissance spontanée (courbe rouge) ou pour une croissance localisée avec un motif sous forme de ligne (courbe verte) et avec un motif carré (courbe bleue). D'après Chen *et al.* [349].

Des composés soufrés comme  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ont également fait l'objet de nombreuses études [437, 504–507] pour ses bonnes propriétés absorbantes dans le visible ainsi que la possibilité de le synthétiser en solution par dépôt en bain chimique [504, 508] ou par dépôt de couches successives par adsorption et réaction (SILAR pour *successive ionic layer adsorption and reaction*) [509]. Un très bon rendement de conversion de 7,5 % est obtenu en le combinant avec une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux [510]. En revanche, son intégration est plus complexe avec les nanofils de ZnO en raison de l'instabilité chimique du ZnO dans les solutions acides. Une stratégie prometteuse proposée par Parize *et al.* consiste à recouvrir les nanofils d'une fine couche de  $\text{TiO}_2$  par ALD de façon à bénéficier de la stabilité chimique du  $\text{TiO}_2$  tout en

gardant l'avantage de l'architecture radiale et de la haute mobilité électronique des nanofils de ZnO [120]. Un effet passivant du TiO<sub>2</sub> a également été mis en évidence et un rendement de conversion de 2,3 % est atteint pour la cellule à absorbeur extrêmement mince avec une très faible épaisseur de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (~10 nm) [120]. Un schéma illustratif de la structure de la cellule à absorbeur extrêmement mince, des images MEB des hétérostructures cœurs-coquilles, ainsi que des courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G de la cellule à absorbeur extrêmement mince correspondante sont présentés Figure 1.29.



**Figure 1.29** (a) Représentation schématique d'une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. (b) Images MEB en vue de dessus et en coupe transverse de ces hétérostructures. (c) Caractéristiques J-V sous obscurité et sous illumination (AM 1,5G) des cellules solaires correspondantes avec ou sans la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. D'après Parize *et al.* [120].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur une coquille absorbante à base de SnS déposée par SILAR et de suivre une stratégie similaire en déposant une coquille protectrice de TiO<sub>2</sub> par ALD. L'optimisation du dépôt de TiO<sub>2</sub> par ALD, et du SnS par SILAR sur des réseaux de nanofils de ZnO obtenus par croissance spontanée et localisée, ainsi que les caractérisations des hétérostructures ainsi formées sont présentées au Chapitre 5.





## Chapitre 2

# Effet de la polarité sur la croissance et les propriétés des nanofils de ZnO

### Sommaire

---

2.1 Croissance localisée de nanofils de polarité oxygène et zinc .....	93
2.1.1 Mode opératoire.....	93
2.1.2 Préparation des monocristaux de ZnO.....	94
2.1.3 Croissance localisée par dépôt en bain chimique .....	96
2.2 Nucléation et vitesse de croissance des nanofils de polarité oxygène et zinc ....	99
2.2.1 Élaboration et caractérisations structurales des nanofils .....	99
2.2.2 Vitesses de croissance axiale et radiale .....	103
2.2.3 Mécanisme de croissance .....	106
2.2.4 Effet de la polarité sur le mécanisme de croissance .....	112
2.3 Propriétés électriques et optiques des nanofils de polarité oxygène et zinc .....	116
2.3.1 État de l'art .....	116
2.3.2 Caractérisations électriques sur nanofil unique.....	120
2.3.3 Caractérisations optiques et chimiques .....	126
2.4 Conclusion.....	135

La possibilité de contrôler la polarité des nanofils de ZnO par transfert de polarité à partir du substrat, démontrée au LMGP pour la première fois en combinant le dépôt en bain chimique avec la lithographie assistée par faisceaux d'électrons sur des monocristaux de ZnO de polarité O ou Zn [112], ouvre la voie à de nombreuses études fondamentales qui constituent l'un des points de départ de cette thèse. La lithographie assistée par faisceaux d'électrons est ainsi employée pour la formation de réseaux de nanofils de ZnO à polarité contrôlée avec une très bonne uniformité structurale, ce qui offre la possibilité d'étudier finement l'influence de la polarité sur la nucléation, la croissance, et les propriétés des nanofils de ZnO.

Les différentes étapes suivies pour obtenir des réseaux bien ordonnés de nanofils de ZnO des deux polarités sont d'abord présentées et illustrées à travers quelques exemples représentatifs. Deux études à caractère fondamental traitant de l'effet de la polarité sur les propriétés des nanofils de ZnO sont ensuite présentées. La première étude met en évidence l'impact significatif de la polarité sur la nucléation et la vitesse de croissance des nanofils de ZnO. La seconde étude présente des caractérisations électriques des nanofils des deux polarités en lien avec leurs propriétés optiques et chimiques, révélant le rôle dominant de l'hydrogène et de la polarité sur les propriétés des nanofils de ZnO formés par dépôt en bain chimique.

## 2.1 Croissance localisée de nanofils de polarité oxygène et zinc

L'étude des effets de la polarité sur les propriétés des nanofils de ZnO formés par dépôt en bain chimique nécessite d'être en capacité de discriminer les effets liés à la polarité des effets liés aux propriétés de la surface de nucléation et aux conditions de croissance en solution. Il faut pour cela mettre en place des procédures expérimentales adéquates. La croissance localisée, qui permet de contrôler la densité de nanofils et la taille des zones de nucléation, doit ainsi être utilisée pour pouvoir comparer avec pertinence les propriétés des nanofils de ZnO de polarité O et Zn.

Nous présentons ici le procédé mis en place au cours de la thèse pour obtenir des réseaux de nanofils de ZnO bien ordonnés à polarité contrôlée et en étudier les propriétés. Quelques exemples représentatifs illustrant les possibilités offertes par cette approche seront présentés.

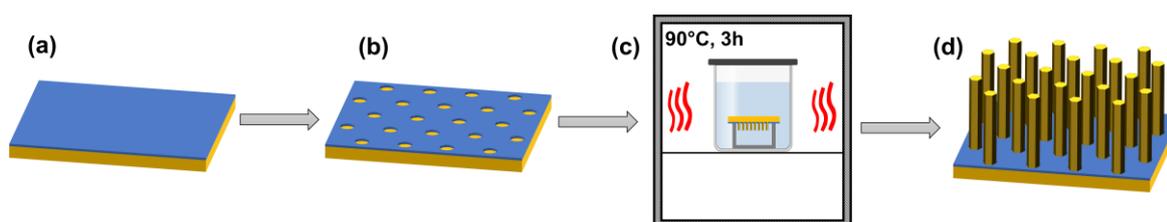
### 2.1.1 Mode opératoire

Le mode opératoire développé pour former des réseaux de nanofils de ZnO de polarité O et Zn est illustré schématiquement Figure 2.1. Des monocristaux de ZnO de plan *c* de polarité O ou Zn en provenance de la société CrysTec, d'une taille de 10 x 10 mm<sup>2</sup>, sont utilisés comme substrats afin d'avoir une surface de nucléation d'une grande qualité structurale, offrant une polarité et une orientation cristalline uniformes selon l'axe *c*, cruciale pour l'alignement vertical des nanofils. Des traitements comme le recuit thermique peuvent être utilisés pour nettoyer la surface des éventuelles contaminations et en améliorer les propriétés structurales.

La première étape consiste à recouvrir le monocristal d'une fine couche de PMMA de 90 à 100 nm par enduction centrifuge (Figure 2.1a). Le PMMA 950K 2 % dilué dans l'éthyl-lactate de chez Allresist est utilisé (AR-P 679.02 950K). Ensuite, la lithographie assistée par faisceau d'électrons est effectuée à l'aide d'un système JEOL6300FS afin de créer les motifs dans la résine, sous forme de réseau périodique constitué de trous circulaires. Une étape de développement dans une solution contenant un mélange d'isopropanol et de méthylisobutylcétone permet l'ouverture des trous, et donne ainsi accès à la surface de nucléation (Figure 2.1b). Toutes ces étapes sont effectuées en salle blanche à la PTA par Jean-Luc Thomassin (CEA-Grenoble, INAC-PHELIQS-LATEQS).

L'étape suivante consiste à former le réseau de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique (Figure 2.1c). Une gravure légère est d'abord appliquée sur le substrat ainsi préparé pour retirer la couche de PMMA résiduelle à l'intérieur des trous. Un système de nettoyage plasma Evactron RF avec un plasma O<sub>2</sub> d'une pression de 0,4 Torr et d'une puissance RF de 12 W pendant quelques secondes est utilisé à cet effet. Le substrat est ensuite placé dans un bécher de 50 mL rempli d'une solution équimolaire de 30 mM de nitrate de zinc hexahydraté (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) et d'HMTA dissous dans l'eau déionisée. Les deux précurseurs chimiques

sont achetés chez Sigma Aldrich. Les substrats sont placés sur un support en verre inerte dans la solution avec leur face active vers le bas afin d'éviter le dépôt de croissance homogène au cours de la croissance (Figure 2.1c). Le bécher est ensuite scellé pour en assurer l'étanchéité, puis est placé dans un four maintenu à 90°C pendant plusieurs heures. Suite à cela, le substrat est retiré de la solution, rincé avec de l'eau déionisée et séché par un souffle d'azote à faible débit (Figure 2.1d).

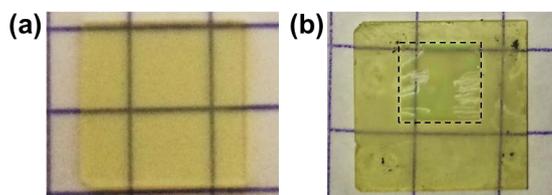


**Figure 2.1** Représentation schématique des différentes étapes de la croissance localisée de nanofils de ZnO en combinant le dépôt en bain chimique et la lithographie assistée par faisceaux d'électrons. Les étapes (a-d) sont décrites dans le texte ci-dessus.

Pour les études présentées dans ce chapitre, les motifs dessinés dans la résine sur les monocristaux de ZnO et la morphologie structurale des nanofils correspondants sont caractérisés à l'aide d'images MEB en vue de dessus et en vue inclinée à 30° obtenues avec un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à électron à effet de champ du type FEI Quanta 250.

## 2.1.2 Préparation des monocristaux de ZnO

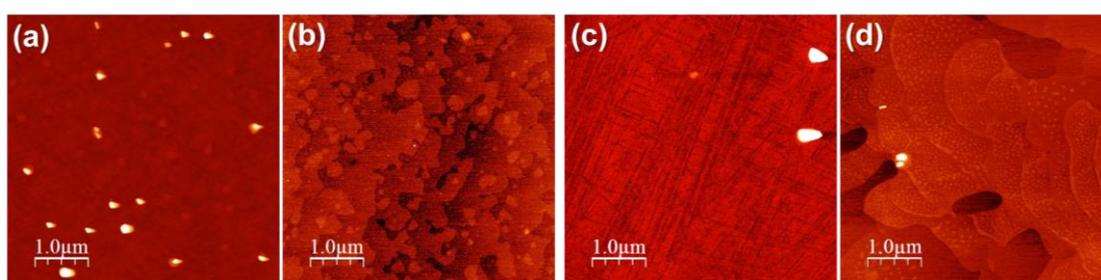
Une photographie d'un monocristal de ZnO de polarité Zn en provenance de CrysTec est montrée Figure 2.2a. Ces derniers sont obtenus à partir de monocristaux massifs de ZnO élaborés par la méthode de croissance hydrothermale et découpés pour former un carré de 10 x 10 mm<sup>2</sup> et de 0,5 mm d'épaisseur, avec la face d'intérêt (de polarité O ou Zn) préparée par polissage.



**Figure 2.2** Photographie d'un monocristal de ZnO de polarité Zn. (a) Tel que reçu de la part du fournisseur (CrysTec). (b) Après la croissance localisée de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique combiné à la lithographie assistée par faisceaux d'électrons. Le carré au contour en pointillé noir délimite la zone de croissance localisée.

### État de surface

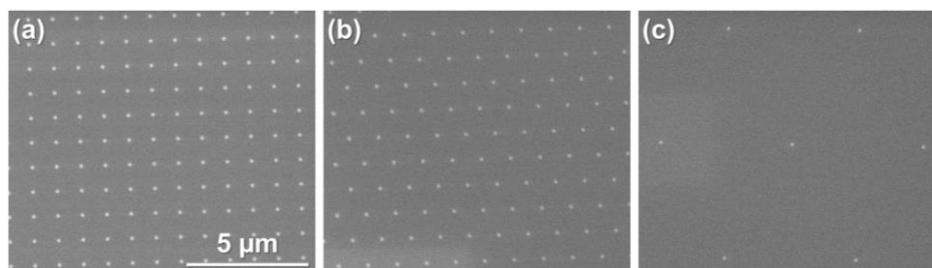
Des images AFM de la surface d'un monocristal de ZnO de polarité O et de polarité Zn sans traitements additionnel suite à leur réception sont montrées Figure 2.3a et c, respectivement. Les propriétés structurales de ces surfaces ne sont pas toujours optimales, et des traces d'endommagement due au polissage, tout comme des impuretés, sont visibles (Figure 2.3c). La qualité de ces surfaces peut typiquement être améliorée par un recuit sous oxygène à haute température (>800°C). Des images AFM des surfaces de polarité O et Zn après un recuit à 1050°C sous oxygène sont montrées Figure 2.3b et d, respectivement, et révèlent une bien meilleure structuration de la surface. Ces mesures ont été effectuées au CRHEA par Jean-Michel Chauveau.



**Figure 2.3** Images AFM de monocristaux de ZnO pour une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . (a, b) Surface de polarité O, avant et après recuit à haute température (1050°C, sous oxygène), respectivement. (c, d) Surface de polarité Zn, avant et après recuit à haute température (1050°C, sous oxygène), respectivement.

### Lithographie assistée par faisceau d'électrons

La technique de lithographie assistée par faisceau d'électrons permet de préparer différents types de motifs sur les monocristaux de ZnO en faisant varier l'arrangement périodique du réseau de trous, la distance entre les trous (période) et le diamètre d'ouverture des trous qui dépend de la dose électronique utilisée. Des exemples représentatifs de motifs ayant été utilisés au cours de cette thèse sont illustrés par des images MEB en vue de dessus en Figure 2.4.

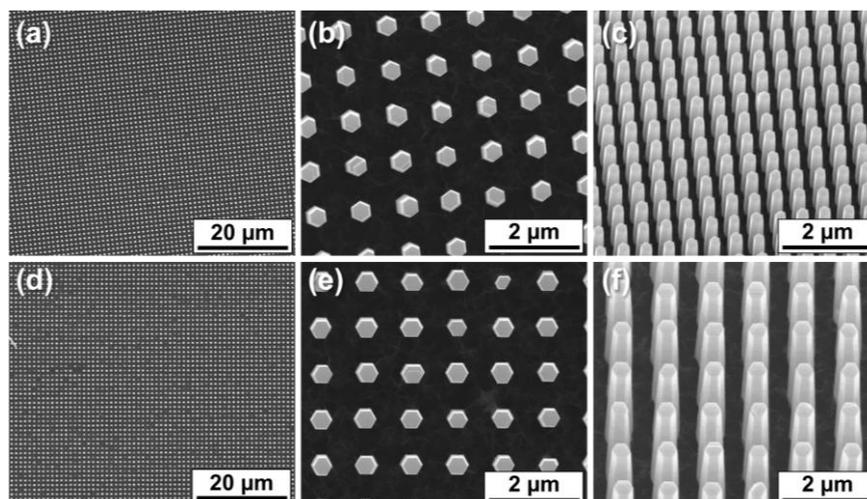


**Figure 2.4** Images MEB en vue de dessus de monocristaux de ZnO préparés par lithographie assistée par faisceau d'électrons avec différents motifs. (a) Motif carré avec une période de  $1 \mu\text{m}$  et un diamètre de trous d'environ  $140 \text{ nm}$ . (b) Motif hexagonal avec une période de  $1 \mu\text{m}$  et un diamètre de trous d'environ  $125 \text{ nm}$ . (c) Motif hexagonal avec une période de  $6 \mu\text{m}$  et un diamètre de trous d'environ  $140 \text{ nm}$ . L'échelle de  $5 \mu\text{m}$  est valable pour les trois images MEB.

Nous avons par exemple utilisé un réseau périodique carré (Figure 2.4a) ou hexagonal (Figure 2.4bc) avec une période de trous de 1  $\mu\text{m}$  (Figure 2.4(a,b)) ou de 6  $\mu\text{m}$  (Figure 2.4c). L'uniformité des réseaux formés par cette technique est excellente, avec peu de défauts et une bonne précision.

### 2.1.3 Croissance localisée par dépôt en bain chimique

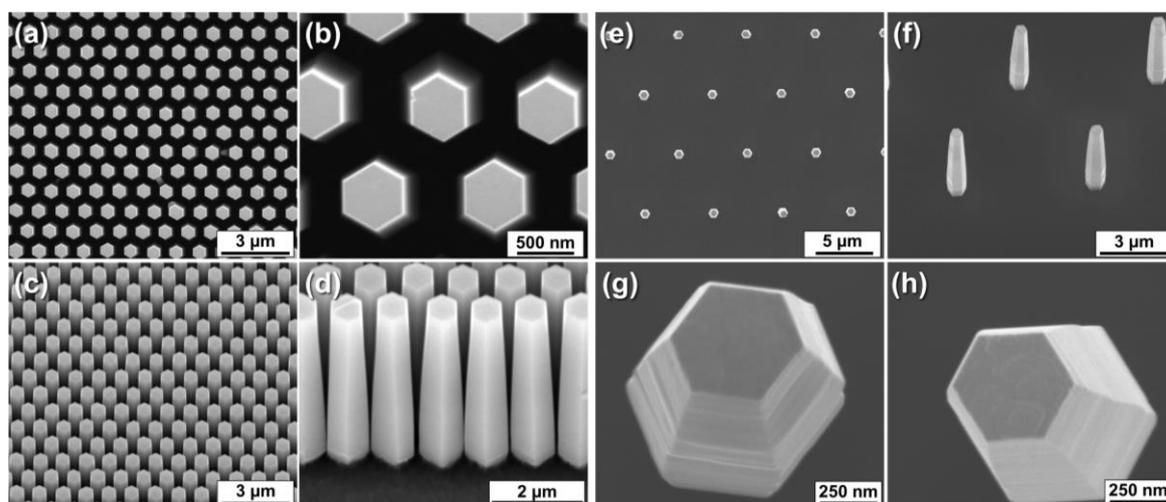
Les croissances de nanofils de ZnO effectuées sur des monocristaux de ZnO de polarité O ou Zn avec les motifs présentés en Figure 2.4 sont montrées Figure 2.5 et Figure 2.6. Des conditions de croissance standard sont utilisées pour le dépôt en bain chimique (90°C, 30 mM, 3 h). Une photographie d'un monocristal de ZnO après une croissance localisée est également montrée Figure 2.2b. Le domaine de croissance localisée est clairement visible sur une surface de 4 x 4 mm<sup>2</sup>. Des dégradations sont présentes en raison des diverses manipulations et caractérisations effectuées sur cet échantillon.



**Figure 2.5** Images MEB de nanofils de ZnO déposés en bain chimique sur des monocristaux de ZnO avec un motif carré (période de 1  $\mu\text{m}$ , diamètre des trous  $\sim$ 140 nm) et de polarité (a-c) O et (d-f) Zn. (a, d) Vue de dessus à très faible grandissement, (b, e) vue de dessus à fort grandissement, (c, f) vue inclinée à 30°.

La Figure 2.5 présente des images MEB effectuées sur un réseau carré de 1  $\mu\text{m}$  de période avec un diamètre de trous de 125 nm pour un monocristal de polarité O (Figure 2.5(a-c)) et Zn (Figure 2.5(d-f)), tandis que la Figure 2.6 correspond à des réseaux hexagonaux d'une période de 1  $\mu\text{m}$  (Figure 2.6(a,d)) et 6  $\mu\text{m}$  (Figure 2.6(e,h)) avec un diamètre de trous de 140 nm. Quelles que soit les caractéristiques du motif et la polarité de la surface de nucléation, l'uniformité structurale des réseaux de nanofils de ZnO localisés apparaît excellente avec une très bonne verticalité. La nucléation des nanofils intervient uniquement dans les trous formés dans la résine et ces derniers présentent donc la même périodicité que le motif. Très peu de croissance parasite est observée sur le PMMA. Cette résine est donc efficace pour inhiber la croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Le diamètre des nanofils apparaît significativement plus grand que le diamètre des trous ce qui indique

qu'une croissance radiale importante a lieu une fois que le nucléus formé dans le trou commence à croître en dehors de la résine [112]. Les images MEB en vue de dessus à faible grandissement sur un monocristal de polarité O et Zn, Figure 2.5(a,d) respectivement, mettent bien en évidence la possibilité d'obtenir des réseaux de nanofils bien ordonnés et uniformes sur des surfaces de taille significative, ici de plus de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Des défauts ponctuels sont toutefois parfois visibles à travers l'absence de nanofils au niveau de certains trous qui n'étaient probablement pas suffisamment ouverts. Les images en vue de dessus à plus fort grandissement, Figure 2.5(b,e) et Figure 2.6b, montrent que les plans  $m$  des parois verticales des nanofils sont alignés, ce qui témoigne d'une forte orientation dans le plan qui est associée à la nucléation homoépitaxiale des nanofils sur les monocristaux [112].

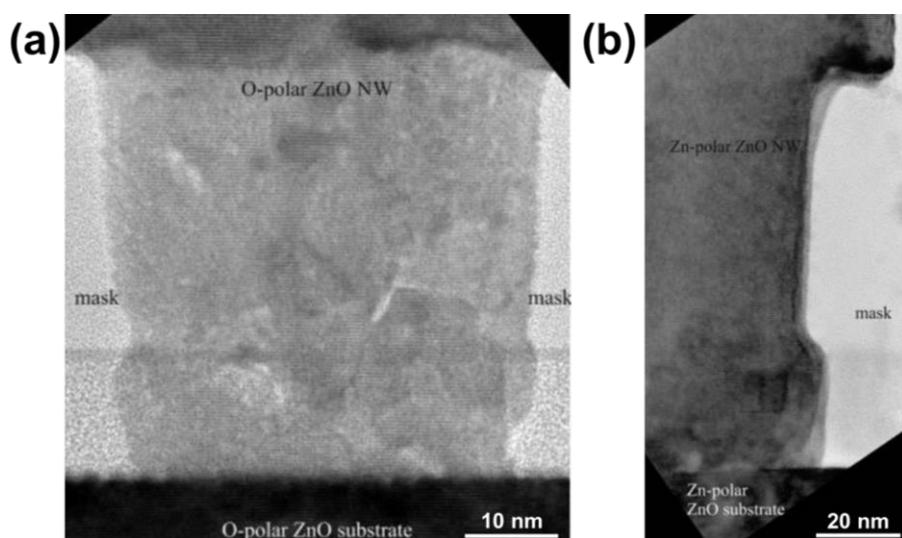


**Figure 2.6** Images MEB de nanofils de ZnO déposés en bain chimique sur des monocristaux de ZnO avec un motif hexagonal. (a-d) Monocristal de polarité Zn avec une période de  $1 \mu\text{m}$ , et un diamètre de trous de  $125 \text{ nm}$ . (a, b) Vue de dessus à faible et fort grandissements, respectivement. (c) Vue inclinée à  $30^\circ$  à faible grandissement. (d) Vue inclinée à  $30^\circ$  au bord du domaine, à plus fort grandissement. (e-h) Monocristal de polarité (e-g) O, et (h) Zn, avec une période de  $6 \mu\text{m}$ , et un diamètre de trous d'environ  $140 \text{ nm}$ . (e) Vue de dessus. (f) Vue inclinée à  $30^\circ$ . (g, h) Vue de dessus à fort grandissement.

Les images MEB Figure 2.6d en vue inclinée et Figure 2.6(g,h) en vue de dessus mettent en évidence une variation significative du diamètre des nanofils le long de l'axe  $c$ , qui apparaît plus petit en haut des nanofils. Les parois verticales des nanofils sont ainsi légèrement inclinées, typiquement d'un angle de  $2^\circ$  à  $3^\circ$  par rapport à la verticale (axe  $c$ ). Ce phénomène est régulièrement observé pour les nanofils de ZnO obtenus avec la méthode de dépôt en bain chimique [386, 410, 511-514]. Cela est attribué à la croissance de type couche par couche suivant l'axe  $c$  combiné à des effets cinétiques. La faible température de croissance, avec une forte sursaturation et une haute densité de sites de nucléations combinées à une vitesse de croissance axiale bien plus grande que la vitesse de croissance radiale est susceptible de conduire à la nucléation d'une nouvelle couche avant que la croissance radiale de la couche sous-jacente ne soit terminée, ce qui conduit à un empilement de couches hexagonales dont l'aire de surface décroît progressivement [512]. Les images MEB à fort grandissement d'un nanofil de polarité O et de polarité Zn, présentées Figure 2.6(g,h), respectivement,

soulignent bien ce type de croissance en couche par couche avec un empilement de structures hexagonales dans l'axe  $c$ . Il est également suggéré que la déplétion locale de la solution en précurseurs chimiques au cours de la croissance favorise ce phénomène [514].

Des images HRTEM collectées au niveau de l'interface entre un nanofil de polarité O et le monocristal de ZnO de polarité O ainsi qu'entre un nanofil de polarité Zn et le monocristal de ZnO de polarité Zn sont présentées Figure 2.7a et b, respectivement [112]. Il est important de noter que ces images ne révèlent pas la présence de défauts étendus tels que des fautes d'empilement, des dislocations, ou des domaines d'inversion. Cela confirme la haute qualité structurale des nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn, ainsi que le transfert de polarité du monocristal de ZnO vers les nanofils.



**Figure 2.7** Images HRTEM collectées selon l'axe  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de l'interface entre (a) un nanofil de polarité O et le monocristal de ZnO de polarité O et (b) un nanofil de polarité Zn et le monocristal de ZnO de polarité Zn. Adapté de Consonni *et al.* [112].

Ainsi, un contrôle avancé des propriétés structurales des nanofils de ZnO et de leur polarité est accessible par la combinaison du dépôt en bain chimique avec la lithographie assistée par faisceau d'électrons sur monocristaux de ZnO. Cette approche permet entre autres d'envisager l'étude de l'effet de la polarité sur les propriétés des nanofils de ZnO, sujet qui n'est pas encore traité dans la littérature. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'effet de la polarité sur la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO d'une part, et d'autre part sur leurs propriétés électriques et optiques.

## 2.2 Nucléation et vitesse de croissance des nanofils de polarité oxygène et zinc

Dans cette première étude, des réseaux de nanofils de ZnO bien ordonnés sont formés par dépôt en bain chimique sur des monocristaux de ZnO de polarité O et Zn. Les monocristaux de chaque polarité sont préparés de façon identique par lithographie assistée par faisceau d'électrons avec plusieurs domaines dont les motifs présentent différentes périodes et tailles de trous afin d'étudier l'impact de la polarité sur la nucléation et la croissance des nanofils. L'effet des caractéristiques des motifs et de la polarité sur les dimensions des nanofils est étudié et analysé à travers un modèle de croissance des nanofils limitée par les phénomènes compétitifs de transport diffusif et de réaction à la surface des réactifs. Plusieurs raisons expliquant les différences observées en fonction de la polarité sont proposées et discutées. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Langmuir* en 2017 [515].

### 2.2.1 Élaboration et caractérisations structurales des nanofils

#### 2.2.1.1 Protocole expérimental

Un protocole expérimental précis combinant la lithographie assistée par faisceau d'électrons avec le dépôt en bain chimique sur des monocristaux de ZnO a été défini afin d'identifier sans ambiguïté l'effet de la polarité sur la croissance des nanofils.

#### Lithographie assistée par faisceau d'électrons

La lithographie assistée par faisceaux d'électrons est utilisée sur deux monocristaux, un de polarité O et un de polarité Zn pour former des motifs identiques composés de quinze domaines présentant chacun une combinaison unique d'une période et d'un diamètre de trous particulier. Trois diamètres de trou de  $125 \pm 21$  nm,  $194 \pm 21$  nm, et  $254 \pm 22$  nm sont ainsi combinés avec cinq périodes différentes de 0,6  $\mu\text{m}$ , 0,8  $\mu\text{m}$ , 1,0  $\mu\text{m}$ , 1,2  $\mu\text{m}$ , et 1,4  $\mu\text{m}$ . Les quinze domaines sont chacun répartis sur une surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et sont séparés d'une distance de 500  $\mu\text{m}$  pour les différentes périodes de trou et de 1000  $\mu\text{m}$  pour les différents diamètres de trou (voir Figure 2.8a). Cette séparation importante permet de limiter les phénomènes d'échange entre motifs, qui sont donc considérés comme isolés.

#### Dépôt en bain chimique

Le dépôt en bain chimique est réalisé en même temps et dans les mêmes conditions pour chaque monocristal de ZnO. Ces derniers sont placés dans des béchers séparés selon la méthode décrite précédemment et remplis de la même solution de croissance. Une concentration équimolaire de 30 mM est utilisée avec une température de croissance de 90°C et une durée de 3 h.

### Caractérisations et analyses

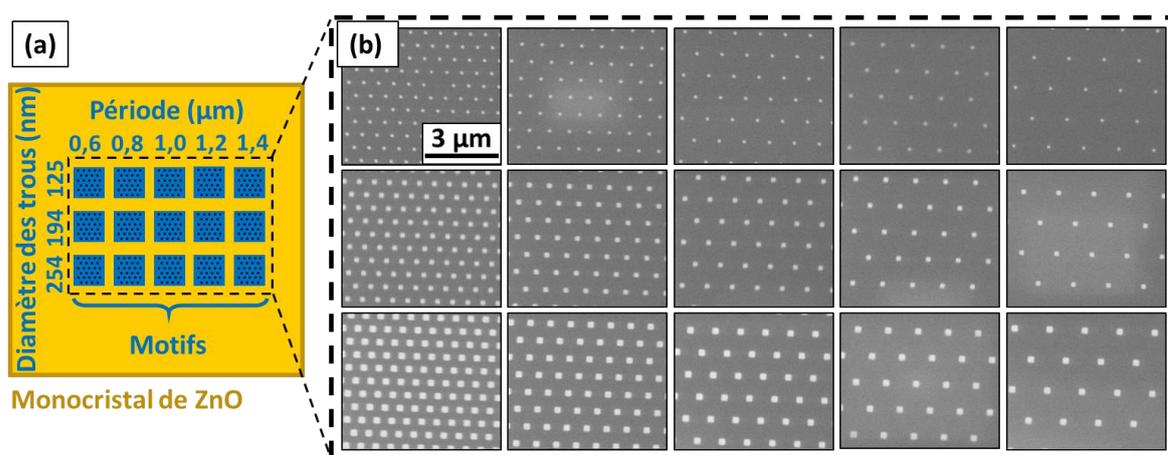
La morphologie des motifs formés sur les monocristaux des deux polarités ainsi que des nanofils de ZnO correspondants est caractérisée par des images MEB en vue de dessus et en vue inclinée à 30°. La comparaison des vitesses de croissance radiales et axiales des nanofils de polarité O et Zn est effectuée en mesurant le diamètre moyen et la longueur moyenne de ces derniers pour chacun des trente domaines. Les dimensions des nanofils sont mesurées à partir des images MEB et à l'aide du logiciel ImageJ. La longueur apparente des nanofils est d'abord mesurée sur les images MEB en vue inclinée prises à la limite du domaine. La longueur réelle est ensuite calculée en divisant la longueur apparente par  $\sin(30^\circ)$  pour prendre en compte l'angle d'inclinaison de 30°. Le diamètre est défini par la distance séparant deux plans  $m$  parallèles d'un nanofil. Comme celui-ci varie avec la longueur des nanofils, il est systématiquement calculé à la hauteur constante de 1  $\mu\text{m}$ , ce qui permet de comparer le diamètre moyen entre les différents domaines et pour les différentes polarités. Le diamètre est mesuré à l'extrémité haute des nanofils à l'aide des images MEB en vue de dessus, puis l'angle d'inclinaison des parois verticales des nanofils est mesurée sur les images MEB en vue inclinée et utilisé pour calculer le diamètre à la hauteur de 1  $\mu\text{m}$ .

### Simulations thermodynamiques

Afin de comprendre le mécanisme de croissance des nanofils en lien avec l'état du milieu réactionnel dans les conditions de croissances utilisées, des simulations thermodynamiques ont été réalisées avec le logiciel Visual MINTEQ en considérant les ions  $\text{Zn}^{2+}$  comme unique cation métallique, avec les ligands  $\text{HO}^-$  et  $\text{NH}_3$  pour la formation de complexes hydroxydes et amines de Zn(II). Neufs espèces solubles sont ainsi considérées dans le milieu aqueux : les ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (aq),  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ , et  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Le mécanisme chimique simplifié est donné par  $\text{Zn}^{2+} + iL \leftrightarrow \text{ZnL}_i^{2+}$  (2.1) avec  $\beta_i^L = \frac{[\text{ZnL}_i^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][L]^i}$ , où L est le ligand (*i.e.*, les ions  $\text{HO}^-$  ions ou  $\text{NH}_3$ ),  $\text{ZnL}_i^{2+}$  est le complexe considéré,  $i$  est la coordination, et  $\beta_i^L$  est la constante de stabilité. Les constantes de stabilité sont initialement considérées à 25°C à partir de la base de données du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) et déduites à 90°C par l'équation de Kelley [516]. Des mesures de pH *in situ* effectuées au cours d'une croissance ont été réalisées avec un pH mètre de type Mettler-Toledo Seven Compact pH/Ion S220, qui est également équipé d'une sonde de température. Ce type de simulation et ces mesures ont été effectuées au LMGP avec l'aide de Claire Verrier [517].

## 2.2.1.2 Lithographie assistée par faisceau d'électrons

Une représentation schématique de la position des domaines formés par lithographie assistée par faisceau d'électrons sur un monocristal de ZnO est présentée Figure 2.8a. Des images MEB en vue de dessus des quinze domaines montrant les différentes périodes et diamètres de trous formés sur le monocristal de ZnO de polarité Zn sont montrées Figure 2.8b. Les motifs réalisés sur le monocristal de ZnO de polarité O sont identiques à ces derniers.

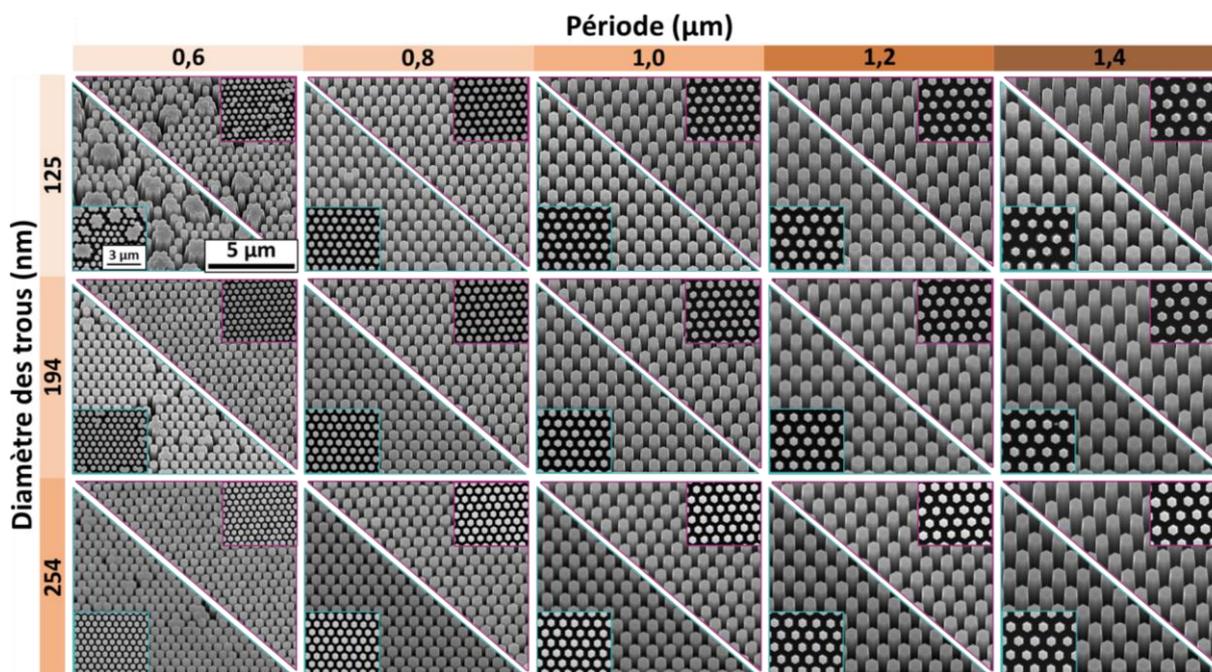


**Figure 2.8** (a) Représentation schématique d'un monocristal de ZnO avec un motif composé de quinze domaines (en bleu) présentant différentes combinaisons de périodes et de diamètres de trous. La période des trous varie de la gauche vers la droite de 0,6  $\mu\text{m}$  à 0,8  $\mu\text{m}$ , 1,0  $\mu\text{m}$ , 1,2  $\mu\text{m}$  et 1,4  $\mu\text{m}$ , tandis que le diamètre de trous varie de haut en bas de 125 nm, à 194 nm et 254 nm. (b) Images MEB en vue de dessus des 15 domaines correspondants sur le monocristal de polarité Zn. La barre d'échelle de 3  $\mu\text{m}$  est valable pour toutes les images MEB.

## 2.2.1.3 Croissance localisée par dépôt en bain chimique

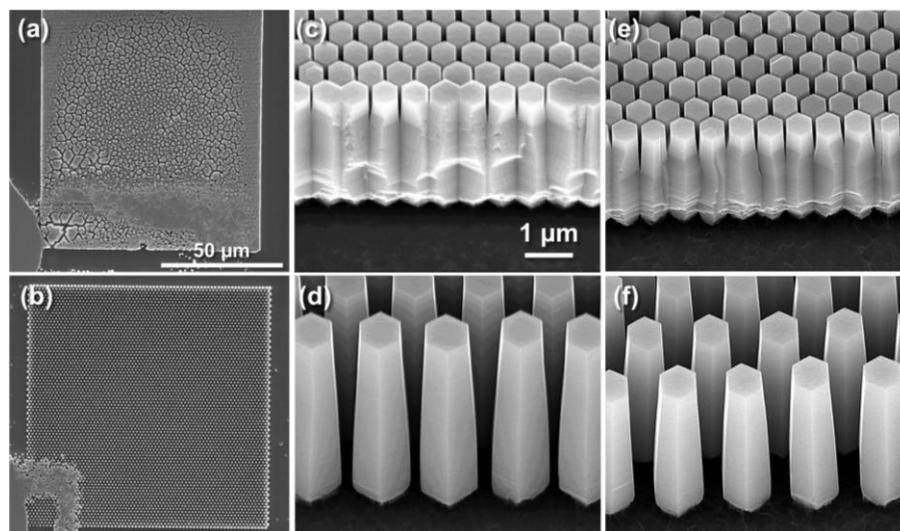
Les images MEB en vue de dessus et en vue inclinée des nanofils de ZnO formés sur les monocristaux de ZnO des deux polarités pour chacun des domaines sont présentées Figure 2.9. Des réseaux de nanofils avec une excellente uniformité structurale sont observés pour les périodes de trous allant de 0,8 à 1,4  $\mu\text{m}$ . Une image MEB en vue de dessus à faible grandissement pour une période de 1,4  $\mu\text{m}$  et un diamètre de trous de 125 nm, présentée Figure 2.10b sur le monocristal de polarité Zn, souligne la bonne uniformité sur l'intégralité du domaine. Pour les domaines avec la plus petite période de 0,6  $\mu\text{m}$ , des structures compactes composées de plusieurs nanofils les uns en contacts avec les autres sont observées (Figure 2.9). Ce type de structure a déjà été rapporté dans la littérature lorsque la distance entre les nanofils est relativement faible [415, 518]. Leur formation a été liée aux forces capillaires agissant durant le rinçage et le séchage des nanofils. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour le domaine présentant un diamètre de trous de 125 nm du monocristal de polarité Zn, en raison du diamètre moyen de  $575 \pm 42$  nm des nanofils à une hauteur de 1  $\mu\text{m}$ , qui est très proche de la période de 0,6  $\mu\text{m}$  séparant le centre des nanofils

adjacents. L'image MEB en vue de dessus à faible grandissement du domaine correspondant en entier, montré Figure 2.10a, montre que les phénomènes de coalescence sont dominants aux bords du domaine. Les images MEB en vue inclinée pour la période de trous de 0,6  $\mu\text{m}$  et le diamètre des trous de 125 nm, montrée Figure 2.10(c,e) sur les monocristaux de polarité O et Zn, respectivement, soulignent les effets de coalescence prononcés aux bords du domaine.



**Figure 2.9** Images MEB en vue inclinée des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique sur chacun des 15 domaines préparés sur un monocristal de ZnO de polarité O ou Zn. Les triangles du haut et du bas correspondent au monocristal de polarité O et Zn, respectivement. Les inserts montrent les images MEB en vue de dessus correspondantes.

Les nanofils apparaissent en effet légèrement plus long et large sur les bords des domaines (Figure 2.10(c,e)). Cet effet apparait moins prononcé pour les plus grandes périodes de trous (Figure 2.10(d,f)). Les phénomènes d'inhomogénéité de croissance aux limite des domaines sont typiquement observés par dépôt en bain chimique, et résulte du type de régime de croissance en solution aqueuse [358, 381]. En particulier, dans le cas d'un régime de croissance limité par la diffusion, la réduction abrupte de la fraction d'aire de surface de plan c des nanofils qui a lieu à la limite du domaine est associée à une plus forte concentration locale en réactifs qui conduit à des vitesses de croissance plus importantes qu'à l'intérieur du domaine. Une analyse du régime de croissance en fonction de la polarité, de la période et du diamètre de trous est effectuée en section 2.2.3 à travers un modèle de croissance prenant en compte les phénomènes compétitifs de transport diffusif et de réaction à la surface des réactifs.



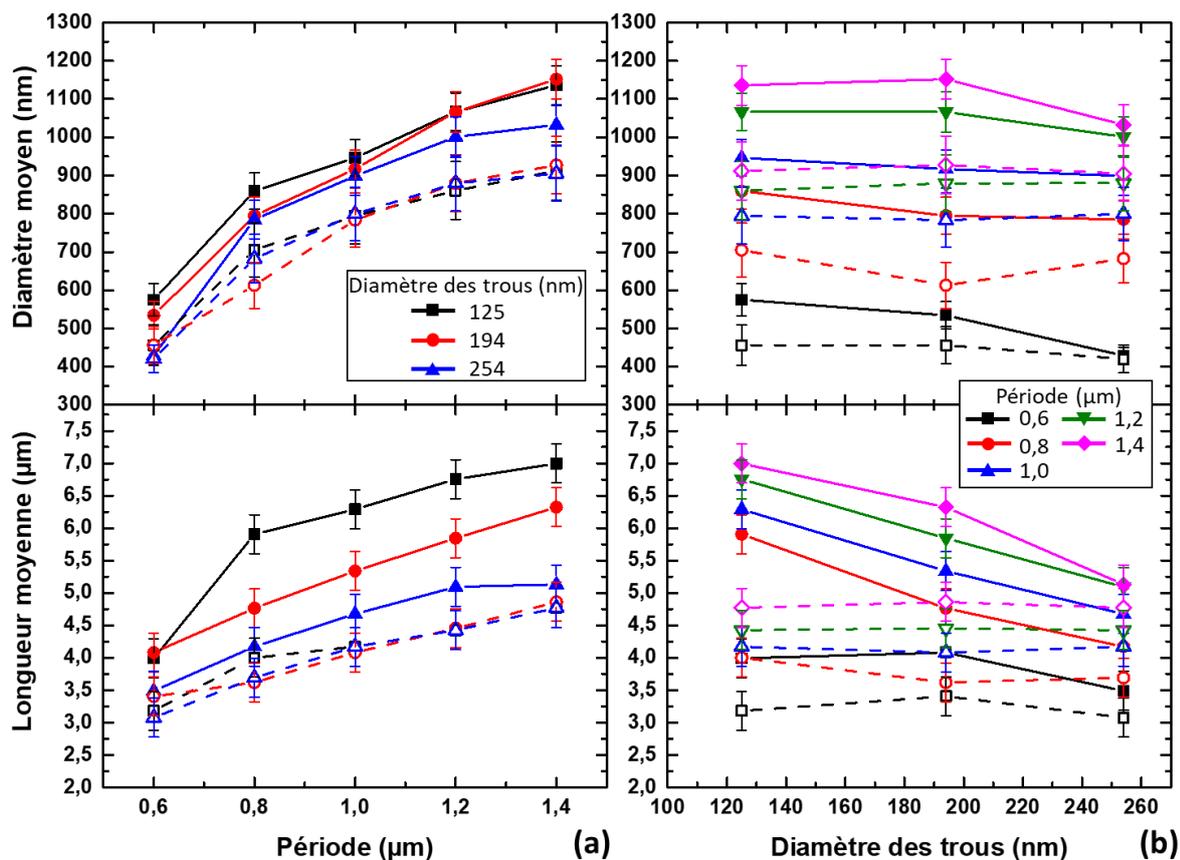
**Figure 2.10** (a, b) Images MEB en vue de dessus à très faible grandissement des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique sur un monocristal de ZnO de polarité Zn avec un diamètre de trous de 125 nm et une période de trous de (a) 0,6  $\mu\text{m}$  et (b) 1,4  $\mu\text{m}$ . (c-f) Images MEB en vue inclinée de nanofils de ZnO prise au bord du domaine sur un monocristal de ZnO de polarité (c, d) Zn et (e, f) O, pour un diamètre de trous de 194 nm et une période de trous de (c, e) 0,6  $\mu\text{m}$  et (d, f) 1,4  $\mu\text{m}$ . La barre d'échelle de 50  $\mu\text{m}$  est valable pour (a, b) et celle de 1  $\mu\text{m}$  pour (c-f).

### 2.2.2 Vitesses de croissance axiale et radiale

L'évolution du diamètre et de la longueur moyenne des nanofils en fonction de la période et du diamètre des trous est présentée Figure 2.11. La Figure 2.11a met d'abord en évidence une augmentation significative du diamètre et de la longueur moyenne des nanofils lorsque la période des trous augmente de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ .

Pour les nanofils de polarité Zn, le diamètre moyen passe ainsi d'un minimum de  $785 \pm 50$  nm à un maximum de  $1152 \pm 52$  nm tandis que la longueur moyenne passe d'un minimum de  $4,17 \pm 0,30$   $\mu\text{m}$  à un maximum de  $6,99 \pm 0,30$   $\mu\text{m}$ . Parallèlement, le diamètre moyen des nanofils de polarité O augmente d'un minimum de  $613 \pm 61$  nm à un maximum de  $927 \pm 76$  nm et leur longueur moyenne augmente d'un minimum de  $3,62 \pm 0,30$   $\mu\text{m}$  à un maximum de  $4,77 \pm 0,30$   $\mu\text{m}$ , respectivement.

On remarque ensuite que le diamètre moyen des nanofils des deux polarités apparaît indépendant du diamètre des trous, tandis qu'une évolution différente est constatée pour la longueur moyenne en fonction de la polarité (Figure 2.11b). Lorsque le diamètre des trous augmente de 125 nm à 194 nm et 254 nm, la longueur moyenne des nanofils de polarité Zn décroît linéairement pour toutes les périodes allant de 0,8 à 1,4  $\mu\text{m}$  tandis que la longueur moyenne des nanofils de polarité O reste relativement constante quelles que soient les périodes considérées. Parallèlement, le rapport entre les longueurs des nanofils de polarité Zn et de polarité O, tracé en Figure 2.11b, décroît de  $1,5 \pm 0,2$  à  $1,1 \pm 0,2$  avec l'augmentation du diamètre de trou pour les périodes supérieures à 0,8  $\mu\text{m}$ . La diminution est plus faible pour la plus petite période de 0,6  $\mu\text{m}$  en raison des phénomènes de coalescence prononcés observés pour les nanofils de polarité Zn lorsque le diamètre de trou est de 125 nm.



**Figure 2.11 (a)** Évolution de la longueur et du diamètre moyens des nanofils de ZnO en fonction de la période des trous pour la polarité O et Zn. **(b)** Évolution de la longueur et du diamètre moyens des nanofils de ZnO en fonction du diamètre des trous pour la polarité O et Zn. Les lignes à trait plein avec les symboles remplis correspondent à la polarité Zn tandis que les lignes à trait pointillé avec les symboles vides correspondent à la polarité O.

Une évolution relativement stable est constatée pour les nanofils des deux polarités en ce qui concerne le facteur de forme des nanofils (rapport de la longueur sur le diamètre) lorsque la période de trou varie de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ , avec des valeurs entre 5 et 7 suivant le diamètre de trous et la polarité considérée (Figure 2.12). En accord avec les observations effectuées sur l'évolution du diamètre et de la longueur moyenne des nanofils en fonction du diamètre de trous (Figure 2.11b), le facteur de forme des nanofils de polarité O reste stable avec l'augmentation du diamètre de trous tandis qu'il diminue pour les nanofils de polarité Zn, pour les périodes de trous allant de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ .

Il est clairement visible sur la Figure 2.11 que la polarité des nanofils de ZnO a un impact sur leur dimensions, et donc sur la vitesse de croissance. Quelle que soit la combinaison de la période et du diamètre de trous considéré, le diamètre et la longueur moyens sont plus grandes pour les nanofils de polarité Zn que pour les nanofils de polarité O. La différence mesurée entre le diamètre moyen des deux polarités est relativement faible pour la plus petite période de 0,6  $\mu\text{m}$  à cause des effets de coalescence observés aux limites du domaine. Pour toutes les autres combinaisons de période et de diamètre de trou, la différence est significative. La différence maximale en matière de longueur est mesurée pour un diamètre de trous de 125 nm et une période de trous de 1,2  $\mu\text{m}$ . La longueur moyenne des nanofils est

alors de  $6,99 \pm 0,30 \mu\text{m}$  pour la polarité Zn et de  $4,43 \pm 0,30 \mu\text{m}$  pour la polarité O, ce qui correspond à une différence d'environ  $34 \pm 11 \%$ .

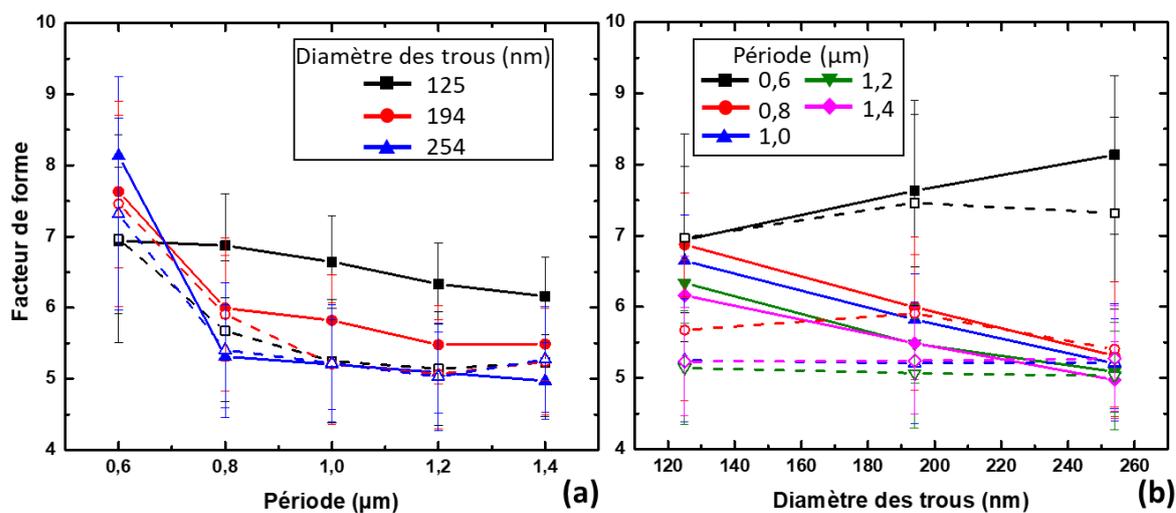


Figure 2.12 (a, b) Évolution du facteur de forme des nanofils en fonction de la période et du diamètre des trous, respectivement. Les lignes à trait plein avec les symboles remplis correspondent à la polarité Zn tandis que les lignes à trait pointillé avec les symboles vides correspondent à la polarité O.

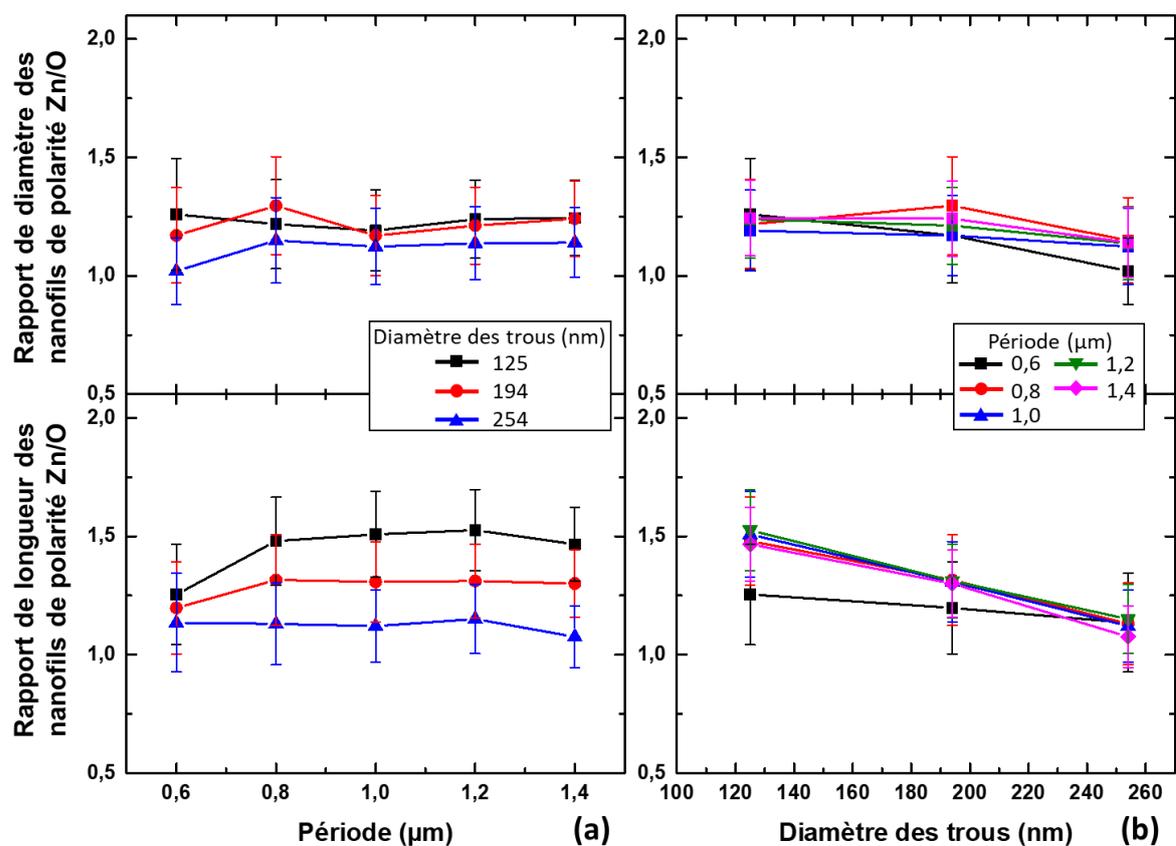


Figure 2.13 (a) Évolution du rapport entre les longueurs moyennes et entre les diamètres moyens des nanofils de ZnO de polarité Zn et de polarité O, en fonction de la période des trous. (b) Évolution du rapport entre les longueurs moyennes et entre les diamètres moyens des nanofils de ZnO de polarité Zn et de polarité O, en fonction du diamètre des trous.

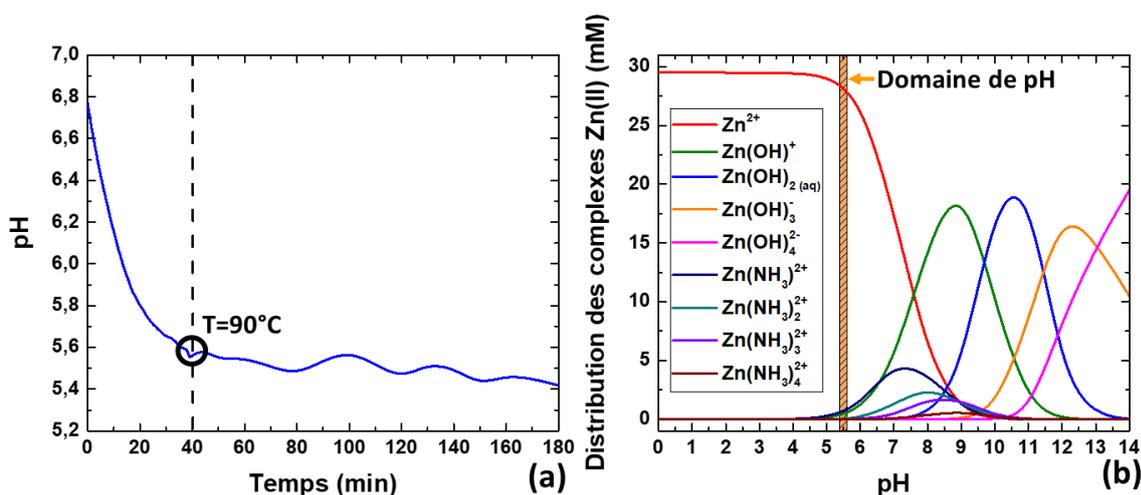
L'effet de la polarité sur les dimensions des nanofils peut être mis plus explicitement en évidence en traçant l'évolution du rapport entre le diamètre moyen ou la longueur moyenne des nanofils de polarité Zn sur les nanofils de polarité O, en fonction de la période des trous (Figure 2.13a). Pour les périodes de trous entre 0,8 et 1,4  $\mu\text{m}$ , les rapports de longueur sont relativement stables avec  $1,5 \pm 0,2$  ;  $1,3 \pm 0,2$  ; et  $1,1 \pm 0,2$  pour les diamètres de trous respectifs de 125 nm, 194 nm, et 254 nm. Le rapport des diamètres est typiquement situé entre  $1,1 \pm 0,2$  et  $1,3 \pm 0,2$ , excepté pour la période de trous de 0,6  $\mu\text{m}$  et le diamètre de trous de 254 nm où la valeur est proche de 1,0 (le diamètre moyen des nanofils est dans ce cas de  $420 \pm 36$  nm et  $429 \pm 22$  nm pour la polarité O et Zn, respectivement).

Le protocole expérimental adopté permet ainsi de montrer sans ambiguïté que les vitesses de croissance radiale et axiale sont plus élevées pour les nanofils de polarité Zn que pour les nanofils de polarité O élaborés par dépôt en bain chimique.

## 2.2.3 Mécanisme de croissance

### 2.2.3.1 Conditions de croissance

L'évolution du pH de la solution au cours d'une croissance réalisée dans des conditions standard est montré Figure 2.14a. Le pH initial de 6,77 diminue rapidement en début de croissance avec l'augmentation de la température. La température de croissance de 90°C est atteinte après 40 minutes avec un pH de 5,57 qui diminue légèrement jusqu'à atteindre 5,42 à la fin de la croissance, après 180 minutes.



**Figure 2.14** (a) Évolution du pH dans le bain chimique en fonction du temps de croissance. La température de croissance de 90°C est atteinte après 40 minutes (ligne verticale pointillée). (b) Diagramme de prédominance des complexes Zn(II) à 90°C en fonction du pH simulé avec le logiciel Visual MINTEQ pour une concentration équimolaire de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et de HMTA de 30 mM. La zone hachurée de couleur orange représente le domaine de pH mesuré dans nos conditions de croissance.

La distribution des différents complexes Zn(II) en solution, déterminée par des simulations thermodynamiques, est présentée Figure 2.14b. Le domaine de pH, représenté par la zone hachurée de couleur orange sur la figure, montre que dans nos conditions de croissance les ions  $Zn^{2+}$  sont largement dominants et les autres espèces, comme  $Zn(OH)^+$  et  $Zn(NH_3)^{2+}$  sont négligeables [364]. Par conséquent, nous allons considérer par la suite que les ions  $Zn^{2+}$ , formant typiquement une molécule de zinc hexahydratée  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , sont les seuls complexes Zn(II) participant à cristallisation du ZnO pour former les nanofils en bain chimique.

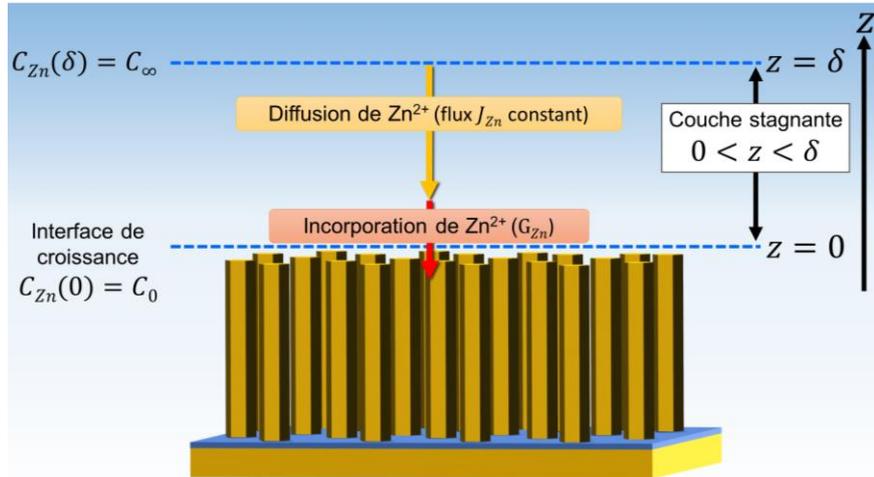
### 2.2.3.2 Modèle de croissance

Le régime d'élongation des nanofils de ZnO en bain chimique peut être analysé en considérant les phénomènes compétitifs de transport diffusif et de réaction à la surface des réactifs.

En suivant ce type d'approche, Boecker *et al.* ont d'abord proposé un modèle de croissance limitée par la diffusion des réactifs en solution [381] pour expliquer la relation inversement proportionnelle entre les dimensions (longueur, diamètre) des nanofils et leur densité, observée expérimentalement dans le cas de réseaux de nanofils relativement denses et obtenus par croissance spontanée en bain chimique sur des couches d'amorces polycristallines de ZnO [373, 381].

Cheng *et al.* ont ensuite montré que ce n'est pas uniquement la densité de nanofils qui affecte leur vitesse de croissance et leurs dimensions, mais plutôt la fraction d'aire de surface totale des plans *c* des nanofils exposée à la solution de croissance [358]. Ce paramètre, noté *S*, correspond au produit de la densité de nanofils (*n*) par l'aire moyenne des faces de plan *c* des nanofils (*A*), selon  $S = n \times A$  (2.2). Par exemple, un réseau très dense de nanofils à faible diamètre et un réseau très peu dense de nanofils à large diamètre peuvent avoir un paramètre *S* similaire et donc croître avec la même vitesse de croissance axiale. L'élongation des nanofils apparaît selon cette approche limitée soit i) par la réaction à la surface lorsque le paramètre *S* est faible (faible densité et faible diamètre des nanofils), soit ii) par le transport diffusif des réactifs en solution lorsque le paramètre *S* est plus élevé (haute densité et large diamètre des nanofils).

Cheng *et al.* ont alors adapté le modèle utilisé par Boecker *et al.* pour relier la vitesse de croissance des plans *c* des nanofils (vitesse de croissance axiale), noté  $R_{c-plane}$ , à ce paramètre *S* et à la concentration en ions  $Zn^{2+}$  dans la solution. Il s'agit ici de considérer les processus en série de transport des ions  $Zn^{2+}$  de la solution jusqu'aux plans *c* des nanofils correspondant à l'interface de croissance, et la consommation de ces ions à l'interface pour former le ZnO. Une représentation schématique du modèle de croissance est montrée Figure 2.15.



**Figure 2.15** Illustration schématique du modèle de croissance des nanofils de ZnO limité par les phénomènes de diffusion des ions  $Zn^{2+}$  et de leur réaction à l'interface de croissance. Adapté de Cheng *et al.* [358].

On considère d'abord dans ce modèle que la concentration en ions  $Zn^{2+}$  dans la solution, loin de l'interface de croissance, notée  $C_{\infty}$ , reste constante. La diffusion des ions  $Zn^{2+}$  dans la solution vers l'interface de croissance est modélisée par la seconde loi de Fick :

$$J_{Zn} = -D \frac{dC_{Zn}}{dz} \quad (2.3)$$

avec  $J_{Zn}$  le flux d'ions  $Zn^{2+}$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ],  $D$  le coefficient de diffusion des ions  $Zn^{2+}$  en solution aqueuse à  $90^{\circ}C$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ],  $C_{Zn}$  la concentration en ions  $Zn^{2+}$  proche de l'interface de croissance [ $m^{-3}$ ], et  $z$  la distance par rapport à l'interface de croissance [m].

On suppose ensuite que la diffusion est statique et qu'elle a lieu sur une épaisseur de fluide  $\delta$  [m] adjacente à l'interface de croissance, appelée épaisseur de couche stagnante, dans laquelle il n'y a pas d'écoulement, et seulement du transport diffusif. La concentration en ions  $Zn^{2+}$  à la distance  $z = \delta$  de l'interface de croissance est alors  $C_{Zn}(\delta) = C_{\infty}$ . La concentration à  $z = 0$  est notée  $C_0$ . Dans ce cas, le flux  $J_{Zn}$  s'écrit :

$$J_{Zn} = D \frac{C_{\infty} - C_0}{\delta} \quad (2.4)$$

La vitesse de la réaction de déshydratation de  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  pour la formation de ZnO à la surface des plans  $c$  des nanofils, notée  $G_{Zn}$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ], s'écrit, pour une réaction chimique du premier ordre :

$$G_{Zn} = k_1 C_0 S \quad (2.5)$$

avec,  $k_1$  la constante de vitesse de réaction pour la cristallisation du ZnO à la surface au premier ordre [ $m \cdot s^{-1}$ ].

La conservation de la masse implique un équilibre entre le flux des ions  $Zn^{2+}$  et leur incorporation à la surface des nanofils :

$$J_{Zn} = G_{Zn} \quad (2.6)$$

En combinant les équations (2.4), (2.5), et (2.6), il est possible d'exprimer la concentration  $C_0$  par :

$$C_0 = \frac{C_\infty}{1 + \frac{k_1 \delta}{D} S} = \frac{C_\infty}{1 + \Phi}; \text{ avec } \Phi = \frac{k_1 \delta}{D} S \quad (2.7)$$

$\Phi$  est le module de Thiele. C'est une mesure du rapport entre la vitesse de réaction à la surface et la vitesse de diffusion à travers la couche stagnante. Pour  $\Phi \gg 1$ , on a  $C_0 \ll C_\infty$  et la croissance des nanofils est limitée par la diffusion, tandis que pour  $\Phi \ll 1$ , on a  $C_0 \sim C_\infty$  et la croissance des nanofils est limitée par la réaction à la surface. La limite entre les deux régimes de croissance est obtenue pour  $\Phi = 1$ , ce qui correspond à une certaine valeur critique de S, notée  $S_c$ , qui se calcule par la formule :

$$S_c = \frac{D}{k_1 \delta} \quad (2.8)$$

La vitesse de consommation des ions  $Zn^{2+}$ ,  $G_{Zn}$ , est liée à la vitesse de croissance axiale des nanofils,  $R_{c-plane}$ , par :

$$G_{Zn} = R_{c-plane} \rho S \quad (2.9)$$

avec  $\rho$  la densité molaire du ZnO [ $m^{-3}$ ].

Il est ainsi possible d'exprimer  $R_{c-plane}$  en fonction des différentes constantes ( $k_1$ ,  $\delta$ ,  $\rho$ , D) et des paramètres mesurables et connus (S, et  $C_\infty$ ) en combinant l'équation (2.9) avec l'équation (2.5) :

$$R_{c-plane} = \frac{k_1 C_0 S}{\rho S} \quad (2.10)$$

puis avec l'équation (2.7) pour obtenir :

$$R_{c-plane} = \frac{k_1 C_\infty}{\rho(1 + \Phi)} = \frac{k_1 C_\infty D}{\rho D + \rho \delta k_1 S} \quad (2.11)$$

La vitesse de croissance réciproque des nanofils évolue ainsi linéairement avec le paramètre S selon la relation :

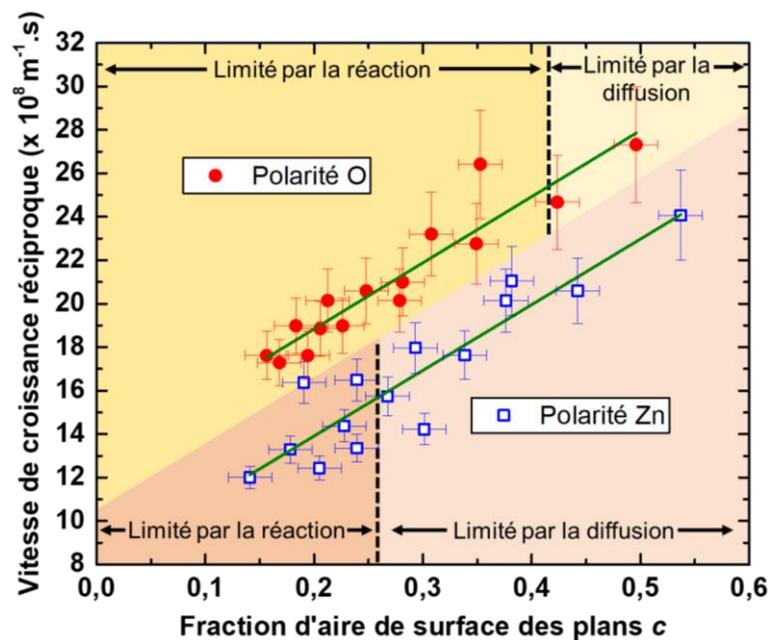
$$\boxed{\frac{1}{R_{c-plane}} = \frac{\rho}{C_\infty k_1} + \frac{\rho \delta}{C_\infty D} S} \quad (2.12)$$

### 2.2.3.3 Régime de croissance et vitesse de réaction à la surface

Les réseaux de nanofils de ZnO ordonnés formés sur les monocristaux de ZnO de polarité O et Zn dans le cadre de cette étude se prêtent bien à une analyse par cette approche en raison de leur excellente uniformité structurale. Il s'agit ici d'extraire les paramètres  $k_1$ ,  $\delta$  et  $S_c$  pour les nanofils de polarité O et Zn, à partir des mesures expérimentales des dimensions des nanofils obtenues pour les différents domaines. Cela nécessite de supposer que la croissance des nanofils de ZnO sur un domaine n'est pas affectée par les domaines adjacents,

ce qui est ici raisonnable en raison des distances significatives séparant les différents domaines.

Le paramètre  $S$  est déterminé pour chaque domaine en utilisant les images MEB en vue de dessus correspondantes et le logiciel ImageJ pour mesurer l'aire de surface moyen des plans  $c$  des nanofils, que l'on multiplie ensuite par la densité de nanofils. Les valeurs mesurées pour les différents domaines sont compris entre 0,14 et 0,54. Les vitesses de croissance axiale ( $R_{c-plane}$ ) expérimentales des nanofils sont déduites pour chaque domaine en divisant la longueur moyenne des nanofils du domaine correspondant (Figure 2.11) par le temps d'élongation. On suppose ici un temps de 140 minutes compte tenu du temps de croissance total de 180 minutes et de la durée de 40 minutes nécessaire pour atteindre la température de croissance de 90°C (Figure 2.14a).



**Figure 2.16** Vitesse de croissance réciproque des plans  $c$  des nanofils de polarité O et Zn en fonction de la fraction d'aire de surface des plans  $c$ . Les lignes vertes correspondent à un ajustement linéaire pour les deux polarités selon l'équation (2.8) avec  $C_{\infty} = 30 \text{ mM}$ ,  $\rho = 4,20 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , et  $D = 2,91 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [519]. Les lignes noires verticales en pointillés délimitent la transition entre les régimes limités par la réaction à la surface et par le transport diffusif pour chaque polarité.

Il est ainsi possible de tracer la vitesse de croissance réciproque des nanofils de ZnO en fonction de  $S$  pour les nanofils des deux polarités (Figure 2.16). Une relation linéaire est observée dans les deux cas, ce qui est confirmé par le bon ajustement de ces résultats expérimentaux avec l'équation (2.12), présentée Figure 2.16, en prenant comme paramètres  $C_{\infty} = 30 \text{ mM}$ ,  $\rho = 4.20 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , et  $D = 2.91 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [519]. Il est ainsi possible d'extraire, à partir de la pente des ajustements, la valeur de la couche stagnante  $\delta$ , tandis que l'intersection avec l'axe des ordonnées permet d'extraire la valeur de la constante de vitesse de réaction à la surface  $k_1$ . Les valeurs pour les deux polarités sont regroupées dans le Tableau 2.1. Le paramètre  $\delta$ , d'environ 3,8 mm, est similaire pour les deux polarités, ce qui est attendu en raison des conditions de croissance identiques utilisés pour les deux

monocristaux de polarité O et Zn. Cela est également en accord avec la valeur obtenue dans le cas de croissances spontanées par Cheng *et al.* [358]. En revanche, la valeur de  $k_1$  est très différente selon la polarité des nanofils, avec  $1,83 \pm 0,13 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la polarité O, et  $2,95 \pm 0,42 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la polarité Zn, c'est-à-dire, environ soixante pour cent plus élevé pour les nanofils de polarité Zn que pour ceux de polarité O.

La valeur critique  $S_c$  pour laquelle la croissance passe d'un régime limité par la réaction à la surface à un régime limité par la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en solution pour chaque polarité est ensuite calculée grâce à l'équation (2.8) et présentée dans le Tableau 2.1. Là encore une différence nette est constatée entre les nanofils de polarité O présentant une valeur de  $0,42 \pm 0,07$  et de polarité Zn présentant une valeur de  $0,26 \pm 0,07$ . La limite entre les deux régimes est indiquée pour chaque polarité Figure 2.16. Il est à noter que la croissance des nanofils de ZnO de polarité O s'effectue majoritairement dans le régime limité par la réaction à la surface (treize domaines sur quinze). L'absence de variation de la longueur des nanofils de polarité O avec le diamètre de trous (Figure 2.11b) peut alors se comprendre en supposant que, dans ce régime, la concentration locale en réactifs en début de croissance au niveau des trous ne dépend pas de leur diamètre, ce qui favorise une vitesse de croissance identique indépendamment du diamètre des trous.

En revanche, dans le cas des nanofils de polarité Zn, la croissance s'effectue dans un régime limité par la diffusion ou par la réaction pour environ la moitié des domaines chacun. La vitesse de réaction à la surface  $k_1$  étant bien plus élevée pour la polarité Zn, le phénomène de diffusion n'est pas assez intense pour compenser l'incorporation rapide des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à l'interface de croissance, particulièrement lorsque la fraction d'aire de surface des plans c est grande. Il y a donc dans ce cas une déplétion locale de la concentration en réactifs à l'interface qui limite la vitesse de croissance. Cet effet est notamment susceptible de se produire dans les premiers stades de la croissance au niveau des trous, et un plus grand diamètre de trous peut mener à une déplétion locale en réactifs plus importante, ce qui limite d'autant plus la vitesse de croissance. Cela peut expliquer la diminution de la longueur des nanofils de ZnO de polarité Zn avec l'augmentation du diamètre de trous observée Figure 2.11b.

Polarité	$k_1$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$\delta$ [mm]	$S_c$
O	$1,83 \pm 0,13$	$3,81 \pm 0,36$	$0,42 \pm 0,07$
Zn	$2,95 \pm 0,42$	$3,78 \pm 0,46$	$0,26 \pm 0,07$

**Tableau 2.1** Valeurs des paramètres  $k_1$ ,  $\delta$ , et  $S_c$  extraites pour les nanofils de polarité O et Zn.

Les résultats expérimentaux apparaissent ainsi être en très bon accord avec le modèle de croissance basé sur l'analyse des phénomènes compétitifs de transport diffusif et de réaction à la surface. Ce modèle ne prend toutefois pas en compte tous les processus chimiques impliqués dans la nucléation et la croissance des nanofils et se révèle ainsi limité pour comprendre l'impact des différents paramètres (polarité, motifs, condition de croissance) sur les propriétés des réseaux de nanofils. D'abord, les conditions locales de température et de concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  en solution sont susceptibles de varier dans le temps. Le paramètre  $S$  varie également au cours de l'élongation des nanofils, et on peut s'attendre à ce que la concentration initiale en ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $C_\infty$ , diminue au cours de la croissance en raison

des croissances homogène et hétérogène. En outre, la dynamique de nucléation peut également être affectée par la polarité, puisque la qualité structurale des surface de polarité O et Zn est typiquement différente, avec une plus grande densité de marches pour la polarité Zn [234, 240, 244, 294, 350, 409]. Enfin, la durée des différentes phase de la croissance, incluant les phases d'incubation, de nucléation et d'élongation sont susceptibles de varier en fonction de la polarité [520]. Néanmoins, nous pouvons supposer que cette variation est faible comparée au temps de croissance total de 180 min.

## 2.2.4 Effet de la polarité sur le mécanisme de croissance

Les résultats expérimentaux associés au modèle théorique montrent ainsi que la polarité de la surface de nucléation et la polarité des nanofils de ZnO influencent nettement la vitesse de réaction à la surface des ions  $Zn^{2+}$ . Différentes contributions sont susceptibles d'expliquer cet effet de la polarité. Il y a d'abord la configuration des liaisons pendantes à l'interface de croissance, qui dépend à la fois de la polarité de la surface et de sa terminaison, susceptibles d'avoir un impact à la fois dans les phases de nucléation et d'élongation. Une seconde contribution probable inclut des interactions spécifiques, telles que les interactions électrostatiques, entre les surfaces polaires chargées et les espèces ioniques en solution aqueuse tels que les ions  $Zn^{2+}$  et  $HO^-$ . Une représentation schématique des mécanismes pouvant expliquer l'effet de la polarité sur la vitesse de croissance des nanofils de ZnO est présentée Figure 2.17.

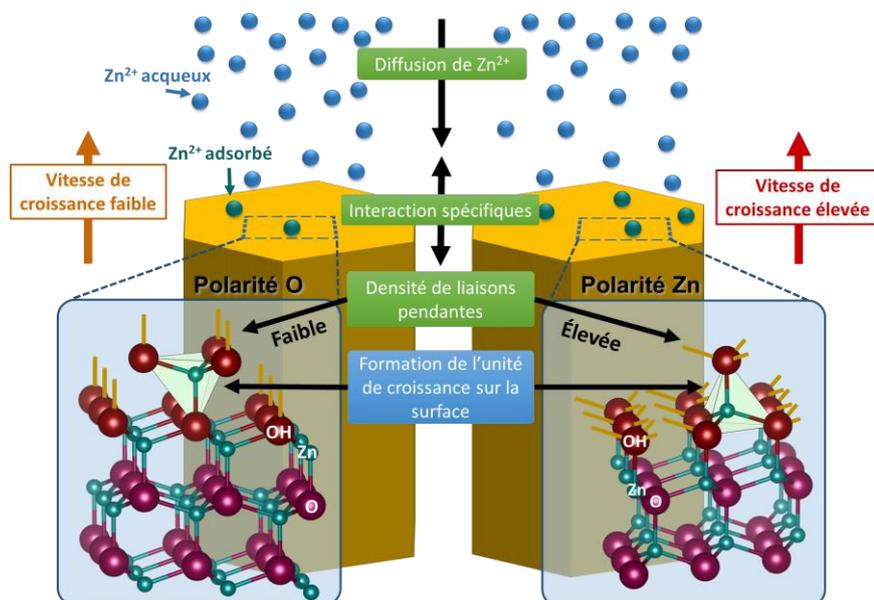


Figure 2.17 Représentation schématique des mécanismes pouvant expliquer l'effet de la polarité sur la vitesse de croissance des nanofils de ZnO.

## 2.2.4.1 Densité des liaisons pendantes à la surface

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre I, la plus grande vitesse de croissance des couches monocristallines de polarité Zn, comparé aux couches de polarité O a déjà été rapporté dans la littérature pour les techniques de dépôt en phase vapeur [249, 251, 262]. Les différences de densité des liaisons pendantes à l'interface de croissance sont communément invoquées pour expliquer ce phénomène [262]. Dans des conditions riches en oxygène, il est attendu que les surfaces de polarités O et Zn soient toutes deux terminées par une couche d'atomes d'oxygène. Dans cette configuration, chaque atome d'oxygène sur la surface de polarité Zn est lié à un seul atome de Zn de la couche inférieure et présente trois liaisons pendantes dans l'axe  $c$ , tandis que, pour la surface de polarité O, les atomes d'oxygène sont liés à trois atomes de zinc de la couche inférieure et exposent donc une seule liaison pendante à la surface. Ces deux situations sont illustrés Figure 2.17. Par conséquent, la densité de liaison pendantes est trois fois plus grande pour la polarité Zn que pour la polarité O avec des valeurs de 32,8 liaisons pendantes par  $\text{nm}^{-2}$  et de 10,9 liaisons pendantes par  $\text{nm}^{-2}$ , respectivement [521], ce qui conduit à une incorporation plus efficace des atomes de zinc sur la surface de polarité Zn, et donc à une plus grande vitesse de croissance.

La croissance préférentielle des cristaux de ZnO selon la direction de polarité Zn par croissance hydrothermale à haute température [261, 263, 278] a également été liée à la configuration distincte des liaisons pendantes en fonction de la direction de croissance considérée. Dans les conditions hydrothermales, la croissance cristalline se fait typiquement par la formation d'unités de croissance qui sont ensuite incorporées à l'interface [278]. La vitesse d'incorporation de ces unités de croissance dépend de la structure de l'interface. Dans le cas de la croissance hydrothermale des cristaux de ZnO, l'unité de croissance est typiquement formé des ions  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  [278]. La relation d'orientation entre l'unité de croissance et l'interface s'établit par la réaction de déshydratation, et c'est l'orientation du tétraèdre  $\text{Zn} - \text{O}_4^{6-}$  à l'interface qui définit la vitesse d'incorporation. La face de polarité Zn expose des coins du tétraèdre à l'interface susceptibles de se lier à trois unités de croissance, tandis que la face de polarité O expose des faces du tétraèdre qui ne sont susceptibles de se lier qu'à une unité de croissance, d'où la vitesse de croissance plus préférentielle dans la direction de polarité Zn.

Des arguments similaires peuvent être en grande partie invoqués dans le cas de la croissance par dépôt en bain chimique pour expliquer la différence significative de vitesse de réaction à la surface pour les nanofils de polarité O et Zn.

La configuration des liaisons pendantes des surfaces polaires du ZnO est liée aux mécanismes de stabilisation de ces surfaces, présentés au Chapitre I, section I.1.3. Ceux-ci incluent typiquement l'adsorption d'espèces tels que H et OH. Il a ainsi été montré que l'adsorption des molécules d'eau sur les surfaces du ZnO de polarité O et Zn est dissociative, avec pour conséquence l'hydroxylation de ces surfaces [290, 305, 522, 523]. Ce mécanisme permet de stabiliser les surfaces polaires du ZnO sur une large gamme de températures et de pH [245, 288, 524]. L'hydrolyse des surfaces des oxydes métalliques en milieu aqueux est un phénomène largement observé [354] et se traduit dans le cas du ZnO par la formation d'une

couche d'hydroxyde  $Zn - OH$  à la surface. Cette couche est importante à considérer à la fois pour la phase de nucléation et de croissance des nanofils par dépôt en bain chimique.

En outre, dans les conditions de croissance utilisées, le zinc, présent en solution sous la forme d'ions  $Zn^{2+}$  ou  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ , constitue le réactif limitant la croissance. Au contraire, l'oxygène est constamment alimenté, à la fois par les ions  $HO^-$  extrêmement mobiles en solution aqueuse, et possiblement par la dissociation des molécules d'eau à la surface du ZnO. On peut donc considérer que, pendant les phases de nucléation et d'élongation des nanofils, les surfaces du ZnO de polarité O et Zn sont constamment recouvertes d'une couche de groupements d'hydroxydes. Les ions  $Zn^{2+}$  en provenance de la solution interagissent avec les liaisons pendantes de ces groupements OH à l'interface de croissance et avec les ions  $HO^-$  en solution pour former l'unité de croissance, telle que représenté Figure 2.17. Dans cette configuration, la densité de liaisons pendantes est trois fois plus grande pour la surface de polarité Zn que pour la surface de polarité O, ce qui favorise la nucléation et l'élongation des nanofils de polarité Zn et se traduit par la plus grande vitesse de croissance mesurée expérimentalement.

#### 2.2.4.2 Interactions avec les espèces ioniques en solution aqueuse

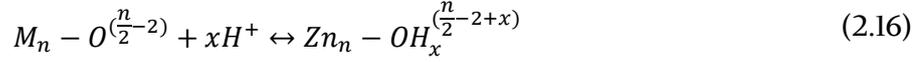
Les propriétés physico-chimiques des surfaces des oxydes métalliques en solution aqueuse sont dominées par leur hydratation et leur charge électrique [525]. C'est la différence de potentiel chimique entre les atomes d'oxygène au sein du solide et ceux au sein de la solution qui conduit à l'hydratation des surfaces [525]. Suivant la nature de l'oxyde, la surface considérée et les caractéristiques de la solution tels que le pH, les groupes hydroxyles en surface ( $M - OH$ ), avec M le cation métallique, sont susceptibles d'être neutres, ou bien d'être chargés positivement ou négativement en réagissant avec des ions  $H^+$  ou  $HO^-$  [354] :



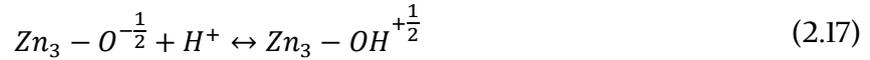
Le pH pour lequel la charge de surface globale est nulle est un paramètre crucial caractérisant les propriétés des surfaces en solution. On distingue le point de charge nulle (PCN) et le point isoélectrique (PIE). Le PCN est utilisé pour décrire une surface neutre en l'absence de charges positives ou négatives tandis que le PIE est utilisé pour décrire une surface neutre présentant un nombre égale de charges positives et négatives [525]. Ces deux valeurs sont souvent confondues dans la littérature. Elles sont directement liées à la nature de l'oxyde considéré.

Les valeurs du PIE du ZnO sont rapportées entre 7,5 et 10,3 dans la littérature [354, 526, 527]. Celles-ci sont systématiquement supérieures au pH de la solution de croissance des nanofils de ZnO, qui varie de 5,57 à 5,42 au cours de la croissance. Les surfaces hydroxylées du ZnO sont par conséquent chargées positivement au sein de la solution de croissance. Le caractère plus ou moins basique d'une surface, caractérisée par un PCN ou un PIE plus ou moins élevé, dépend fortement de la charge non compensée des atomes d'oxygène en

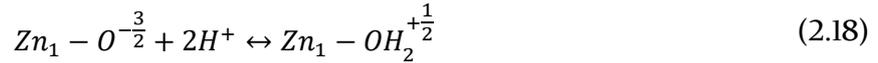
surface, qui est liée au nombre de liaisons pendantes par atome d'oxygène [525]. La charge non-compensée des atomes d'oxygène en surface ( $\xi$ ) s'écrit  $\xi = nv - 2$  (2.15), avec  $n$  le nombre de liaisons partant d'un atome d'oxygène en surface vers un cation Zn,  $v$  le rapport de la charge du cation (+2 pour Zn) à son nombre de coordination (4 dans ZnO). La protonation de la surface du ZnO peut écrire dans le cas général [525] :



Pour les surfaces de ZnO de polarité O, les atomes d'oxygène en surface sont liée à trois atomes de zinc de la couche inférieure ( $n = 3$ ), ils portent donc une charge partielle de  $-\frac{1}{2}$ , et la protonation de la surface s'écrit :



Pour les surfaces de ZnO de polarité Zn, les atomes d'oxygène en surface sont liée à un seul atome de zinc de la couche inférieure ( $n = 1$ ), ils portent donc une charge partielle de  $-\frac{3}{2}$ , et la protonation de la surface s'écrit :



La coordination des atomes d'oxygène étant différente sur la surface de polarité O et de polarité Zn, on s'attend ainsi à ce que ces surfaces présentent un PIE distinct. Le PCN, mesuré par Valtiner *et al.* pour la surface de polarité Zn est de 8,7 [524]. Il n'existe malheureusement pas de mesure spécifique pour la surface de polarité O à ce jour. D'après les équations (2.17) et (2.18) la concentration en ions  $H^+$  nécessaire pour compenser la charge de surface est plus grande pour les surfaces de polarité Zn que pour celles de polarité O. On peut donc supposer que le PIE des surfaces de polarité O est supérieure à celles de polarité Zn. Les ions  $Zn^{2+}$  ainsi que les complexes hydroxo et amine de zinc présents en solution sont également susceptibles de participer et d'augmenter la charge de surface positive du ZnO [354]. Les ions  $Zn^{2+}$  étant les espèces dominantes dans la gamme de pH considérée, une adsorption spécifique sous la forme  $(Zn - OZn^+)$  est attendue [354].

La charge positive des surfaces du ZnO est responsable d'interactions électrostatiques conduisant à la formation d'une double couche électrique typiquement composée d'ions négatifs  $HO^-$  [525]. Le potentiel électrostatique à la limite de cette double couche, correspondant au plan de glissement du solvant, est appelée potentiel zêta. Ce potentiel dépendent fortement du pH, de la température, des impuretés, de la concentration de la solution et également de l'orientation cristalline, de la terminaison et des reconstructions de surface [512, 528, 529]. Les différences des propriétés physico-chimiques des surfaces du ZnO de polarité O et de polarité Zn, notamment du point de vue du PIE, suggèrent que des variations significatives du potentiel zêta peuvent avoir lieu selon la polarité.

Les différences attendues en matière de PIE et de l'intensité du potentiel zêta en fonction de la polarité de la surface doivent ainsi avoir un impact non négligeable sur l'interaction des ions  $Zn^{2+}$  et  $HO^-$  avec les surfaces de polarité O et Zn, ce qui est susceptible de favoriser ou d'inhiber l'incorporation des ions  $Zn^{2+}$  et donc d'affecter la vitesse de croissance.

## 2.3 Propriétés électriques et optiques des nanofils de polarité oxygène et zinc

Dans cette seconde étude, la résistivité électrique des nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn, obtenus par dépôt en bain chimique selon le protocole expérimental présenté en section 2.1, est mesurée par deux méthodes de type quatre pointes sur plusieurs dizaines de nanofils permettant ainsi une analyse statistique. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec des groupes de recherche ayant développé une expertise dans la caractérisation fine et contrôlée des propriétés électriques des nanofils uniques, à l'Institut Néel avec Fabrice Donatini et Julien Pernot [325, 530-532] et à l'Université de Swansea avec Alex Lord [323, 533-536].

Des caractérisations optiques de spectroscopie de diffusion Raman à température ambiante et de cathodoluminescence à basse température résolue en temps sont effectuées sur les nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn et mises en lien avec les caractérisations électriques afin de déterminer l'origine de la conductivité résiduelle de type  $n$  observée dans ces nanofils. Ces résultats font l'objet d'un article publié dans *Journal of Physical Chemistry C* [537].

### 2.3.1 État de l'art

#### Caractérisations électriques des nanofils de ZnO

L'évaluation et le contrôle des propriétés de transport électrique des nanofils de ZnO est crucial, à la fois pour la compréhension du comportement électrique de ces objets unidimensionnels, en lien avec leurs propriétés morphologiques, optiques, et chimiques, ainsi que pour leur intégration efficace au sein de dispositifs.

Les difficultés et précautions nécessaires à mettre en œuvre pour la caractérisation électrique des nanofils de ZnO ont été mises en évidence dans un article de Schlenker *et al.* [324]. Des variations de résistivité importantes sur plusieurs ordres de grandeur ( $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ), ont été observées en comparant les résultats obtenus par différents groupes pour des mesures sur nanofils de ZnO unique élaborés par des techniques de dépôt en phase vapeur. De multiples facteurs susceptibles d'expliquer les différences observées ont été identifiés tels que i) la technique et les conditions de croissance utilisées qui peuvent impacter la qualité cristalline, la densité de défauts et la morphologie de surface des nanofils ; ii) les conditions environnantes (de stockage et de mesure), telles que l'atmosphère et la luminosité, qui sont liées à l'occupation des états de surface du ZnO et dont l'effet est exacerbé par le haut facteur de forme des nanofils et enfin iii) la technique de mesure utilisée qui est susceptible d'introduire des erreurs de reproductibilité à travers les résistances de contact et les différentes étapes des procédés (*e.g.* lithographie), pouvant altérer les propriétés de surface des nanofils [323, 324]. Le développement de procédures de mesures rigoureuses et bien contrôlées ont ainsi été nécessaires [323, 325, 530].

Lord *et al.* ont mesuré la résistivité de nanofils de ZnO élaborés par dépôt en phase vapeur avec ou sans catalyseur, et par croissance hydrothermale, avec une atmosphère contrôlée sous ultravide et une méthode quatre pointes avancée utilisant des pointes STM [323]. La résistivité électrique de ces nanofils varie de 0,02  $\Omega \cdot \text{cm}$  à 2  $\Omega \cdot \text{cm}$  pour des rayons de 40 nm à 160 nm. Il n'y a pas de tendance qui se dégage entre la résistivité et la technique de croissance utilisée. En revanche, une augmentation de la résistivité est observée avec la diminution du rayon des nanofils. Cela a été associé à l'adsorption d'espèces environnantes, réduisant la section de conduction effective, et dont l'effet est plus important pour les faibles rayons de nanofils. La variation de résistivité électrique observée pour un même rayon de nanofil, qui apparaît plus importante pour les plus faibles diamètres, a également été associée majoritairement à des variations de l'occupation des états de surface et possiblement à des variations de dopage. Cette étude, associée à des mesures de spectrométrie photoélectronique X (XPS pour *X-ray photoelectron spectroscopy*) effectuées dans une autre publication [533], mettent en évidence le rôle dominant de l'occupation des états de surface pour les propriétés électriques des nanofils de ZnO. La formation d'une couche d'accumulation ou de déplétion des électrons à la surface altère la résistivité des nanofils de façon significative pour des rayons inférieurs à 50 nm [323, 325, 533]. La transition d'un régime de transport limité par le volume du nanofil en son cœur et par sa surface est estimée pour un rayon d'environ 20 nm [538]. Dans le cas de nanofils de ZnO d'un rayon compris entre 50 nm et 175 nm, avec des densités de porteurs de charges élevées, de l'ordre de  $(1-5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  élaborés par MOCVD, la conduction est de type métallique et largement dominée par le cœur du nanofil [325].

La résistivité électrique et les densités de porteurs de charges correspondantes rapportées dans la littérature pour des mesures sur nanofils de ZnO uniques élaborés par différentes méthodes sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tous les nanofils de ZnO mesurés présentent une conductivité résiduelle de type *n*. Des variations significatives de résistivité électrique et de densité de porteurs de charge sont observées suivant la technique de croissance utilisée. Nous voyons également que ces types de mesures ont majoritairement été effectués sur des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en phase vapeur. En revanche très peu de mesures sont rapportées pour les nanofils de ZnO déposés en bain chimique. La question de l'effet de la polarité sur les propriétés électriques des nanofils reste encore ouverte et les liens entre les propriétés électriques, telles que l'origine de la conductivité résiduelle de type *n*, et les propriétés optiques de ces nanofils sont également très peu étudiés.

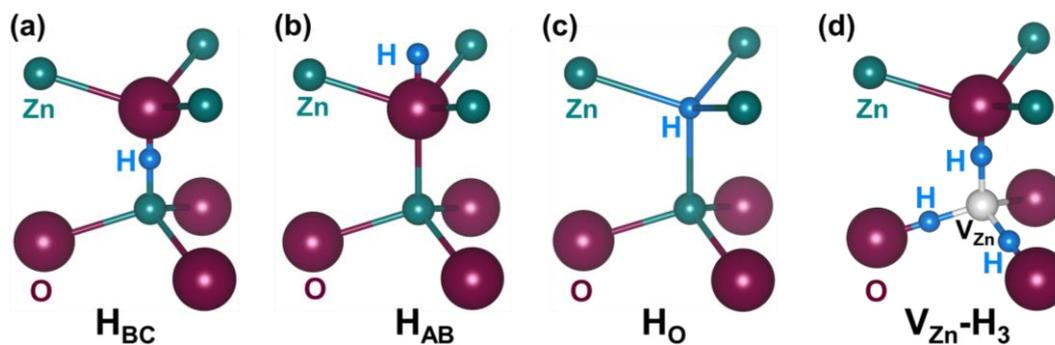
Méthode d'élaboration	Technique de mesure	Résistivité [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Densité de porteurs de charges [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Référence
MBE	Deux pointes	$\sim 2$	-	[539]
Dépôt en phase vapeur	Quatre pointes	0,93	$9,6 \times 10^{17}$	[134]
Réduction et oxydation de poudre de ZnS	Quatre pointes	0,24	-	[540]
VLS	Transistor à effet de champ	0,84 - 11,3	-	[331]
Évaporation thermique	Deux pointes	0,67 - 5,6	$10^{17} - 10^{18}$	[541]
Dépôt en bain chimique	Spectroscopie terahertz résolue en temps	-	$10^{18}$	[542]
Dépôt électrochimique	Spectroscopie d'impédance électrochimique	-	$6 \times 10^{19}$	[543]
Dépôt en phase vapeur	Quatre pointes	$1 - 10^3$	-	[324]
Évaporation thermique (catalyse Au)	Quatre pointes	$\sim 0,1$	$\sim 6 \times 10^{17}$	[544]
VLS	Quatre pointes	0,022	-	[545]
Dépôt en phase vapeur	Transistor à effet de champ	-	$\sim 2-3 \times 10^{17}$	[546]
Dépôt en phase vapeur	Quatre pointes	0,3 - 2	-	[323]
Croissance hydrothermale	Quatre pointes	0,02 - 0,7	-	[325]
MOCVD	Quatre pointes	$\sim 6,3 \times 10^{-3}$	$(1-5) \times 10^{18}$	[325]
Dépôt en bain chimique	Capacité à balayage	-	$5 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$	[547]

**Tableau 2.2** Résistivité électrique et/ou densité de porteurs de charge mesurée pour des nanofils de ZnO obtenus par différentes méthodes d'élaboration.

### Le dopage hydrogène du ZnO

Le rôle de l'hydrogène sur les propriétés électriques et optiques des nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn élaborés par dépôt en bain chimique étant mis en évidence par l'étude présentée dans cette section, nous décrivons ici succinctement les différents types de défauts associés à l'hydrogène dans ZnO pouvant expliquer la conductivité résiduelle de type  $n$ .

Des calculs DFT effectués par Van de Walle *et al.* ont d'abord montré que l'hydrogène en site interstitiel chargé positivement est susceptible de former des défaut donneurs superficiels thermodynamiquement stables dans ZnO [188]. Différentes configurations possibles ont été identifiées dans lesquelles l'hydrogène s'incorpore en site interstitiel en formant une liaison  $O - H$ . Cela peut s'effectuer en plaçant l'atome entre la liaison  $Zn - O$  dans l'axe  $c$  ou dans le plan basal, noté respectivement  $H_{BC,\parallel}$  et  $H_{BC,\perp}$  (avec BC l'abréviation de *bond-center*) ou bien, dans une configuration anti-liante, dans l'axe  $c$  ou dans le plan basal, notée respectivement  $H_{AB,\parallel}$  et  $H_{AB,\perp}$  (avec AB l'abréviation de *anti-bonding*). Les configurations  $H_{BC,\parallel}$  et  $H_{AB,\parallel}$  sont illustrées Figure 2.18a,b, respectivement. L'hydrogène peut également se substituer à l'oxygène et se lier à quatre atomes de zinc voisins formant ainsi un donneur superficiel, noté  $H_O$ , stable thermodynamiquement dans un état de charge positif [548]. Cette configuration est illustrée Figure 2.18c.



**Figure 2.18** Représentation schématique de la structure wurtzite du ZnO incorporant différents types de défauts à base d'hydrogène. (a) L'hydrogène est situé au centre de la liaison Zn – O dans l'axe  $c$  ( $H_{BC,\parallel}$ ). (b) L'hydrogène est en site anti-liant ( $H_{ABC,\parallel}$ ) (c) L'hydrogène est substitué à une lacune d'oxygène ( $H_O$ ). (d) L'hydrogène forme de multiples liaisons  $O - H$  associées à une lacune de zinc ( $V_{Zn} - H_n$ ), représenté ici avec  $n=3$ .

Les énergies de formation de l'hydrogène en site interstitiel ou en substitution de l'oxygène dans ZnO apparaissent relativement basses en raison de la formation de liaison  $O - H$  relativement forte. Ces énergies de formation sont typiquement plus faibles que l'énergie de formation de la lacune d'oxygène sur toutes les positions possibles du niveau de Fermi, indiquant ainsi la possibilité de former ces défauts en concentration suffisante pour expliquer la conductivité résiduelle de type  $n$  dans ZnO [188]. L'augmentation de la conductivité de type  $n$  par l'exposition de monocristaux de ZnO à l'hydrogène fut ainsi rapportée dès les années 1950 par Thomas et Lande [549] et confirmée expérimentalement à de nombreuses reprises pour des monocristaux et des couches minces de ZnO [550–553].

Des mesures de spectroscopie de diffusion Raman et infrarouge, associées à des mesures de photoluminescence effectuées par Lavrov *et al.* sur des monocristaux de ZnO ont permis d'identifier expérimentalement la présence de défauts de type  $H_{BC}$  et  $H_O$ , et de déterminer leur énergies d'ionisation de 47 meV et 53 meV, respectivement [191, 554]. Les défauts de type  $H_O$  apparaissent typiquement plus stables thermiquement, jusqu'à 500-700°C [192, 554], que les défauts de type  $H_{BC}$ , stables jusqu'à 150-190°C [554–556]. La faible barrière de diffusion de  $H_{BC}$ , d'environ 0,5 eV [557], favorise en effet sa diffusion au cours du recuit. L'hydrogène alors mobile est susceptible d'être piégé au niveau de lacunes d'oxygène pour former des défauts de type  $H_O$  [192], ou bien de former des molécules  $H_2$  inactives électriquement [554, 556]. On s'attend également à ce que l'hydrogène de type  $H_{BC}$  proche de la surface diffuse en dehors du ZnO pendant le recuit [558].

Lee *et al.* ont rapporté par des mesures de photoluminescence la formation de complexes de défauts donneurs superficiels dans lesquelles des liaisons  $O - H$  sont formées au niveaux de lacunes d'oxygène [559]. Des calculs théoriques effectués par Krazhanov *et al.* dans le cas de ZnO déficient en zinc ont supporté la possibilité de saturer les liaisons pendantes des atomes d'oxygènes au niveau des lacunes de zinc par la formation de multiples liaisons  $O - H$  [560]. Quatre défauts de ce type sont ainsi possibles suivant le nombre de liaisons  $O-H$  formées, elles sont typiquement notées ( $V_{Zn} - H_n$ ), avec  $n$  égal à 2, 3 ou 4. Parmi ces

configurations seules  $n=3$  et  $n=4$  donnent lieu à des défauts donneurs peu profonds [560]. La formation des défauts avec  $n=3$  et  $n=4$  apparaît également favorable thermodynamiquement par rapport aux configurations  $n=1$  ou  $n=2$  [560–562]. Ce type de complexe de défaut est illustré Figure 2.18d avec  $n=3$ .

## 2.3.2 Caractérisations électriques sur nanofil unique

### 2.3.2.1 Élaboration des nanofils

Les nanofils de ZnO des deux polarités sont d'abord élaborés par dépôt en bain chimique sur des monocristaux de ZnO de polarité O et Zn recouverts d'un motif carré avec un diamètre de trous de  $143 \pm 8$  nm et une période de trous de  $1004 \pm 6$  nm, tel que présenté Figure 2.4a. La croissance est effectuée selon la procédure présentée en section 2.1, en même temps et de façon identique pour les monocristaux de chaque polarité dans des conditions standard (concentration de 30 mM, température de  $90^\circ\text{C}$ , durée de 3 h). Des images MEB des nanofils utilisés pour cette étude sont présentés Figure 2.5. Les réseaux de nanofils ainsi obtenus sont d'une très bonne uniformité avec une longueur moyenne de  $3242 \pm 85$  nm pour les nanofils de polarité O et de  $3963 \pm 60$  nm pour les nanofils de polarité Zn. On retrouve une différence de vitesse de croissance entre les deux polarités telle qu'étudiée dans la partie précédente.

Les réseaux ordonnés de nanofils de ZnO verticaux à polarité contrôlée ainsi préparés sont ensuite dispersés mécaniquement sur la surface plane d'un wafer de silicium recouvert d'une couche de  $\text{SiO}_2$  d'une épaisseur de 100 nm obtenue par oxydation thermique. Les nanofils de polarité O et Zn sont dispersés sur un substrat différent. Des images MEB en vue de dessus des nanofils reposant sur leurs parois verticales sur la couche de  $\text{SiO}_2$  sont montrées Figure 2.19.

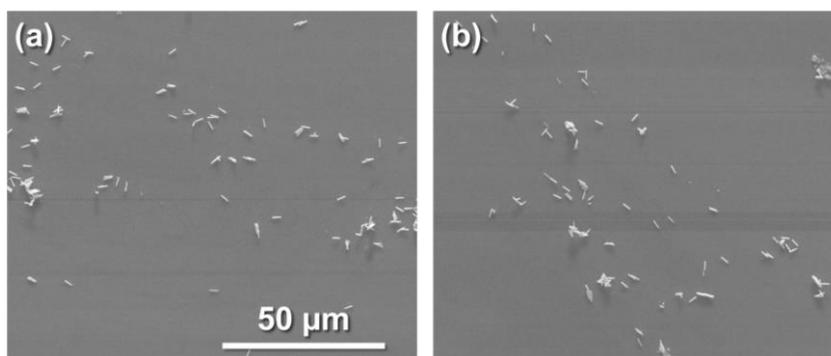


Figure 2.19 Images MEB en vue de dessus des nanofils de ZnO de polarité (a) O et (b) Zn mécaniquement dispersés sur un substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

### 2.3.2.2 Mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes

Les caractérisations électriques sur nanofil unique sont effectuées selon deux types de configurations : i) par la méthode des quatre pointes utilisant des contacts métalliques déposés aux extrémités des nanofils selon une méthode développée à l'Institut Néel par Fabrice Donatini et Julien Pernot ; et ii) par la méthode des quatre pointes en utilisant un nano-manipulateur muni de pointes STM directement en contact avec les nanofils, selon une méthode développée à l'Université de Swansea par Alex Lord.

#### Contact métallique

Les quatre contacts métalliques Ti/Au sont déposés aux extrémités des nanofils de ZnO par une méthode hybride combinant la lithographie assistée par faisceau d'électrons et l'imagerie de cathodoluminescence à basse température. Il s'agit de repérer la position des nanofils de ZnO recouverts d'une résine photosensible avec le signal de cathodoluminescence émis par le ZnO, ce qui permet ensuite de former les motifs par lithographie assistée par faisceau d'électrons à la position désirée avec une haute résolution spatiale. Cette technique permet de s'affranchir de la fabrication de marques d'alignement et d'imagerie MEB qui sont des étapes coûteuses en temps. Cette procédure est présentée plus en détail dans une publication de Donatini *et al.* [530].

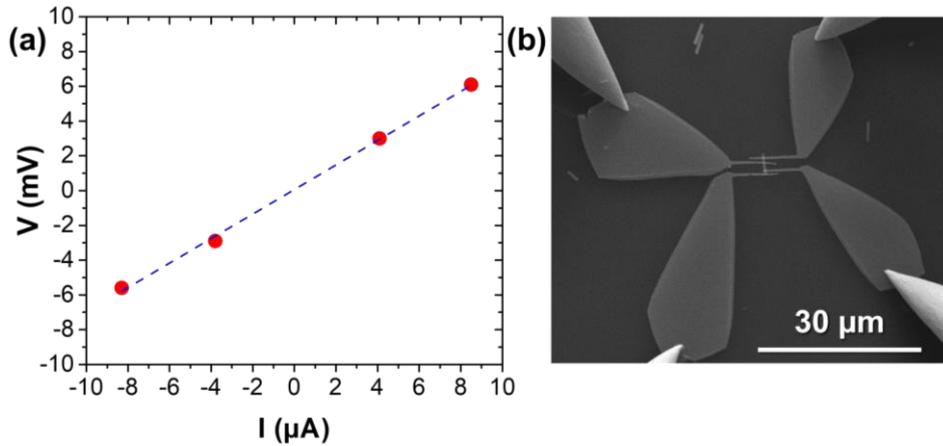
Les nanofils de ZnO sont d'abord entièrement recouverts par une couche de planarisation d'une épaisseur de 1,96  $\mu\text{m}$  avec la résine LOR7A par enduction centrifuge. L'épaisseur de cette couche est réduite à 375 nm (*e.g.* inférieure au diamètre des nanofils) par une gravure ionique réactive de 5 min en utilisant un plasma  $\text{O}_2$ . Une bicouche PMMA/MMA (500/200 nm) est étalée suivant deux étapes successives d'enduction centrifuge. La lithographie assistée par faisceau d'électrons suivie d'une étape de développement dans une solution de MIKB est ensuite utilisée pour former des ouvertures dans la résine au niveau des extrémités des nanofils. La position des nanofils est repérée à l'aide de leur signal de cathodoluminescence. Les contacts ohmiques Ti/Au (175 nm/50 nm) sont déposés par évaporation thermique. La résine PMMA/MMA restante sur le substrat est enfin retirée dans un bain d'acétone.

L'accès électrique aux quatre contacts métalliques est effectué à l'intérieur d'un MEB FEI Inspect F50 grâce à un nano-manipulateur muni de quatre pointes. Une image MEB de la configuration correspondante est présentée Figure 2.20b. Le courant est injecté entre les deux pointes externes tandis que la tension est mesurée entre les deux pointes internes. Le courant est ainsi varié sur une gamme de quelques  $\mu\text{A}$ , ce qui permet de tracer la tension en fonction du courant.

Un exemple d'une telle mesure est présentée Figure 2.20a. La pente de l'ajustement linéaire ( $\frac{dV}{dI}$ ) donne la résistance du nanofil ( $R$  [ $\Omega$ ]). La résistivité correspondante est ensuite déterminée par la formule :

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad (2.19)$$

Avec  $\rho$  la résistivité [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ],  $A$  la section transverse du nanofil [ $\text{cm}^2$ ], calculée à partir du diamètre du nanofil également mesurée à l'aide des images MEB, et  $L$ , la distance séparant les deux contacts internes [ $\text{cm}$ ], mesurée également à l'aide des images MEB.



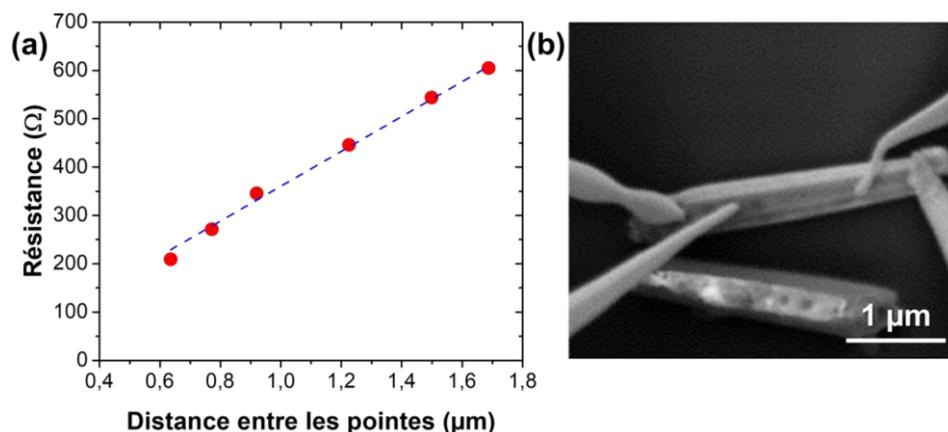
**Figure 2.20** (a) Mesure de la résistivité d'un nanofil de ZnO par la méthode des quatre points en utilisant quatre contacts métalliques déposés aux extrémités du nanofil. Le courant est injecté par les deux contacts externes tandis que la tension est mesurée entre les deux contacts internes. La ligne bleue en pointillés correspond à un ajustement linéaire des points rouges expérimentaux. (b) Image MEB en vue de dessus illustrant la configuration de la mesure.

### Contact direct des pointes

Des mesures additionnelles de résistivité électrique des nanofils de ZnO des deux polarités sont effectuées à l'aide d'un nano-manipulateur muni de pointes STM directement en contact avec les nanofils afin de comparer et confirmer les résultats obtenus à l'aide de la première méthode. Les échantillons de nanofils de ZnO dispersés sur un substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sont placés dans une chambre sous ultravide avec une faible pression de  $1 \times 10^{-11}$  mbar. Les premières mesures sont effectuées après un délai d'attente minimal de 24 heures. Les mesures quatre pointes sont accomplies *in situ* à l'intérieur d'un MEB à l'aide d'un système Omicron LT Nanoprobe et d'un ampèremètre Keithley 2636B. L'oxyde de surface et les contaminations potentielles présentes sur les pointes STM en tungstène sont en grande partie retirés par un recuit par courant direct sous ultravide d'après la méthode proposée par Copley *et al.* [563]. Les pointes sont ensuite manuellement guidées vers un nanofil de ZnO avec un pas de 1 nm jusqu'à ce qu'un courant électrique distinct du bruit soit observé, afin de ne pas introduire de contraintes à la surface des nanofils, qui peuvent affecter les mesures de résistance électrique [535].

Une image MEB des quatre pointes STM en contact avec les parois verticales d'un nanofil de ZnO est présentée Figure 2.21b. La résistance ( $R$ ) du nanofil est ensuite mesurée pour différentes distances séparant les deux pointes internes ( $L$ ) (Figure 2.21a). La pente ( $\frac{dR}{dL}$ ) donnée par l'ajustement linéaire des points expérimentaux permet de calculer la résistivité du nanofil suivant la formule :

$$\rho = \frac{dR}{dL} A \quad (2.20)$$

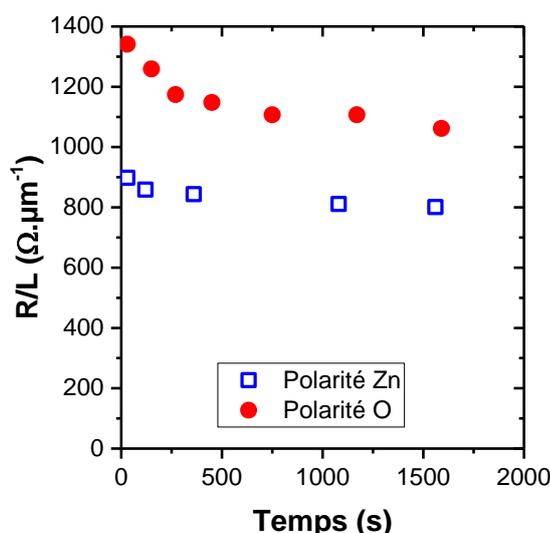


**Figure 2.21** (a) Mesure de la résistivité d'un nanofil de ZnO par la méthode des quatre pointes en utilisant un nano-manipulateur avec des pointes STM directement en contact avec le nanofil. Le courant est injecté par les deux pointes externes tandis que la tension et la résistance correspondante mesurées pour différentes distances entre les pointes internes. La ligne bleue en pointillés correspond à un ajustement linéaire des points rouges expérimentaux. (b) Image MEB en vue de dessus illustrant la configuration de la mesure.

### 2.3.2.3 Résistivité électrique des nanofils de polarité O et Zn

#### Photoconductivité persistante

Des mesures de résistivité électrique sont d'abord effectuées avec la configuration utilisant les contacts métalliques sur des nanofils de ZnO des deux polarités pour évaluer l'effet de l'exposition du nanofil mesuré au faisceau d'électrons. Les nanofils de polarité O et de polarité Zn sont exposés à un faisceau d'électron d'une dose de  $10^6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $t=0$  seconde et leur résistance électrique est mesurée régulièrement après extinction du faisceau pendant environ 1500 secondes. La mesure de  $\frac{R}{L}$  en fonction du temps est présentée Figure 2.22.



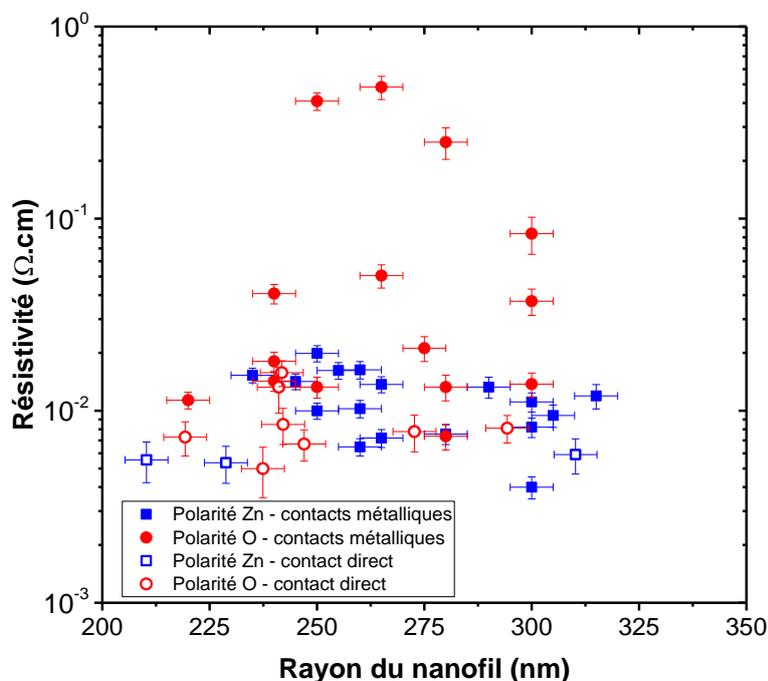
**Figure 2.22** Variation de  $R/L$  dans le temps après exposition au faisceau d'électrons d'un nanofil de ZnO de polarité O et d'un nanofil de polarité Zn. Mesures effectuées avec la méthode des quatre pointes utilisant quatre contacts métalliques.

On observe d’abord une diminution de  $\frac{R}{L}$  pour les nanofils des deux polarités, puis une stabilisation. Ce phénomène de photoconductivité persistante est liée à la désorption de l’oxygène en surface, provoqué par la formation de trous au sein du ZnO résultant des électrons incidents [325]. Les molécules d’oxygène sont ensuite évacuées par le système de pompage ou bien réadsorbées à la surface des nanofils. Afin de s’affranchir de ce phénomène, les mesures de résistivité électrique présentées par la suite sont toujours effectuées après avoir exposé les nanofils un certain temps au faisceau d’électrons.

### Mesure statistique

Un nombre total de 23 nanofils de polarité O et de 20 nanofils de polarité Zn dont les rayons varient entre 210 nm et 310 nm ont été mesurés par ces deux approches afin de permettre une analyse statistique de leur résistivité électrique. Ces mesures sont présentées Figure 2.23.

Pour la configuration utilisant des contacts métalliques, la résistivité électrique varie de  $7,4 \times 10^{-3} \Omega.cm$  à  $4,8 \times 10^{-1} \Omega.cm$  pour les nanofils de polarité O et de  $4,0 \times 10^{-3} \Omega.cm$  à  $1,98 \times 10^{-2} \Omega.cm$  pour les nanofils de polarité Zn. La résistivité électrique moyenne correspondante est d’environ  $9,8 \times 10^{-2} \Omega.cm$  et de  $1,1 \times 10^{-2} \Omega.cm$  pour les nanofils de polarité O et Zn, respectivement. La conductivité électrique moyenne déduite de ces mesures montre que les nanofils de polarité Zn sont en moyenne 9 fois plus conducteurs que les nanofils de polarité O avec une valeur de  $91 S.cm^{-1}$  et  $10 S.cm^{-1}$ , respectivement. La distribution des valeurs de résistivité est également largement dépendante de la polarité avec un écart type de  $15 \times 10^{-2} \Omega.cm$  pour la polarité O contre seulement  $0,4 \times 10^{-2} \Omega.cm$  pour la polarité Zn.

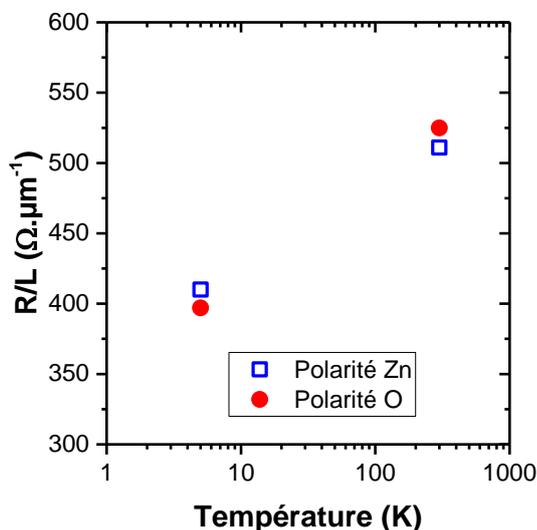


Les résistivités électriques mesurées par la configuration utilisant les pointes STM confirment la haute conductivité électrique des nanofils de ZnO des deux polarités, particulièrement en faveur de la polarité Zn. Finalement, la résistivité électrique moyenne comprenant les deux types de mesure donne une valeur moyenne de  $9,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour les nanofils de polarité O et  $5,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour les nanofils de polarité Zn.

On note également en observant la Figure 2.23 que la résistivité électrique des nanofils de ZnO ne dépend pas de leur rayon. Cela suggère que les phénomènes d'accumulation ou de déplétion d'électrons à la surface, modulés par l'adsorption d'espèces environnantes, n'affectent pas la conductivité des nanofils [325]. Le rayon des nanofils mesurés ainsi que leur conductivité apparaissent dans le cas présent trop élevés pour que les effet de surfaces soient significatifs [323, 325, 533], et les propriétés de transport sont alors dominées par une conduction en volume au sein du cœur du nanofil.

### Effet de la température

L'effet de la température sur la mesure de  $\frac{R}{L}$  d'un nanofil de polarité O et d'un nanofil de polarité Zn est présenté Figure 2.24. Le rapport  $\frac{R}{L}$  augmente significativement entre 5 K et 300 K, ce qui suggère un comportement proche du métal, avec une mobilité des électrons limitée par la diffusion des phonons. Cela implique des niveaux de dopage élevés, avec des densités de porteurs au moins de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [325].



**Figure 2.24** Variation de  $\frac{R}{L}$  entre 5 K et 300 K pour un nanofil de polarité O et un nanofil de polarité Zn. Mesure effectuée avec la méthode des quatre pointes utilisant quatre contacts métalliques.

### Type de conduction

En supposant que la mobilité des électrons ( $\mu_e$ ) dans le cœur des nanofils de polarité O et Zn est situé entre  $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [68], la densité de porteur de charges ( $n$ ) peut être estimée par la formule  $\rho = 1/qn\mu_e$  (2.21) entre  $6,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour

les nanofils de polarité O et entre  $5,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $1,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour les nanofils de polarité Zn. Ces valeurs se révèlent en accord avec les mesures de capacité à balayage effectuées par AFM, à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon par le groupe de Georges Brémont, sur des nanofils de ZnO de polarité inconnue, élaborées au LMGP dans des conditions similaires (voir Tableau 2.2) [547]. Par comparaison avec les mesures présentées dans le Tableau 2.2, les nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique révèlent une densité de porteurs de charges plus élevée que les nanofils élaborés par dépôt en phase vapeur [134, 325, 544, 546], et plus faible que ceux élaborés par dépôt électrochimique [543].

La densité de porteurs de charge critique caractérisant la transition d'une conductivité électrique de type non-métallique ou isolante vers un comportement métallique, suivant la description de Mott [564], est estimée à  $4,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  par Brochen *et al.* [565]. Dès lors, il est intéressant de noter qu'une conductivité électrique de type métallique est attendue pour tous les nanofils de ZnO de polarité Zn, alors les nanofils de polarité O présentent une conductivité métallique ou non-métallique suivant le nanofil considéré.

Ces mesures révèlent donc la haute conductivité électrique des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique, avec des variations significatives observées en fonction de la polarité. Les niveaux importants de densité de porteurs de charges attendus, et les niveaux de dopage non-intentionnel de type *n* associés, suggèrent une incorporation massive de défauts natifs ou d'impuretés résiduelles de type donneurs pendant la croissance des nanofils déposés en bain chimique, qui est également susceptible de dépendre de la direction de croissance du nanofil (*i.e.* de la polarité).

### 2.3.3 Caractérisations optiques et chimiques

Afin de comprendre et de mettre en évidence le lien entre les propriétés électriques des nanofils et leur propriétés optiques et chimiques, des caractérisations incluant la spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS pour *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), la spectroscopie de diffusion Raman et la cathodoluminescence ont été engagés.

Les spectres EDS sont mesurés à l'aide d'un détecteur Bruker intégré dans le MEB FEI Quanta 250 sur les nanofils de ZnO de polarité O et Zn sur leur substrat natif. Les mesures de spectroscopie de diffusion Raman sont effectuées sur les nanofils de ZnO de polarité contrôlée dispersés mécaniquement sur un substrat en verre. Un spectromètre Horiba/Jobin Yvon Labram équipé d'un détecteur CCD refroidit à l'azote liquide est utilisé. Un faisceau laser Ar<sup>+</sup> incident d'une longueur d'onde de 488 nm est localisé sur la surface du substrat à l'aide d'un objectif à grossissement  $\times 50$  avec une tache focale de moins de  $1 \mu\text{m}^2$  et une puissance d'environ 2 mW. Les spectres de diffusion Raman sont calibrés à l'aide d'un échantillon de silicium de référence, à température ambiante, en fixant la position théorique du silicium à  $520,7 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de diffusion Raman sont collectés à température ambiante avant et après un recuit sous oxygène à  $500^\circ\text{C}$  effectué à l'aide d'un support de chauffage Linkam (THMS600) placé sous le microscope Raman. Enfin, des mesures de cathodoluminescence à basse température (5 K) ont été menées sur les nanofils des deux polarités à l'aide d'un MEB FEI Inspect F50 équipé d'un plateau refroidit à l'hélium liquide.

Le signal de cathodoluminescence est collecté à l'aide d'un miroir parabolique et analysé par un monochromateur d'une longueur focale de 550 nm muni d'un réseau de diffraction composé de 1800 rainures par millimètre. Une tension d'accélération de 5 kV est concentrée sur une tache focale de moins de 10 nm de diamètre au niveau du centre du nanofil de ZnO.

### 2.3.3.1 Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie

Les spectres EDS collectés sur les nanofils de polarité O et Zn sont présentés Figure 2.25. Les deux spectres apparaissent rigoureusement identiques et seuls les éléments O et Zn sont détectés. Un signal de carbone de faible intensité est associé à des résidus de HMTA typiquement observés sur les parois verticales des nanofils, et à des contaminations éventuelles du substrat. La présence massive d'éléments chimiques susceptibles de participer au dopage extrinsèque du ZnO de type  $n$  et que l'on peut trouver dans les précurseurs chimiques utilisés pour le dépôt en bain chimique comme l'aluminium, le gallium, le fer, l'antimoine et l'azote n'est pas observée.

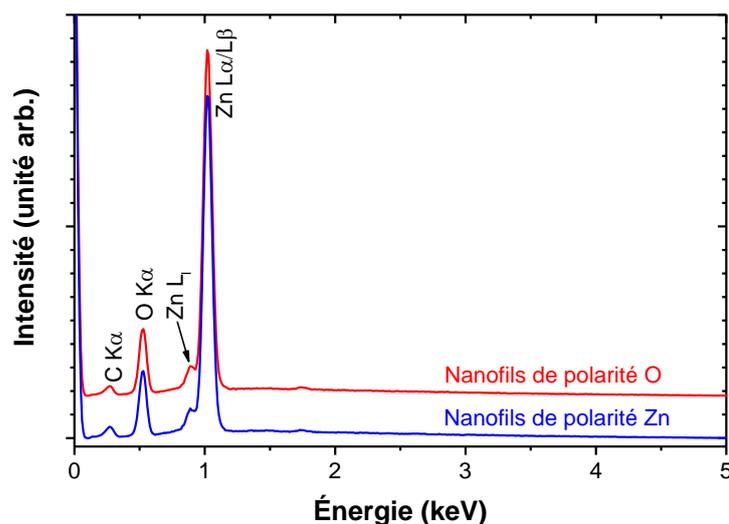


Figure 2.25 Spectres EDS de nanofils de polarité O et Zn mesurés à l'intérieur d'un MEB.

### 2.3.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman des nanofils de ZnO des deux polarités dispersés sur un substrat en verre, mesurés entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante avant et après recuit sous oxygène à  $500^\circ\text{C}$  sont présentés Figure 2.26 et Figure 2.27, respectivement.

#### Avant recuit

Les spectres de diffusion Raman avant recuit, présentés Figure 2.26a dans la gamme de nombre d'ondes entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , révèlent la présence des modes phonons caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO. Les modes  $E_2^{\text{low}}$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $E_2^{\text{high}}$ ,  $A_1(\text{LO})$ , et  $E_1(\text{LO})$  sont identifiés par les raies Raman à  $100$ ,  $410$ ,  $438$ ,  $575$  et  $581 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Des modes de second ordre sont identifiés à  $205\text{ cm}^{-1}$  ( $2TA$ ,  $2E_2^{\text{low}}$ ),  $540\text{ cm}^{-1}$  ( $2B_1^{\text{low}}$ ,  $2LA$ ),  $664\text{ cm}^{-1}$ . ( $TA+LO$ ),  $704\text{ cm}^{-1}$  ( $LA+TO$ ) et  $726\text{ cm}^{-1}$  ( $LA+TO$ ). Les modes observés entre  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $1158\text{ cm}^{-1}$  sont également du second ordre, liés à des combinaisons de modes phonons acoustiques et optiques [232].

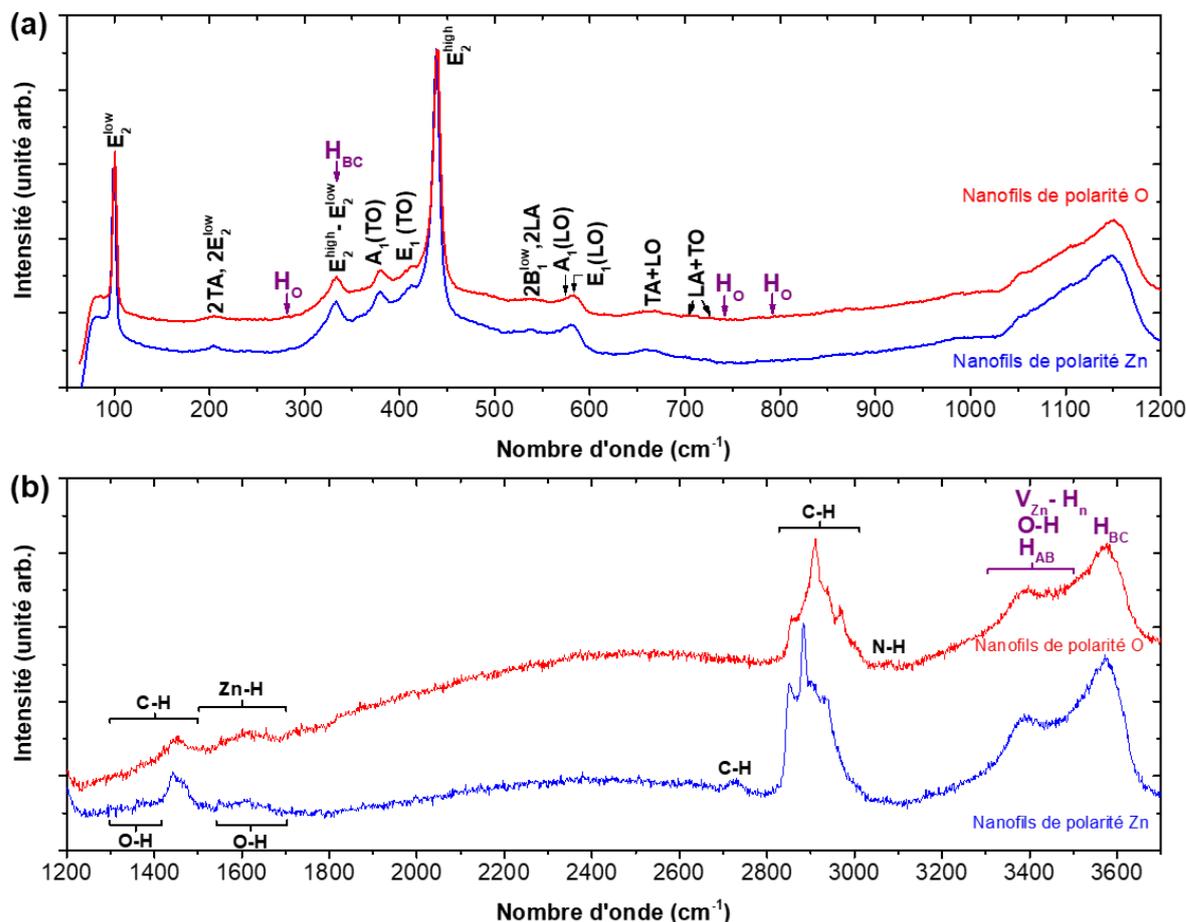
La position des autres raies Raman observées dans ces spectres et leurs attributions respectives sont regroupées dans le Tableau 2.3. La raie Raman détectée à  $333\text{ cm}^{-1}$  est généralement associée à un mode de second ordre lié à la différence  $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$  [232]. Les transitions de type  $1s \rightarrow 2p$  liées à des donneurs superficiels dans ZnO peuvent toutefois aussi donner lieu à ce mode détecté à  $333\text{ cm}^{-1}$ , qui a notamment été associé à la présence d'hydrogène en site interstitiel de type  $H_{BC}$  [224, 556].

La raie Raman de très faible intensité, observée autour de  $283\text{ cm}^{-1}$ , apparait proche du mode  $B_1^{\text{low}}$ , normalement silencieux, dont la position théorique est calculée entre  $260\text{ cm}^{-1}$  et  $277\text{ cm}^{-1}$ . L'activation de ce mode est due à la relaxation des règles de sélection Raman produites par la rupture de symétrie du cristal, par exemple dans le cadre du dopage. Il a été typiquement observé autour de  $277\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du dopage du ZnO avec le fer, l'antimoine, l'aluminium, le gallium ou l'azote [230, 231] et également associé par Dong *et al.* à la présence d'hydrogène de type  $H_O$  [558]. La position à  $283\text{ cm}^{-1}$  observée dans le cas présent correspond plutôt aux observations de Koch *et al.* attribuant cette raie Raman à des transition électroniques  $1s \rightarrow 2s(2p)$  liées à la présence d'hydrogène de type  $H_O$  [556]. La position du mode  $E_1(LO)$ , susceptible de se décaler vers les nombres d'ondes plus élevés en raison du couplage entre les phonons LO et les vibrations plasmons, apparait dépendante de l'incorporation d'hydrogène au sein du ZnO [224]. La position de ce mode ne révèle toutefois pas dans le cas présent de différence significative selon la polarité du nanofil mesuré. Enfin, des modes vibrationnels locaux liés à  $H_O$ , identifiés par Koch *et al.* à  $742\text{ cm}^{-1}$  et  $792\text{ cm}^{-1}$  [555] ne sont pas détectés dans le cas présent.

Les spectres de diffusion Raman des nanofils des deux polarités apparaissent similaires dans la gamme de nombre d'ondes entre  $1200$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , présenté Figure 2.26b. Les deux raies Raman, relativement larges, et centrés à  $3390\text{ cm}^{-1}$  et  $3575\text{ cm}^{-1}$  sont typiquement liées à la présence d'hydrogène. La raie la plus intense à  $3575\text{ cm}^{-1}$ , observée à de multiples reprises dans la littérature par spectroscopie de diffusion Raman et spectroscopie infrarouge [391, 556, 559, 566–568], est clairement attribuée à  $H_{BC}$ .

La raie Raman observée à  $3390\text{ cm}^{-1}$  est susceptible de correspondre à plusieurs défauts et liaisons associés à l'hydrogène identifiées entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Cette gamme de nombre d'onde se situe dans la région caractéristique des modes associés aux liaisons  $O-H$  à la surface du ZnO, identifiés à  $3497\text{ cm}^{-1}$  par Eischens *et al.* [569], à  $3475\text{ cm}^{-1}$  par Reynolds *et al.* [568] et à  $3336$ ,  $3483$  et  $3516\text{ cm}^{-1}$  par Lavrov *et al.* [190]. Ces modes peuvent être corrélés aux raies Raman observées entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  qui sont associés à des modes de flexion des liaisons  $O-H$  [570]. De plus, des défauts comprenant de multiples liaisons  $O-H$  associées à une lacune de zinc ( $V_{Zn}-H_n$ ) ont été identifiées dans la gamme de nombre d'ondes entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Lee *et al.* ont associé ce type de complexes de défauts à la large bande observée autour de  $3330\text{ cm}^{-1}$  par spectroscopie infrarouge à température ambiante [559]. Plus spécifiquement, Lavrov *et al.* ont attribué les raies à  $3312\text{ cm}^{-1}$  et  $3349$

$\text{cm}^{-1}$  observées par spectroscopie infrarouge à basse température aux défauts de type  $V_{\text{Zn}} - \text{H}_2$  [190, 566], tandis que Herklotz *et al.* ont attribué les raies infrarouge à  $3303 \text{ cm}^{-1}$  et  $3321 \text{ cm}^{-1}$  aux défauts de type  $V_{\text{Zn}} - \text{H}_3$  [562].



**Figure 2.26** Spectres de diffusion Raman à température ambiante des nanofils de ZnO de polarité O et Zn dispersés sur un substrat en verre et mesurés (a) entre 50 et  $1200 \text{ cm}^{-1}$  et (b) entre  $1200$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$ .

D'autres types de défauts sont mentionnées entre  $3000 \text{ cm}^{-1}$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , incluant des modes associés à des liaisons  $\text{O} - \text{H}$  liés à un défaut non-identifié, observés à  $3326 \text{ cm}^{-1}$  et  $3358 \text{ cm}^{-1}$  [571], ou bien l'hydrogène interstitiel en site anti-liant,  $H_{AB}$ , calculé théoriquement à  $3352 \text{ cm}^{-1}$  [566]. La formation de ce dernier apparait cependant peu favorable en raison de sa plus haute énergie de formation que les défauts de type  $H_{BC}$  [188, 561].

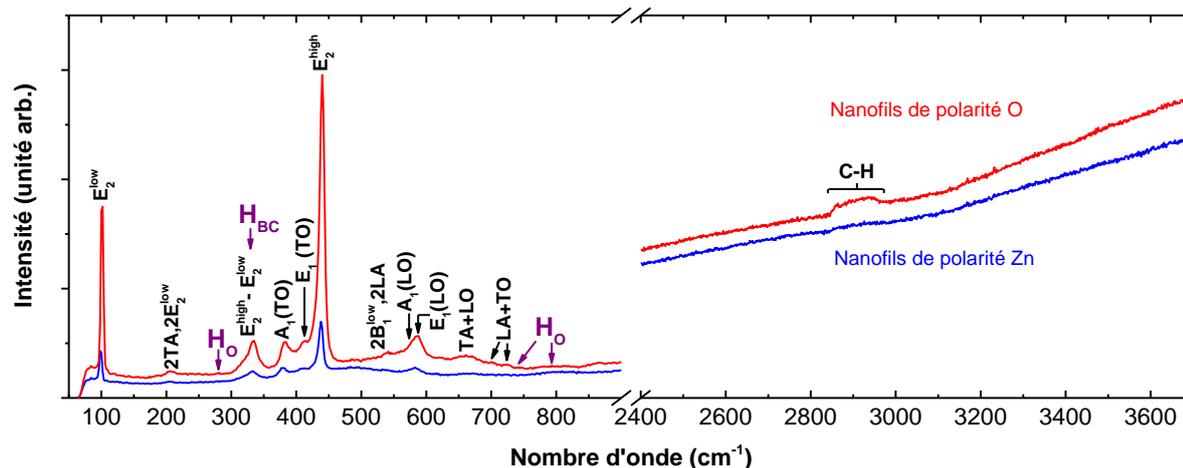
Les multiples raies de forte intensité observées sur les spectres de diffusion Raman des nanofils des deux polarités entre  $2900 \text{ cm}^{-1}$  et  $3100 \text{ cm}^{-1}$  sont typiques des modes d'étirement symétriques et antisymétriques des groupes  $\text{CH}_x$  [570, 572]. Ceux-ci sont associés aux modes observés entre  $1300 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$  et attribués aux liaisons  $\text{C} - \text{H}$  [573]. La raie Raman observé à  $3078 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des liaisons  $\text{N} - \text{H}$  [568, 572]. Tous ces modes sont typiquement observés dans les spectres infrarouge et Raman du HMTA [364, 573], et s'expliquent dans le cas présent par la présence de molécules de HMTA résiduelles sur les parois verticales des plans  $m$  des nanofils [364].

Raie Raman [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution	Référence	Raie Raman [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution	Référence
283	H <sub>O</sub>	[556]	2900-3100	CH <sub>x</sub>	[570, 572]
333	E <sub>2</sub> <sup>high</sup> -E <sub>2</sub> <sup>low</sup>	[232]	3078	Liaisons N – H	[568, 572]
	H <sub>BC</sub>	[224, 556]		Liaisons O – H	[190, 568, 569]
1300-1500	Liaisons C – H	[573]	3390	(V <sub>Zn</sub> – H <sub>n</sub> )	[190, 559, 562, 566]
1300-1650	Liaisons O – H	[570]		H <sub>AB</sub>	[566]
			3575	H <sub>BC</sub>	[391, 556, 559, 566-568]

**Tableau 2.3** Position des raies Raman observées dans les spectres de diffusion Raman collectés sur les nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn, et leurs attributions respectives.

### Après recuit

Les spectres de diffusion Raman des nanofils des deux polarités collectés après recuit sous oxygène à 500°C sont présentés Figure 2.27.



**Figure 2.27** Spectres de diffusion Raman à température ambiante après un recuit à 500°C sous atmosphère oxygène des nanofils de ZnO de polarité O et Zn dispersés sur un substrat en verre.

Des changements drastiques sont observés entre 3200 cm<sup>-1</sup> et 3700 cm<sup>-1</sup> avec la disparition des modes à 3390 cm<sup>-1</sup> et à 3575 cm<sup>-1</sup>. Cela confirme d’une part l’attribution du mode à 3575 cm<sup>-1</sup> à H<sub>BC</sub> dont la stabilité ne dépasse pas 200°C [224, 556], et d’autre part du mode à 3390 cm<sup>-1</sup> à des liaisons O – H en surface et possiblement à des défauts de type V<sub>Zn</sub> – H<sub>n</sub>, dont la stabilité n’est toutefois pas spécifiquement étudiée dans la littérature. Lee *et al.* ont rapporté une baisse de l’intensité des raies de photoluminescence associées à ce type de défauts après un recuit à 300°C sous vide [559] tandis que Herklotz *et al.* ont noté la stabilité de V<sub>Zn</sub> – H<sub>3</sub> jusqu’à 500°C sous atmosphère hydrogène par spectroscopie infrarouge [562]. Ces spectres de diffusion Raman collecté après recuit se caractérisent également par la réduction très significative des modes associé aux liaisons C – H et N – H liés aux molécules de HMTA présentes à la surface du ZnO.

En accord avec les spectres EDS, les mesures de spectroscopie de diffusion Raman, que ce soit avant ou après recuit, ne révèlent pas de modes additionnels signature de la présence significative d'éléments tels que le fer, l'antimoine, l'aluminium, le gallium ou l'azote [230].

### 2.3.3.3 Cathodoluminescence

Les spectres de cathodoluminescence mesurés à 5 K sur les nanofils de polarité O et Zn sont présentés Figure 2.28a et b, respectivement, entre 3,32 eV et 3,38 eV et entre 1,75 eV et 3,5 eV dans les inserts.

Nous remarquons d'abord dans les inserts que les spectres des nanofils de polarité O et Zn sont tous deux largement dominés par la zone du bord de bande avec également une large raie centrée à 2 eV dans le visible qui est typiquement liée aux émissions de défauts profonds tels que les lacunes d'oxygène [574]. Le rapport d'intensité élevé entre le bord de bande et la raie visible, entre 2 et 3 ordres de grandeur, suggère la haute qualité cristalline et optique de ces nanofils de polarité O et Zn [112].

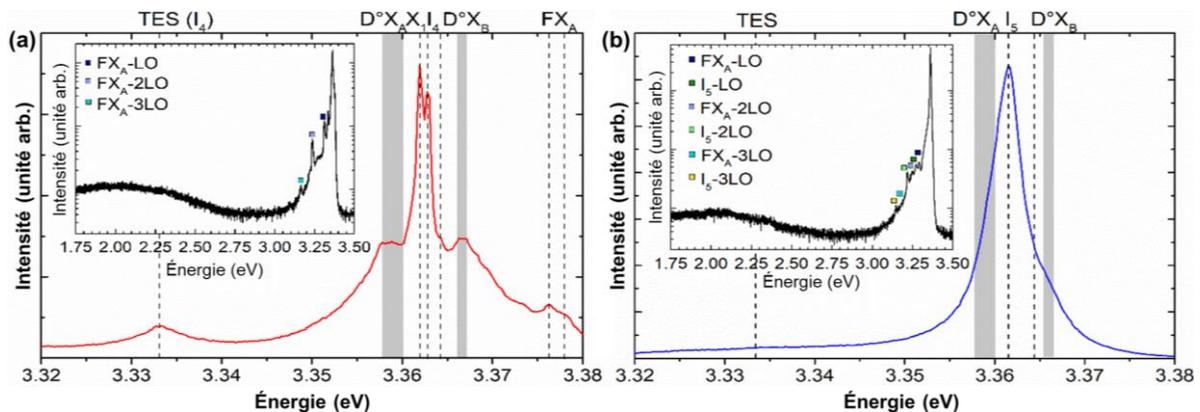
Des différences significatives sont observées en fonction de la polarité du nanofil au niveau de la zone du bord de bande. Pour les nanofils de polarité O, une raie de forte intensité est d'abord observée à 3,3618 eV. Cette dernière est associée à la raie  $X_1$  qui n'est rapportée que pour les couches minces de ZnO de polarité O et dont l'origine n'est pas précisément identifiée, mais qui implique vraisemblablement des complexes de défauts intrinsèques [212, 250]. Une seconde raie de forte intensité positionnée à 3,3627 eV correspond à la raie  $I_4$  qui est associée dans la littérature à des transitions radiatives impliquant l'exciton A lié au donneur neutre de type  $H_O$  [192, 224]. La présence de défauts de type  $H_O$  est également soulignée par la raie à 3,332 eV, qui est identifiée comme une transition à deux électrons (TES) associée à  $I_4$  [151].

La raie large centrée à 3,358 eV est la signature de transitions excitoniques A liés à des donneurs neutres. L'hydrogène interstitiel  $H_{BC}$  est un bon candidat identifié par Lavrov *et al.* à 3,3600 eV [224]. Les raies  $I_6$ ,  $I_{6a}$  et  $I_8$  rapportées à 3,3606 eV, 3,36041 eV et 3,35984 eV, respectivement, pourraient également convenir [151, 192]. Celles-ci sont typiquement associées à la présence d'aluminium ( $I_6$  et  $I_{6a}$ ) ou de gallium ( $I_8$ ) en site zinc. Ces éléments ne sont toutefois pas détectés dans les nanofils de ZnO par EDS ou par spectroscopie de diffusion Raman. L'attribution de la raie à 3,358 eV à  $H_{BC}$  est en revanche en accord avec la présence massive d'hydrogène de type  $H_{BC}$  soulignée en spectroscopie de diffusion Raman. La raie formant une petite bosse à 3,364 eV et la raie plus large centrée à 3,366 eV peuvent être associées à des excitons B liés à des donneurs neutres, de type  $H_{BC}$  et  $H_O$ , respectivement, en lien avec les excitons de type A associés à ces mêmes défauts [192]. L'énergie séparant les excitons A et B liés aux mêmes type de défauts, d'environ 6 meV pour  $H_{BC}$  et 3,9 meV pour  $H_O$ , est relativement bien en accord avec la séparation des bandes de valence A et B d'environ 4,9 meV [151].

Enfin, les raies observées à 3,377 eV et 3,376 eV de faible intensité sont liées aux composantes longitudinales et transverses des transitions d'excitons libres  $FX_A$ , respectivement [151], tandis que les raies visibles dans l'insert Figure 2.28a à 3,311 eV, 3,3236 eV, et 3,166 eV sont attribuées respectivement à la première, seconde et troisième réplique phonon LO des excitons A libres [151].

Dans le cas des nanofils de polarité Zn, une raie largement dominante est observée Figure 2.28b à 3,3616 eV. Il est suggéré dans la littérature que cette raie est liée à la présence de complexes de défauts de type  $(V_{Zn} - H_n)$  [552, 559, 575], avec plus particulièrement une raie à 3,3617 eV assignée à  $(V_{Zn} - H_3)$  et à 3,3610 eV assignée à  $(V_{Zn} - H_4)$  [552]. Des mesures de photoluminescence effectuées par Heinhold *et al.* ont récemment associé les excitons A liés à des donneurs neutre de type  $(V_{Zn} - H_n)$  à la raie  $I_5$  [192]. La raie  $I_5$  observée dans le cas présent étant relativement large et asymétrique, d'autres contributions sont attendues typiquement à 3,358 eV, due aux excitons A liés à des donneurs neutres de type  $H_{BC}$ , tandis que la bosse observée entre 3,364 eV et 3,366 eV peut être attribuée aux excitons B liés à des donneurs neutres de type  $H_{BC}$  et  $(V_{Zn} - H_n)$ , respectivement, correspondant aux excitons A liés à ces mêmes types de défauts [192].

L'insert de la Figure 2.28b révèle six autre raies à i) 3,292 eV, 3,218 eV, et 3,144 eV correspondant à la première, seconde et troisième réplique phonon LO de  $I_5$  et à ii) 3,311 eV, 3,236 eV, et 3,166 eV, attribuées à la première, seconde et troisième réplique phonon LO des excitons libre A.



**Figure 2.28** Spectres de cathodoluminescence mesurés à 5 K avec un réseau de diffraction composé de 1800 traits / mm sur un nanofil unique de polarité (a) O et (b) Zn au niveau de la zone de bord de bande d'émission. La tension d'accélération utilisée est de 5 kV avec une taille de faisceau de moins de 10 nm au niveau du centre du nanofils mesuré. Les inserts montrent les spectres de cathodoluminescence mesurés à 5 K avec un réseau de diffraction composé de 600 traits / mm des nanofils correspondant sur un plus grand domaine d'énergie.

### 2.3.3.4 Lien avec la haute conductivité électrique des nanofils

La haute conductivité électrique résiduelle de type  $n$  mesurée dans les nanofils de ZnO de polarité O et Zn élaborés par dépôt en bain chimique suggère la présence massive de défauts donneurs superficiels intrinsèques ou extrinsèques. Comme présenté au Chapitre 1,

section 1.1.2.2, les défauts donneurs intrinsèques ne sont pas des candidats favorables, car ils forment soit des défauts profonds ( $V_O$ ) soit des défauts superficiels dont l'énergie de formation est trop élevée pour que leur concentration soit suffisamment importante ( $Zn_i$ ) [173]. En outre, l'élongation des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique est limitée par l'apport de zinc, tandis que l'apport en oxygène est constamment assuré au cours de la croissance des nanofils (voir sections 2.2.3 et 2.2.4) [515]. La croissance des nanofils s'effectue donc dans un milieu relativement pauvre en zinc et riche en oxygène. Dans ces conditions la formation massive de défauts intrinsèques donneurs ( $Zn_i$  et  $V_O$ ) apparaît peu favorable [173], tandis que la formation de défauts accepteurs comme  $V_{Zn}$  est favorisée, en particulier dans les conditions de dopage  $n$  [173, 576].

Il faut donc invoquer l'incorporation d'impuretés extrinsèques au cours de la croissance des nanofils de ZnO pour en expliquer la haute conductivité résiduelle de type  $n$ , ainsi que les grandes densités de porteurs de charge associées. Ces contaminations peuvent typiquement provenir des impuretés résiduelles existantes au sein des précurseurs chimiques tels que l'aluminium et le gallium dont la concentration n'est pas négligeable (plusieurs dizaines de ppm). Dans la gamme de pH de 5,42-5,57 mesurée au cours de la croissance (voir Figure 2.14a), ces impuretés forment typiquement des ions positifs [577]. L'incorporation de ces dernières dans les nanofils devrait donc être largement inhibée par les répulsions électrostatiques avec les surfaces du ZnO, également chargées positivement dans cette gamme de pH (voir section 2.2.4.2) [512]. Ces considérations sont en accord avec les mesures EDS et les spectres de diffusion Raman mesurés avant et après recuit qui ne révèlent aucuns modes qui pourraient indiquer la présence significative de telles impuretés résiduelles de type donneur [230, 578]. Ces impuretés ne peuvent donc vraisemblablement pas expliquer la haute conductivité et les grandes densités de porteurs de charge mesurées pour les nanofils de polarité O et Zn élaborés par dépôt en bain chimique.

En revanche, le rôle de l'hydrogène est largement souligné par l'analyse des spectres de diffusion Raman et de cathodoluminescence, révélant tous deux la présence d'hydrogène sous différentes configuration ( $H_{BC}$ ,  $H_O$ ,  $V_{Zn} - H_n$ ). Ces défauts forment typiquement des donneurs superficiels avec des énergies d'ionisation d'environ 53 meV pour  $H_{BC}$  [568], et de 47 meV pour  $H_O$  [224] et sont thermodynamiquement stables (voir section 2.3.1). Ils peuvent ainsi être à l'origine de la conductivité résiduelle de type  $n$  observée dans le cas présent. L'incorporation massive d'hydrogène au sein des nanofils de ZnO déposés en bain chimique peut être liée au mécanisme de cristallisation qui fait largement intervenir l'hydrogène. L'hydrogène intervient lors de la déshydratation des espèces d'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  [356] ou de molécules de zinc hexahydratées  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  [358] à la surface des plans  $c$  des nanofils pour former l'unité de croissance (voir section 2.2.4.1). Il est également attendu que les surfaces de plan  $c$  des nanofils de ZnO soient constamment recouvertes d'une couche de groupements hydroxyde au cours de la croissance (voir section 2.2.4).

Par ailleurs, la polarité apparaît jouer un rôle déterminant pour l'incorporation de l'hydrogène et la formation des défauts associés. La résistivité électrique, en moyenne plus élevée pour les nanofils de polarité O que pour les nanofils de polarité Zn, peut à ce titre être corrélée aux mesures de cathodoluminescence qui mettent en évidence un effet significatif

de la polarité sur le type de défaut majoritaire lié à l'hydrogène. En accord avec les mesures de spectroscopie de diffusion Raman, les mesures de cathodoluminescence soulignent la présence d'hydrogène de type  $H_{BC}$  au sein des nanofils de ZnO de polarité O et Zn. En revanche les mesures de cathodoluminescence mettent en évidence la présence majoritaire de défauts de type  $H_O$  au sein des nanofils de polarité O tandis que les complexes de défauts de type  $(V_{Zn} - H_n)$  apparaissent dominants au sein des nanofils de polarité Zn. La plus grande vitesse de croissance associée à une vitesse de réaction à la surface plus élevée pour les nanofils de polarité Zn pourrait favoriser l'apparition de lacunes de zinc qui sont nécessaires pour la formation de ce type de défauts. Le nombre  $n$  d'atomes d'hydrogène intervenant dans les complexes de défauts  $(V_{Zn} - H_n)$  reste une question ouverte. Celui-ci pourrait dépendre de la concentration en lacunes de zinc [562]. Au vue de la haute conductivité électrique des nanofils de ZnO de polarité Zn, la formation de défauts de type  $(V_{Zn} - H_{3,4})$  est attendue puisque ceux-ci forment des donneurs superficiels, contrairement aux défauts de type  $(V_{Zn} - H_2)$  qui pourraient également présenter une énergie de formation plus élevée [560, 561].

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord souligné la possibilité de former des réseaux de nanofils de ZnO présentant d'excellentes propriétés structurales avec une polarité uniforme en combinant le dépôt en bain chimique avec la lithographie assistée par faisceau d'électrons sur des monocristaux de ZnO de polarité O ou de polarité Zn. Le procédé mis en place permet de contrôler finement les caractéristiques des réseaux de nanofils en matière de densité, de période et de type de motif sur des domaines d'une surface de plusieurs mm<sup>2</sup>. La possibilité de contrôler la polarité des nanofils de ZnO formés par cette approche permet d'étudier l'effet de la polarité sur la nucléation et croissance et les propriétés des nanofils de ZnO.

Un protocole expérimental précis a ainsi été envisagé pour étudier l'effet de la polarité sur la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Des croissances ont été réalisées dans des conditions identiques sur des monocristaux de ZnO de polarité O et Zn, préparés par lithographie assistée par faisceau d'électrons avec quinze domaines présentant des diamètres et périodes de trous différents. Cette approche permet de découpler l'effet de la polarité des effets i) des conditions de croissance et ii) de la densité et de la taille de la surface de nucléation des nanofils. La comparaison des dimensions des nanofils des deux polarités pour chaque domaine révèle clairement que les nanofils de polarité Zn ont une vitesse de croissance axiale et radiale plus élevée que les nanofils de polarité O. Ces résultats peuvent être interprétés en considérant les phénomènes compétitifs de transport diffusif et de réaction à la surface des réactifs révélant un vitesse de réaction à la surface des plans *c* des nanofils significativement plus grande pour les nanofils de polarité Zn que pour ceux de polarité O. Nous attribuons majoritairement ces différences à la configuration des liaisons pendantes à la surface des plans *c* des nanofils, qui facilite l'incorporation des ions Zn<sup>2+</sup> à la surface des plans *c* de polarité Zn. Nous pouvons également nous attendre à ce que les différences de vitesse de croissance observées soient liées à un effet de la polarité sur les interactions entre les espèces ioniques en solution et les surfaces de plan *c* du ZnO.

Cette étude souligne ainsi l'importance de considérer la polarité des nanofils de ZnO pour en comprendre les propriétés structurales et physiques. L'effet important de la polarité sur la vitesse de croissance est notamment susceptible d'affecter les propriétés physiques des nanofils de ZnO, cruciales pour leur intégration au sein de dispositifs.

Dans une seconde étude, les propriétés de résistivité électrique des nanofils de ZnO de polarité O et Zn sont mesurés et mises en lien avec leurs propriétés optiques. Les mesures de résistivité électrique sont effectuées sur 23 nanofils de polarité O et 20 nanofils de polarité Zn par deux méthodes de mesures quatre pointes utilisant quatre contacts métalliques ou bien quatre pointes STM en contact direct avec les nanofils. Une haute conductivité électrique est mesurée sur les nanofils des deux polarités avec une conduction en volume à travers le cœur des nanofils. Les nanofils de polarité O présentent en moyenne une résistivité électrique plus élevée que les nanofils de polarité Zn. Une conductivité de type métallique

ou non-métallique est identifiée suivant le nanofil de polarité O considéré tandis qu'une conductivité de type métallique est typiquement identifiée pour les nanofils de polarité Zn. Des caractérisations EDS, de spectroscopie de diffusion Raman et de cathodoluminescence à 5 K soulignent le rôle de l'hydrogène dans la haute conductivité résiduelle de type  $n$  mesurée dans les nanofils de ZnO des deux polarités formés par dépôt en bain chimique. L'incorporation massive d'hydrogène de type  $H_{BC}$ ,  $H_O$  et  $V_{Zn} - H_n$  est ainsi mise en évidence. Les défauts de type  $H_{BC}$  sont identifiés dans les nanofils des deux polarités, tandis que les défauts de type  $H_O$  et  $V_{Zn} - H_n$  apparaissent dominant seulement au sein des nanofils de polarité O et Zn, respectivement.

Un effet significatif de la polarité est ainsi identifié à la fois sur les propriétés électriques et les propriétés optiques des nanofils de ZnO. Cela souligne la nécessité de prendre en compte la polarité pour l'intégration efficace des nanofils au sein de dispositifs puisque certains types de dispositifs comme les cellules solaires requièrent des nanofils de haute conductivité électrique tandis que des nanofils de haute résistivité électriques sont préférées pour les nano-générateurs piézoélectriques ou les capteurs de pression [71, 83]. Ces considérations soulignent en outre la nécessité de contrôler l'uniformité de la polarité au sein des réseaux de nanofils de ZnO, en particulier dans le cas de nanofils formés sur couches d'amorces de ZnO présentant des nanoparticules de polarité O et de polarité Zn [375]. On s'attend en effet à ce que la présence de fortes inhomogénéités dans les propriétés électriques des nanofils, avec un mélange de nanofils au comportement métallique ou non-métallique, au sein de ces réseaux dégradent systématiquement les performances des dispositifs.





## Chapitre 3

# Croissance localisée de nanofils de ZnO sur couche d'amorce polycristalline de ZnO

### Sommaire

---

3.1 Synthèse de couches d'amorce de ZnO .....	141
3.1.1 Procédé sol-gel.....	141
3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques.....	147
3.2 Lithographie assistée par nano-impression .....	152
3.2.1 Principe et mode opératoire.....	152
3.2.2 Fabrication du masque .....	154
3.2.3 Croissance localisée par dépôt en bain chimique .....	157
3.3 Nucléation et croissance sur monocristaux de ZnO semipolaires .....	162
3.3.1 Les plans semipolaires du ZnO.....	162
3.3.2 Dépôts en bain chimique de ZnO .....	165
3.3.3 Caractérisations structurales et optiques .....	168
3.3.4 Discussion et lien avec la croissance sur couche d'amorce polycristalline de ZnO.....	174
3.4 Conclusion.....	179

L'amélioration des performances des dispositifs intégrant des nanofils de ZnO formés sur une couche d'amorce de ZnO constitue un challenge technologique majeur qui nécessite un contrôle avancé de leurs propriétés structurales et morphologiques (voir Chapitre 1, section 1.2.1). Le contrôle de certaines caractéristiques des réseaux de nanofils de ZnO telles que leur densité, leur périodicité et leurs dimensions se révèle toutefois très difficile voire impossible par l'approche de la croissance spontanée, ce qui motive l'intérêt pour les techniques de lithographies permettant la croissance localisée des nanofils (voir Chapitre 1, section 1.2.3.2).

Si la lithographie assistée par faisceau d'électrons apparaît efficace pour étudier les propriétés des réseaux de nanofils de ZnO, l'impératif de réduction des coûts et des temps de fabrication, dans l'optique d'une production industrielle de dispositifs, nécessite le développement de techniques de lithographie alternatives. La lithographie assistée par nano-impulsion apparaît à ce titre bien adaptée (voir Chapitre 1, section 1.2.3.2).

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter les différentes couches d'amorces polycristallines de ZnO utilisées pour la croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Ces couches sont élaborées par voie sol-gel ou bien par une technique de dépôt chimique en phase vapeur. Le procédé mis en place pour parvenir à la croissance localisée des nanofils de ZnO en utilisant la technique de lithographie assistée par nano-impulsion thermique est ensuite détaillé. Les caractéristiques morphologiques des réseaux de nanofils de ZnO localisés formés sur les deux types de couches d'amorces par cette technique sont décrites à cette occasion. Des défauts récurrents d'alignement vertical de certains de ces nanofils nous ont toutefois conduits à approfondir la compréhension des mécanismes de formation des nanofils de ZnO sur les couches d'amorces polycristallines de ZnO.

C'est dans ce contexte qu'une étude détaillée a été engagée pour comprendre l'effet de la présence de nanoparticules d'orientations cristallines variées au sein des couches d'amorce sur les propriétés structurales des réseaux de nanofils de ZnO. Nous montrons pour la première fois la possibilité de former des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique sur des monocristaux de ZnO d'orientation semipolaire. Ces résultats, appuyés par de nombreuses caractérisations structurales, permettent de discuter et de revisiter le mécanisme de formation des nanofils de ZnO sur les couches d'amorces. Nous expliquons ainsi en partie les propriétés des réseaux de nanofils localisés obtenus par lithographie assistée par nano-impulsion sur les deux types de couches d'amorce élaborés par voie sol-gel et dépôt chimique en phase vapeur.

## 3.1 Synthèse de couches d'amorce de ZnO

Cette section présente deux techniques d'élaboration de couches d'amorces de ZnO qui ont été utilisées au cours de cette thèse pour la croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Les propriétés morphologiques et structurales de ces couches ainsi que des nanofils de ZnO obtenus suivant une croissance spontanée y sont caractérisées. La croissance localisée des nanofils de ZnO par combinaison avec la lithographie assistée par nano-impression est ensuite présentée sur des couches d'amorces similaires à la section suivante. Des substrats de silicium sont utilisés dans ce chapitre. Ces couches d'amorces peuvent toutefois être déposées sur des substrats de type verre/ITO afin d'intégrer les nanofils de ZnO au sein de dispositifs (voir Chapitre 4 et Chapitre 5).

Les propriétés morphologiques et structurales des couches d'amorces sont analysées à l'aide d'images MEB collectées par un microscope Zeiss ULTRA plus et également grâce à des clichés de DRX collectés en utilisant un diffractomètre Brucker D8 Advance en configuration Bragg-Brentano avec la radiation  $\text{Cu K}\alpha_1$ .

### 3.1.1 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel (solution-gélification) est particulièrement bien adapté pour la formation de couches minces de ZnO texturées selon l'axe  $c$  (*i.e.* avec une orientation préférentielle selon l'axe  $c$ ) de façon simple et à bas coût [579, 580]. Le sol est constitué d'une suspension stable de particules colloïdales dans un solvant tandis que le gel correspond à un système biphasé, dans lequel le solvant est emprisonné dans un réseau solide. Les précurseurs utilisés pour la préparation du sol sont composés d'alkoxydes métalliques, de formule  $\text{M}(\text{OR})_n$ , avec M le métal de valence  $n$ , et R, typiquement un groupement alkyl de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . La formation du gel à partir du sol (gélification) s'effectue à travers l'hydrolyse et la polycondensation des alkoxydes conduisant à la formation de polymères inorganiques composés de liaisons M-O-M. Le solvant restant au sein du gel est ensuite évaporée par une étape de séchage. On parle de xérogel lorsque le séchage est effectué à température ambiante sous pression atmosphérique, et d'aérogel dans des conditions supercritiques. L'étalement du sol sur un substrat est typiquement réalisé par enduction centrifuge, ou par enduction par trempage. C'est cette dernière méthode que nous avons choisie pour le dépôt des couches d'amorce de ZnO.

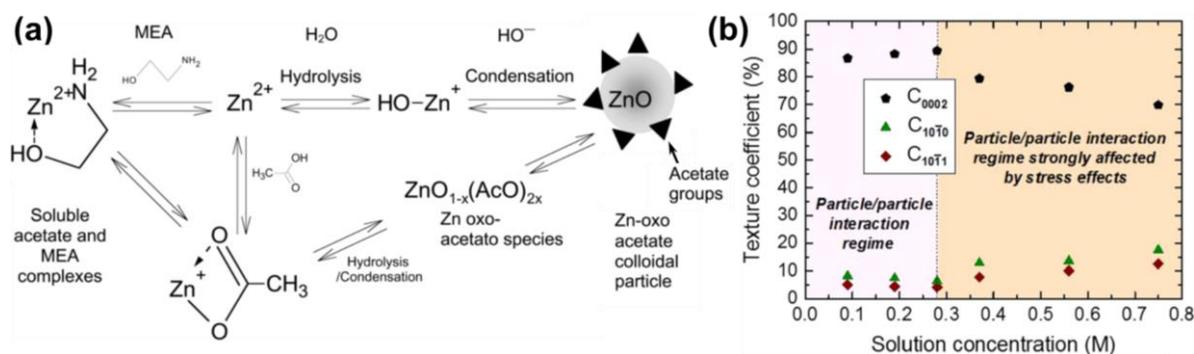
#### 3.1.1.1 L'enduction par trempage

##### Principe

Le procédé sol-gel d'enduction par trempage consiste à retirer verticalement avec une vitesse bien contrôlée un substrat préalablement immergé dans un béccher contenant un sol [580]. Lors du retrait, une fine couche de liquide est entraînée à la suite du substrat. L'évaporation du solvant qui a lieu en parallèle du retrait permet alors la formation du

xérogel. Un premier recuit est ensuite effectué pour favoriser l'évaporation des résidus organiques et des traces de solvant, puis un second recuit, à plus haute température, permet la cristallisation de la couche déposée sur le substrat. L'épaisseur d'une couche mince déposée par le procédé d'enduction par trempage est typiquement gouvernée par la compétition entre des forces entrainantes (force de viscosité et d'inertie) et des forces opposées (forces de gravité et de capillarité) [374]. Dans ce cas, l'épaisseur ( $h$ ) peut être modélisée par l'équation de Landau-Levich,  $h = \left(\frac{\mu v}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}} f\left(\frac{\mu v}{\sigma}\right)$  (3.1), avec  $\mu$  la viscosité dynamique [Pa.s],  $\rho$  la densité [kg.m<sup>-3</sup>],  $\sigma$  la tension de surface [kg.s<sup>-2</sup>],  $g$  la gravité [m.s<sup>-2</sup>], et  $v$  la vitesse de retrait du substrat [m.s<sup>-1</sup>] [581].

Pour le dépôt de couches d'amorce de ZnO, le sol est composé d'acétate de zinc dihydraté (Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) et de monoéthanolamine (MEA, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) typiquement dilués dans l'éthanol absolu [373, 582]. Ce solvant est choisi en raison de sa forte constante diélectrique (24,3 à 25°C) et de son haut point d'ébullition (74,8°C) permettant la dissolution efficace de l'acétate de zinc. Le MEA est un agent complexant des espèces Zn(II), qui permet de stabiliser le sol en entrant en compétition avec les espèces OH<sup>-</sup> et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> issues de la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté, ce qui réduit la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation [579, 583]. Les principales réactions qui ont lieu dans la solution d'acétate de zinc et de MEA dilués dans l'éthanol absolu sont présentées Figure 3.1a.



**Figure 3.1** (a) Schéma représentatif des principales réactions d'hydrolyse et de condensation qui ont lieu dans la solution d'acétate de zinc et de MEA dilués dans l'éthanol absolu. D'après Znaidi *et al.* [583]. (b) Évolution du coefficient de texture des couches minces de ZnO élaborés par trempage en fonction de concentration du sol, pour une vitesse de retrait de 3,3 mm.s<sup>-1</sup>. D'après Guillemain *et al.* [374].

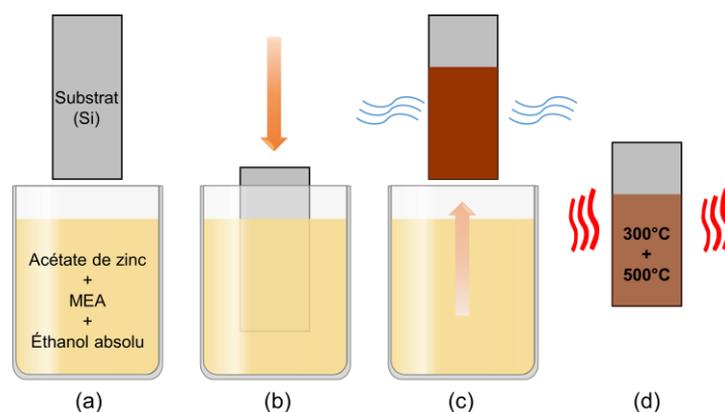
Les paramètres de concentration de la solution, de durée de trempage, de vitesse de retrait, et des conditions de recuit ont été étudiés et optimisés au LMGP dans le cadre de la thèse de Sophie Guillemain afin d'obtenir des couches d'amorces de ZnO présentant une haute qualité structurale avec une forte texture préférentielle selon l'axe  $c$  [584]. La texturation de la couche d'amorce selon l'axe  $c$  est favorisée par les interactions particules/particules, les surfaces de plan  $c$  étant stabilisées par la présence d'espèces adsorbées durant le recuit [374]. Ce régime apparait dominant pour les concentrations du sol inférieures à 0,28 M pour une vitesse de retrait de 3,3 mm.s<sup>-1</sup> (Figure 3.1b). En revanche,

au-dessus de 0,28 M, le coefficient de texture  $C_{002}$  diminue significativement en raison de l'apparition de contraintes internes liées aux dimensions des nanoparticules [374].

### Protocole expérimental

Le procédé utilisé pour le dépôt d'une couche d'amorce de ZnO par trempage est représenté schématiquement Figure 3.2. Une solution contenant une concentration de 375 mM d'acétate de zinc dihydraté et de MEA dilué dans de l'éthanol absolu est d'abord préparé dans une fiole. Cette solution est ensuite agitée pendant 12 heures à 60°C, puis pendant 12 heures à température ambiante afin de dissoudre l'acétate de zinc et d'homogénéiser la solution. Cette étape d'agitation et de vieillissement est cruciale pour les propriétés structurales de la couche de ZnO finale et doit être effectuée dans des conditions d'humidité et de température bien contrôlées [585].

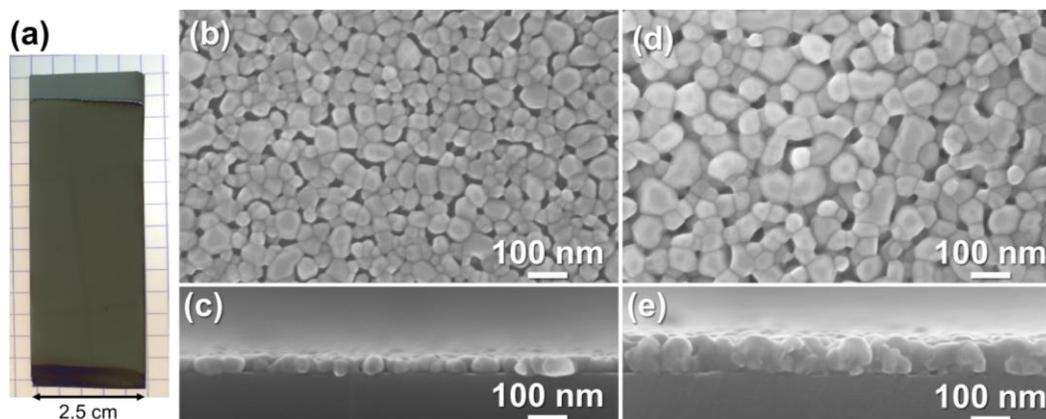
Des substrats de silicium (100) sont découpés en rectangle d'environ 2,5 cm x 7 cm à partir d'un wafer de 6" et nettoyés dans un bain à ultrasons à l'acétone puis à l'isopropanol. Les substrats sont placés avec un bécher contenant le sol dans une chambre à température ambiante, dont le taux d'hygrométrie est contrôlé (<15%). Les substrats sont immergés dans le sol avec une vitesse de 3,3 mm.s<sup>-1</sup> et sont ensuite retirés avec une vitesse identique. La première étape de recuit est effectuée sur une plaque chauffante à 300°C pour une durée de 10 minutes. Suite à ce recuit, plusieurs dépôts par trempages peuvent être effectués suivant le même mode opératoire afin d'épaissir la couche et d'en améliorer les propriétés structurales. Un recuit final est enfin effectué à 500°C pendant 60 min dans un four, afin d'apporter l'énergie nécessaire à la cristallisation complète des nanoparticules de ZnO. Une photographie d'une telle couche d'amorce de ZnO obtenue par cette méthode est présentée Figure 3.3a.



**Figure 3.2** Représentation schématique du procédé de dépôt d'une couche d'amorce de ZnO par trempage. (a) Préparation de la solution d'acétate de zinc et de MEA dans l'éthanol absolu, (b) trempage du substrat, (c) retrait et séchage du substrat et (d) recuits.

### 3.1.1.2 Dépôt et caractérisations des couches d'amorce de ZnO

La morphologie des couches d'amorce de ZnO obtenues par trempage sur un substrat en silicium est présentée Figure 3.3(b,c) et (d,e), dans le cas d'une seule étape de trempage et de trois trempages successifs, respectivement. Dans le cas d'un seul trempage, une couche composée de nanoparticules d'une taille moyenne de  $40 \pm 16$  nm avec une densité de  $644 \pm 45$  nanoparticules par  $\mu\text{m}^2$  est obtenue. L'épaisseur mesurée est d'environ  $41 \pm 3$  nm. Pour trois trempages successifs, la taille moyenne des nanoparticules est légèrement augmentée à  $56 \pm 20$  nm avec une densité de  $355 \pm 39$  nanoparticules par  $\mu\text{m}^2$  et une épaisseur moyenne de  $94 \pm 6$  nm. Les images MEB en coupe transverse (Figure 3.3(c,e)) montrent qu'avec trois trempages successifs une couche bien plus compacte et plus dense est obtenue, par comparaison avec la couche formée avec un seul trempage.



**Figure 3.3** (a) Photographie d'une couche d'amorce de ZnO déposée par enduction par trempage sur un substrat de silicium d'environ 2,5 cm x 7 cm. (b-e) Images MEB (b, d) en vue de dessus et (c, e) en coupe transverse de couches d'amorce de ZnO déposées par enduction par trempage sur un substrat de silicium. (b, c) Une seule enduction par trempage. (d, e) Trois enductions par trempage successives.

Les clichés de DRX collectés sur les deux couches d'amorces de ZnO, présentés Figure 3.4, révèlent un pic de diffraction dominant à  $34,41^\circ$  qui est attribué au plan (002) du ZnO. Des pics de diffraction mineurs sont identifiés à  $31,84^\circ$ ,  $36,3^\circ$ , et  $56,59^\circ$ . Ceux-ci sont associés aux plans (100), (101), et (110) du ZnO, respectivement.

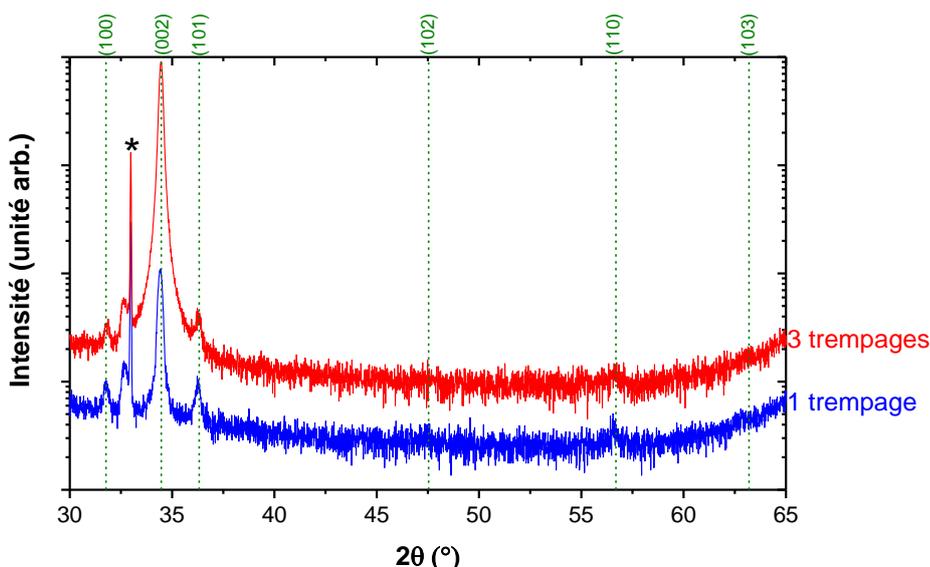
L'orientation cristalline préférentielle des nanoparticules composant une couche d'amorce (e.g. la texture) peut être évaluée à l'aide des clichés de diffraction en calculant les coefficients de texture  $C_{h_i k_i l_i}$  correspondant à chaque orientation  $\langle h_i k_i l_i \rangle$  selon la formule suivante [586] :

$$C_{h_i k_i l_i} = \frac{\frac{I_{h_i k_i l_i}}{I_{0, h_i k_i l_i}}}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{I_{h_j k_j l_j}}{I_{0, h_j k_j l_j}}} \quad (3.2)$$

avec  $I_{h_i k_i l_i}$  l'intensité du pic de diffraction correspondant à l'orientation  $\langle h_i k_i l_i \rangle$ ,  $h_i$ ,  $k_i$  et  $l_i$ , les indices de Miller, et  $I_{0, h_i k_i l_i}$ , l'intensité de la réflexion  $(h_i k_i l_i)$  donnée par la fiche ICDD du ZnO (N°00-036-1451), et  $N$  le nombre total de pics de diffraction. On définit également le degré d'orientation préférentielle  $\sigma$  par la formule :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}}{\sqrt{N}} \quad (3.3)$$

Le degré d'orientation préférentielle permet d'évaluer l'orientation globale de la couche. Dans le cas d'une couche parfaitement texturée selon une certaine orientation  $\langle hkl \rangle$ , le coefficient de texture correspondant est  $C_{hkl} = N$  et le degré d'orientation préférentielle est  $\sigma = \sqrt{N - 1}$ . En prenant en compte les six premiers pics du ZnO, le coefficient de texture maximal possible est  $N=6$  et le degré d'orientation préférentielle maximal est donc de 2,236. On peut ainsi définir le coefficient de texture et le degré d'orientation préférentielle de façon relative par  $\frac{C_{hkl}}{N} \times 100$  et  $\frac{\sigma}{\sqrt{N-1}} \times 100$ , respectivement.



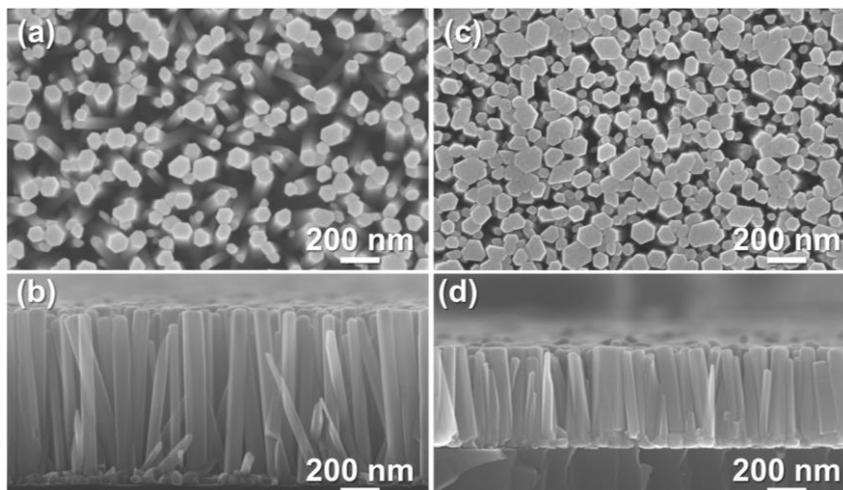
**Figure 3.4** Clichés de DRX collectés sur une couche d'amorce de ZnO déposée par enduction par trempage sur un substrat de silicium. Les lignes pointillées verticales indiquent la position des pics de diffraction du ZnO. L'astérisque indique le pic de diffraction (200) du silicium.

Un degré d'orientation préférentielle de 2,017 est déterminé pour la couche d'amorce obtenue par un seul trempage avec un coefficient de texture selon l'axe  $c$  de  $C_{002}=5,51$ . Le degré d'orientation préférentielle est significativement plus élevé pour la couche d'amorce obtenue par trois trempages successifs et est calculé à 2,227. La texture selon l'axe  $c$  est également plus grande avec  $C_{002}=5,98$ . L'augmentation des dimensions des nanoparticules formant une couche plus compacte dans ce dernier cas semble favoriser les interactions de type particules/particules, permettant une meilleure texture selon l'axe  $c$  (voir la thèse de Sophie Guillemain [584]).

On note ainsi qu'au sein des couches obtenue après un trempage (resp. trois trempages successifs) environ 91,2 % (resp. 99,7 %) de nanoparticules sont polaires (de plan (002)), 5,8 % (resp. 0,2 %) sont non-polaires (de plans (100) et (110)), et 2,4 % (resp. 0,14 %) présentent une orientation intermédiaire (de plans (101) et (103)).

### 3.1.1.3 Croissance spontanée par dépôt en bain chimique

Des croissances de nanofils de ZnO ont ensuite été réalisées sur ces deux types de couches par dépôt en bain chimique. Le procédé utilisé est similaire à celui présenté au Chapitre 2, section 2.1.1 en excluant les étapes de lithographie. Des conditions de croissance standard sont utilisées avec une concentration de 30 mM, une température de dépôt de 90°C et une durée de dépôt de 3 heures. Les images MEB des nanofils formés sur la couche d'amorce de ZnO obtenues par un seul trempage et sur celle obtenue par trois trempages successifs sont présentées Figure 3.5(a,b) et (c,d), respectivement.



**Figure 3.5** Images MEB (a, c) en vue de dessus et (b, d) en coupe transverse de nanofils de ZnO formés par dépôt en bain chimique sur les couches d'amorce de ZnO déposées par enduction par trempage. (a, b) Une seule enduction par trempage, et (c, d) trois enductions par trempage successifs.

Une densité apparente de nanofils bien plus importante de  $176 \pm 17$  nanofil par  $\mu\text{m}^2$  est obtenue pour les trois trempages successifs contre  $102 \pm 4$  nanofils par  $\mu\text{m}^2$  pour un trempage unique. Suivant le régime d'élongation limité par la diffusion des réactifs [358, 381] et en lien avec les différentes densités observés, une longueur et un diamètre moyen de  $840 \pm 48$  nm et  $76 \pm 30$  nm, respectivement, sont mesurés pour la couche formée par un seul trempage, tandis qu'une longueur et un diamètre moyen plus faibles de  $453 \pm 19$  et  $73 \pm 29$  nm, respectivement, sont mesurés pour la couche formée par trois trempages successifs.

La plus haute densité apparente de nanofils observé sur la couche obtenue par trois trempages successifs peut être liée à la forte compacité de cette couche associée à sa meilleure texturation selon l'axe c. D'autres paramètres tels que la porosité, la rugosité et les phénomènes de coalescence sont susceptibles d'affecter la croissance et la densité des

nanofils de façon distincte sur les couches d'amorces obtenues par un seul ou trois trempages successifs.

L'alignement vertical des nanofils est de bonne qualité pour les réseaux de nanofils de ZnO obtenus sur les deux types de couches. Cela est permis par la bonne texturation de ces dernières selon l'axe  $c$ , puisque les nanofils sont formés préférentiellement sur les nanoparticules polaires, tandis que la croissance est inhibée sur les nanoparticules non-polaires [254]. Le cas de la nucléation des nanofils sur des nanoparticules d'orientation intermédiaire fait l'objet d'une étude détaillée en section 3.3. L'alignement vertical semble tout de même meilleur dans le cas de la couche d'amorce obtenue par trois trempages successifs, ce qui pourrait indiquer une mosaïcité plus faible des nanoparticules de plan  $c$ , favorisant les phénomènes de coalescence et la densité apparente plus élevée des nanofils.

### 3.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques

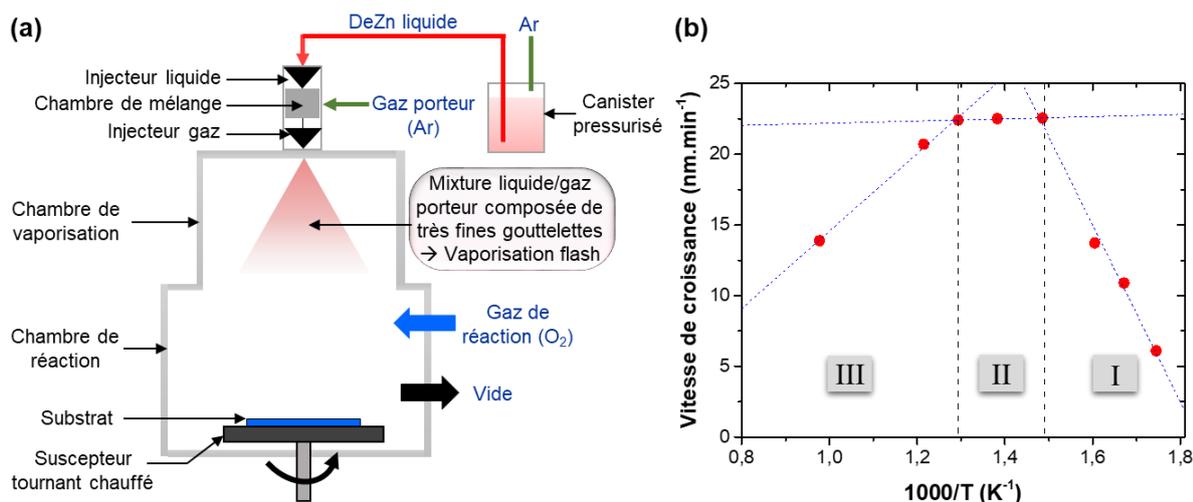
Un réacteur de MOCVD à injection liquide pulsée (PI-MOCVD) est également utilisé pour le dépôt de couches d'amorces de ZnO fortement texturées selon l'axe  $c$ . La MOCVD est une technique de CVD utilisant des précurseurs à base de composés organométalliques volatiles [587]. Ceux-ci sont vaporisés et transportés vers un substrat chauffé à l'aide d'un gaz porteur neutre, tel que l'argon, qui est éventuellement mélangé avec un gaz réactif, tel que l'oxygène. Les précurseurs en phase gazeuse réagissent et se décomposent à la surface du substrat grâce à l'apport d'énergie thermique. Les réactants alors formés s'adsorbent et diffusent sur la surface pour former des nucléi et entraîner la croissance d'une couche solide stable. Les résidus gazeux de la décomposition sont ensuite évacués par un système d'extraction. Cette technique est largement répandue dans l'industrie pour le dépôt de couches métalliques et d'oxydes métalliques en raison des avantages qu'elle offre en matière de coûts, avec des vitesses de croissance rapides, des couches minces d'un haut degré de cristallinité pouvant être formées sur de grandes surfaces. La plus faible température de décomposition des précurseurs organométalliques permet en outre de former des couches de haute qualité cristalline avec des températures de dépôt plus faible qu'avec la CVD conventionnelle.

Différentes techniques de MOCVD et de CVD sont développées au LMGP avec principalement la CVD assistée par aérosol (AA-MOCVD) et la PI-MOCVD. Historiquement, le procédé de PI-MOCVD a été mis au point au LMGP par J.-P. Sénateur *et al.* et breveté en 1993 [588]. Nous avons choisi de travailler sur ce dernier pour le dépôt de couches minces de ZnO. La section suivante introduit brièvement le principe de la PI-MOCVD, le réacteur utilisé ainsi, que le protocole expérimental développé pour le dépôt des couches minces de ZnO. La AA-CVD sera décrite au Chapitre 4 et employée pour le dépôt de  $\text{CuCrO}_2$  dans le cadre de la fabrication de photo-détecteurs UV autoalimentés à nanofils de ZnO.

### 3.1.2.1 Principe et présentation du réacteur de PI-MOCVD

#### Principe

Le procédé de PI-MOCVD consiste à injecter de façon séquentielle de faibles quantités d'une solution de précurseurs organométalliques, dilués dans un solvant organique, dans une chambre de vaporisation chauffée [589]. Une vaporisation instantanée (« flash ») a lieu, ce qui permet de transporter les précurseurs en phase gazeuse vers le substrat. L'utilisation d'un précurseur liquide injecté directement dans le réacteur offre l'avantage d'un contrôle précis du débit de précurseur utilisé, et permet donc de contrôler la quantité de matière déposée. La stœchiométrie de la couche déposée peut en outre s'ajuster en modifiant la composition des différents précurseurs de la solution. Un autre avantage de cette technique d'injection réside dans sa compatibilité avec des précurseurs faiblement volatiles, ce qui ouvre de nouvelles perspectives par rapport aux autres techniques de MOCVD [589]. Le dépôt de couche de ZnO par PI-MOCVD est réalisé au LMGP dans un bâti MC200 de la société Annealsys. Une représentation schématique de ce réacteur est montrée Figure 3.6a.



**Figure 3.6** (a) Représentation schématique du réacteur de PI-MOCVD utilisé pour le dépôt de couches minces de ZnO. (b) Vitesse de croissance des couches minces de ZnO déposées par PI-MOCVD en fonction de l'inverse de la température. Trois régimes de croissance séparés par des lignes verticales en pointillés sont observés. Les lignes bleues en pointillés correspondent aux ajustements linéaires des points expérimentaux de ces différents régimes.

Le précurseur utilisé est typiquement le diéthylzinc (DeZn, Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). Celui-ci est stocké sous forme liquide à température ambiante dans un canister pressurisé, et transporté à l'aide d'une ligne liquide vers le système d'injection. Un premier injecteur, appelé injecteur liquide, permet d'introduire une faible quantité de solution (quelques microlitres) avec une fréquence de quelques Hz à l'intérieur d'une chambre de mélange mise sous pression d'argon. L'ouverture d'un second injecteur, appelé injecteur gaz, permet alors d'introduire le mélange liquide/gaz porteur ainsi formé dans la chambre de vaporisation. La quantité de précurseur délivré dans la chambre est contrôlée précisément par le temps et la fréquence d'ouverture de ces deux injecteurs. Le gaz réactif (O<sub>2</sub>) est ensuite injecté dans la chambre de

dépôt afin d'initier la décomposition des précurseurs et les réactions chimiques permettant la croissance de la couche de ZnO sur le substrat.

Les conditions de dépôt du ZnO par PI-MOCVD ont été optimisées au LMGP par Stéphane Brochen (post-doctorant). La température de dépôt est notamment un paramètre clé pour contrôler le mécanisme de croissance et la qualité du dépôt. La vitesse de croissance des couches minces de ZnO tracée en fonction de  $\frac{1000}{T}$  avec T la température entre 300°C et 750°C, est présentée Figure 3.6b. Trois régimes de croissance sont révélés : i) un régime I entre 300°C et 400°C, dans lequel la croissance est limitée par la réaction à la surface avec une vitesse de croissance qui augmente linéairement avec la température ; ii) un régime II entre 400°C et 500°C, dans lequel la croissance est limitée par le transport des précurseurs vers la surface ; et iii) un régime III, à plus haute température, dans lequel la vitesse de croissance diminue avec la température, typiquement en raison de phénomènes de désorptions et de réactions parasites dans la phase gazeuse, ou au niveau des parois de la chambre de dépôt. Le régime II est peu sensible aux variations de températures, on le préfère donc pour obtenir des couches uniformes de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée.

### Protocole expérimental

Nous présentons ici succinctement les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt de couches minces de ZnO par PI-MOCVD et employées pour la croissance de nanofils de ZnO. Le DeZn dilué dans du toluène avec une concentration de 1,1 mol.L<sup>-1</sup> est utilisé comme précurseur. Un wafer de silicium de 2" (100) est d'abord placé dans le réacteur sous un vide secondaire de 6 x 10<sup>-2</sup> mbar et chauffé jusqu'à la température de dépôt de 500°C. Le suscepteur tourne avec une vitesse de rotation de 30 rpm afin de favoriser l'uniformité du dépôt sur le substrat. Un flux de 500 sccm d'oxygène est ensuite injecté dans la chambre de dépôt qui est maintenu sous une pression d'environ 3 mbar pendant le dépôt. Un débit de 0,2 g.min<sup>-1</sup> de DeZn est injecté dans la chambre de vaporisation. L'ouverture des injecteurs liquides et gaz est pour ce faire effectuée à une fréquence de 1 Hz. Une boucle de rétroaction permet d'ajuster automatiquement le temps d'ouverture pour obtenir le débit désiré. Le dépôt est effectué en quelques minutes. Une fois le dépôt terminé, le substrat est refroidi sous vide jusqu'à la température de 290°C. Une photographie d'une couche mince de ZnO déposée sur un wafer en silicium de 2" dans ces conditions, révélant la bonne homogénéité du dépôt est présentée Figure 3.7a.

#### 3.1.2.2 Dépôt et caractérisations des couches minces de ZnO

La morphologie d'une couche mince de ZnO obtenue selon le protocole décrit ci-dessus est présentée sur les images MEB Figure 3.7(a,b). Une couche fortement compacte d'une épaisseur de 515 ± 12 nm composée de grains de taille variable, typiquement entre 30 nm et 160 nm, est observée. La porosité de cette couche est très faible en comparaison avec les couches obtenues par trempage (Figure 3.3(b-e)).

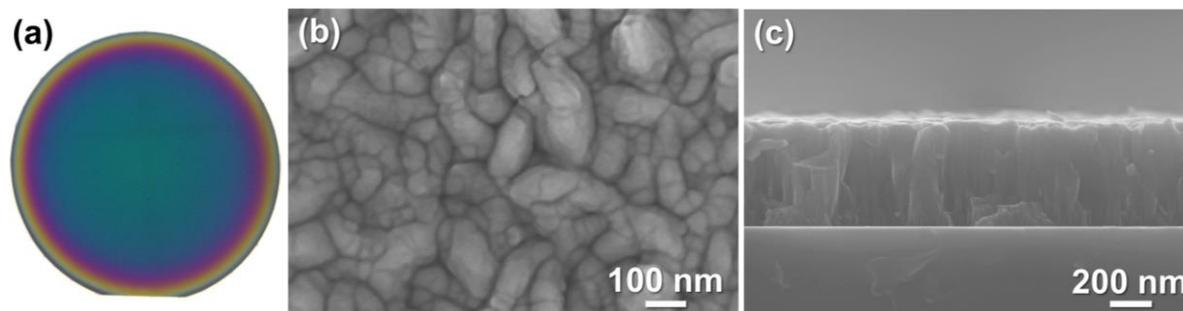


Figure 3.7 (a) Photographie d'une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD sur un wafer de silicium de 2". (b, c) Images MEB (b) en vue de dessus et (c) en coupe transverse d'une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD sur un wafer de silicium.

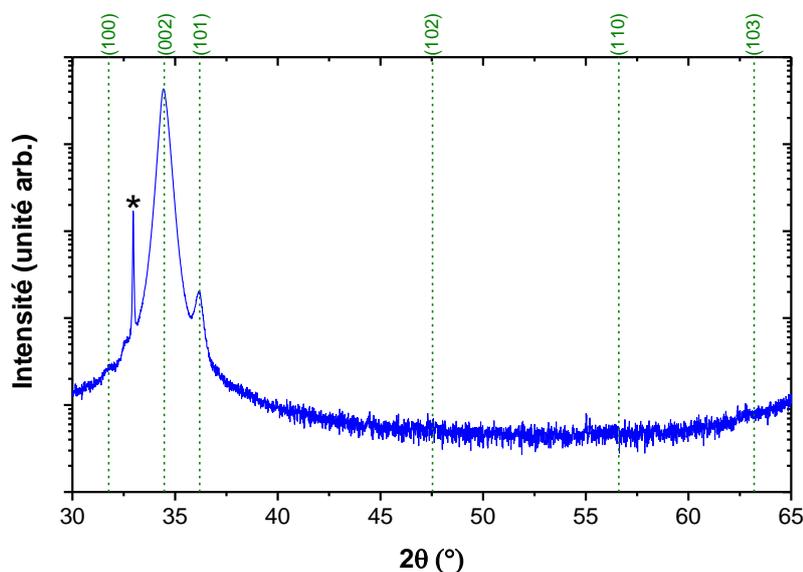
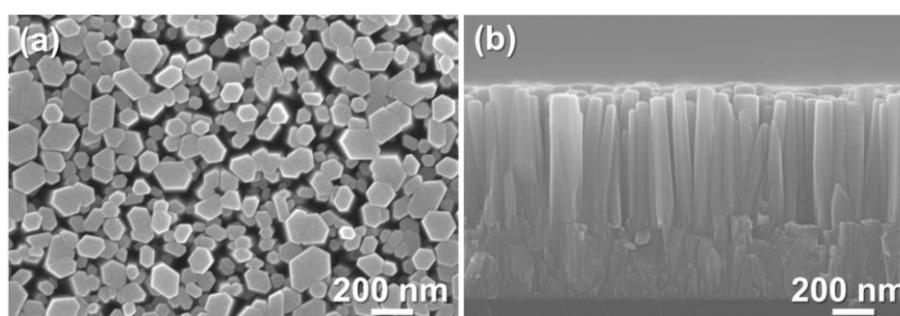


Figure 3.8 Cliché de DRX collecté sur une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD sur un wafer de silicium de 2". Les lignes pointillées verticales indiquent la position des pics de diffraction du ZnO. L'astérisque indique le pic de diffraction (200) du silicium.

Le cliché de DRX collecté sur la couche mince de ZnO déposée par PI-MOCVD sur un substrat de silicium, présenté Figure 3.8, révèle la forte texturation de la couche selon l'axe  $c$ , avec un pic de diffraction largement dominant positionné à  $34,42^\circ$  et attribué aux plans (002) du ZnO. Un pic de diffraction de plus faible intensité à  $36,16^\circ$  est associé aux plans (101) et un pic mineur observé à  $31,76^\circ$  est associé aux plans (100). Le coefficient de texture selon l'axe  $c$ ,  $C_{002}=5,99$ , indique qu'environ 99,8% des grains de la couche sont orientés selon l'axe  $c$ , ce qui est proche de la texture mesurée pour la couche d'amorce de ZnO formée par procédé sol-gel avec trois trempages successifs. La PI-MOCVD se révèle donc être une technique efficace pour obtenir des couches d'amorces de haute qualité structurale, avec un gain significatif sur la compacité par rapport aux couches déposées par trempage.

### 3.1.2.3 Croissance spontanée par dépôt en bain chimique

La morphologie des nanofils de ZnO formés dans des conditions de croissance standard sur une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD est présentée Figure 3.9. Une forte densité apparente de  $129 \pm 8$  nanofils par  $\mu\text{m}^{-2}$  est observée avec des nanofils d'une longueur moyenne de  $611 \pm 42$  nm et d'un diamètre moyen de  $81 \pm 23$  nm. L'excellente texture de la couche d'amorce selon l'axe  $c$  favorise le très bon alignement vertical des nanofils. Les propriétés morphologiques des nanofils formés sur cette couche d'amorce se révèlent ainsi proche de celles des nanofils formés sur la couche d'amorce de ZnO obtenue par trois trempages successifs (Figure 3.5(c,d)).



**Figure 3.9** Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe transverse de nanofils de ZnO formés par dépôt en bain chimique sur une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD sur un wafer de silicium.

Nous voyons ainsi que la morphologie et les propriétés structurales des réseaux de nanofils dépendent fortement des propriétés structurales des couches d'amorce de ZnO. Des couches compactes et très fortement texturées selon l'axe  $c$  conduisent à la formation de réseaux de nanofils très denses avec un excellent alignement vertical, tandis qu'une couche plus poreuse et un peu moins bien texturée conduit à la formation de réseaux de nanofils avec une densité réduite. La possibilité de modifier les propriétés des réseaux de nanofils en jouant sur les propriétés des couches d'amorces reste néanmoins très limité et nécessite de mettre en place des procédés permettant de contrôler la position de nucléation des nanofils sur ce type de couches d'amorce, avec pour objectif l'amélioration des performances des dispositifs.

## 3.2 Lithographie assistée par nano-impression

Parmi les différentes techniques de lithographie envisagées pour contrôler la croissance des nanofils de ZnO, nous avons choisi de travailler avec la lithographie assistée par nano-impression thermique, en raison de sa bonne résolution spatiale et de la possibilité de l'implémenter sur des surfaces relativement grandes [590].

Dans cette section, nous présenterons tout d'abord brièvement le principe de la lithographie assistée par nano-impression, suivi de la description des différentes étapes effectuées pour associer cette technique avec le dépôt en bain chimique de nanofils de ZnO, dans le but de former des réseaux de nanofils bien ordonnés sur des couches d'amorces de ZnO. Les différentes étapes de fabrication du masque, ainsi que ses caractéristiques seront également détaillées. Enfin, les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO localisés obtenus en utilisant cette approche sur les couches d'amorce déposées par trempage ou par PI-MOCVD seront présentées.

### 3.2.1 Principe et mode opératoire

#### 3.2.1.1 Principe

La lithographie assistée par nano-impression thermique consiste à presser un masque dont la surface présente un motif en relief sur un substrat recouvert d'une couche mince formée par une résine thermoplastique. L'objectif est de transférer le négatif du motif présent sur masque dans la résine [591] (Figure 3.10a). Pour ce faire, le substrat est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse de la résine, qui se comporte alors comme un liquide visqueux capable de se déformer et d'épouser la forme du masque. Le refroidissement du substrat en dessous de la température de transition vitreuse permet de conserver le motif transféré dans la résine lors du démoulage du substrat. L'efficacité de cette étape de démoulage est fortement liée aux propriétés d'adhérence de la résine sur le masque, en particulier pour contrôler la dimension des motifs à l'échelle nanométrique.

Le PMMA, avec une température de transition vitreuse de 105°C, est une résine largement répandue dans le cadre de la lithographie assistée par nano-impression thermique [591-593]. Elle est typiquement choisie en raison de sa faible adhérence au SiO<sub>2</sub>, ce qui permet une bonne compatibilité avec les masques en silicium. Le faible coefficient de dilatation thermique du PMMA ( $\sim 5 \times 10^{-5}$  par °C) associé à un faible coefficient de compressibilité ( $\sim 3,8 \times 10^{-7}$  par psi) est également favorable [591, 594]. Des motifs inférieurs à 10 nm ont ainsi pu être formés dans une couche mince de PMMA [593]. Ce polymère est également bien adapté à la technique de dépôt en bain chimique utilisée pour la croissance des nanofils de ZnO (voir Chapitre 2, section 2.1.3). La nano-impression du PMMA est effectuée avec des températures comprises entre 150°C et 200°C et des pressions de quelques dizaines de bars [591, 593-596].

### 3.2.1.2 Mode opératoire

Les étapes effectuées pour la croissance localisée de nanofils de ZnO sur couche d'amorce de ZnO par combinaison de la lithographie assistée par nano-impression et du dépôt en bain chimique sont schématiquement représentées Figure 3.10a.

#### Étape 1

Une fine couche de PMMA 2 % (PMMA AR-P 679.02 950 K) est d'abord étalée par enduction centrifuge sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'amorce de ZnO. La taille des substrats est d'environ 1,5 x 1,5 cm<sup>2</sup>. Il est crucial de bien contrôler l'épaisseur de la couche de PMMA pour l'efficacité de l'impression. Celle-ci doit être supérieure à la taille des motifs du masque ; dans notre cas, ce sont des plots de silicium d'une hauteur d'environ 100 nm ; afin d'éviter le contact direct entre le masque et le substrat durant l'impression, susceptible de détériorer les plots nanostructurés fragiles situés sur la surface du masque. L'épaisseur ne doit toutefois pas être trop importante afin de réduire autant que possible la quantité de PMMA résiduel restant au fond des ouvertures après l'impression.

Les conditions de l'enduction centrifuge ont ainsi été ajustées pour obtenir une couche de PMMA d'environ 120 nm d'épaisseur. Suite à l'étalement du PMMA, un recuit est effectué sur une plaque chauffante à 180°C pendant 5 min afin de sécher la couche en éliminant les restes de solvants piégés dans le polymère, ce qui améliore également l'adhérence de la couche au substrat.

#### Étape 2

Un système EITRE 6 d'Obducat est utilisé pour effectuer la nano-impression thermique. Une photographie de cet équipement est montrée Figure 3.10b. Celui-ci est disponible dans la salle blanche de la PTA et est géré par Nicolas Chaix (CEA-Grenoble).

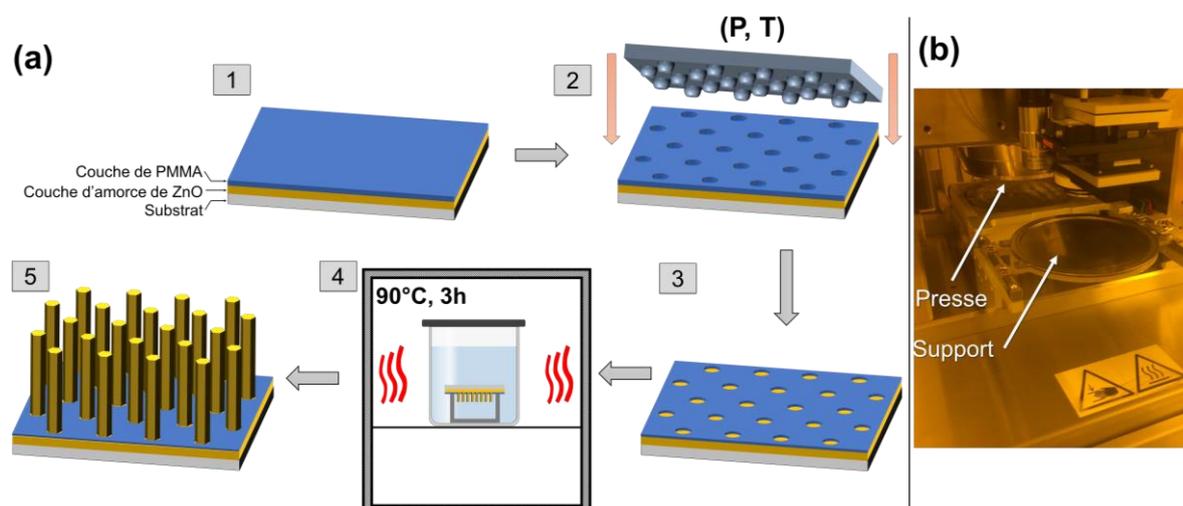
L'empilement formé par le masque et le substrat est recouvert par un film polymère qui est alors placé sous vide primaire, ce qui permet de maintenir l'ensemble stable durant l'impression. La pression appliquée sur l'empilement est réalisée grâce à de l'air comprimé injecté au-dessus du film, assurant ainsi une bonne uniformité de la pression sur l'ensemble de la surface d'impression. Les conditions d'impression, en ce qui concerne la pression et la température, ont été définies après plusieurs essais, suivant les conditions utilisés dans la littérature pour la nano-impression du PMMA [591, 593–596] et des tests de nano-impression préliminaires effectués par Amandine Bocheux (post-doctorante). Le support est d'abord chauffé et maintenu à la température de 165°C. Une pression de 20 bars est alors appliquée pendant quelques minutes. La température est ensuite diminuée rapidement à l'aide d'un circuit de refroidissement d'eau tout en maintenant la pression à 20 bars jusqu'à la température de démoulage de 30°C. À cette température, la pression atmosphérique est rétablie et le démoulage final est effectué manuellement.

### Étape 3

L'épaisseur de PMMA étant de 120 nm pour une taille de plots de silicium de 100 nm, les ouvertures formées dans la résine après l'impression présentent toujours une épaisseur résiduelle de PMMA significative d'au moins 20 nm. Afin de s'assurer de la bonne ouverture des trous sur la couche d'amorce de ZnO, une épaisseur de PMMA de l'ordre de 50 nm est retirée par gravure plasma O<sub>2</sub> à l'aide d'un système de nettoyage plasma Evactron RF.

### Étapes 4 et 5

La croissance localisée des nanofils de ZnO peut ensuite être réalisée selon la même procédure que celle présentée pour les monocristaux de ZnO préparés par lithographie assistée par faisceau d'électrons (voir Chapitre 2, section 2.1.1). Une fois la croissance effectuée, une attaque plasma O<sub>2</sub> peut éventuellement être effectuée afin de retirer le PMMA restant sur la couche d'amorce de ZnO.



**Figure 3.10** (a) Représentation schématique des différentes étapes de la croissance localisée de nanofils de ZnO réalisée en combinant le dépôt en bain chimique et la lithographie assistée par nano-impression. Les étapes (1-5) sont décrites ci-dessus. (b) Photographie du système EITRE 6 d'Obducat utilisé pour la nano-impression thermique à la PTA.

## 3.2.2 Fabrication du masque

Le masque constitue un élément clé de la technique de lithographie par nano-impression. Les matériaux utilisés sont typiquement choisis en fonction de leur dureté, de leur résistance mécanique et de leur coefficient de dilatation thermique [590]. Ces paramètres sont à considérer à la fois pour l'efficacité et l'uniformité du transfert du motif dans la résine, et également pour optimiser la durée de vie du masque, dont la fabrication peut s'avérer couteuse et consommatrice en temps [597]. Nous avons choisi de travailler avec un masque en silicium qui est compatible avec le PMMA, et présente de bonnes propriétés thermiques et mécaniques [590]. Une attention particulière doit être donnée au design du masque et des motifs nanostructurés, notamment en raison des fortes contraintes pouvant survenir durant

l'impression, en particulier lorsque la densité de nanostructures est élevée ou lorsque leur facteur de forme à l'échelle nanométrique est grand [598]. Dans le cas de la croissance localisée de nanofils de ZnO, nous cherchons à former un masque recouvert de plots en silicium dont le diamètre est relativement faible (<100 nm) afin de favoriser la nucléation d'un seul nanofil par trou. Une longueur de plots d'environ 100 nm est par conséquent choisie. Un motif hexagonal d'une période de 1 µm est utilisé pour ce masque.

Après plusieurs essais, la procédure et les paramètres utilisés pour la fabrication du masque ont été définis et sont présentés dans la section suivante. La fabrication du masque a été réalisée en collaboration avec la PTA, avec Jean-Luc Thomassin (CEA-Grenoble, INAC-PHELIQS-LATEQS) pour la lithographie assistée par faisceau d'électrons, Thomas Charvolin (CEA-Grenoble, Minatec INAC / SP2M) et Thierry Chevolleau (CEA-Grenoble, LETI / LTM-CNRS) pour la gravure plasma à couplage inductif.

### 3.2.2.1 Étapes de fabrication

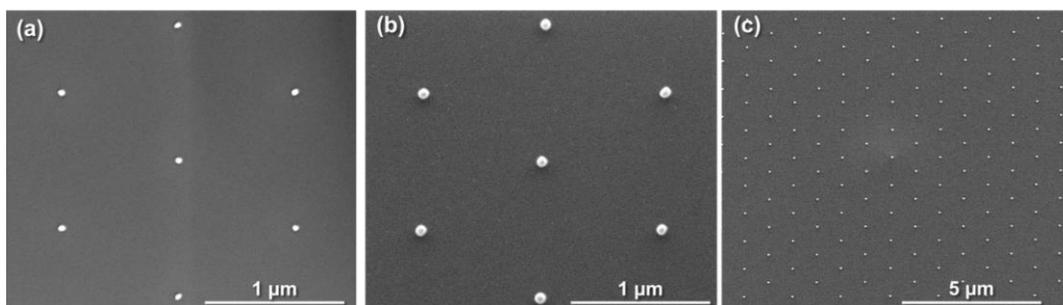
Un wafer de silicium (100) de 4" est d'abord recouvert d'une résine d'hydrogénosilsesquioxane (HSQ,  $[\text{HSiO}_{3/2}]_8$ ) par enduction centrifuge afin d'obtenir une épaisseur d'environ 100 nm. La formation du motif désiré dans la résine est effectuée sur un domaine d'une surface de 0,5 cm x 1 cm par lithographie assistée par faisceau d'électrons à l'aide d'un système JEOL6300FS. L'exposition au faisceau d'électron permet la réticulation de la résine HSQ et la formation de liaisons siloxane Si-O-Si. Une étape de développement permet de retirer les parties de la résine HSQ non exposées au faisceau d'électrons. Les parties restantes sur le substrat sont utilisées comme masque pour la gravure du silicium.

La gravure par plasma à couplage inductif est effectuée avec un gaz de bromure d'hydrogène (HBr) dans un système ICP Etcher (Plasmalab 100 de chez Oxford). Le gaz HBr est utilisé en raison de sa bonne sélectivité entre la gravure du silicium et de la résine HSQ ( $\text{SiO}_2$ ) [599]. Une faible quantité d'oxygène est ajoutée dans la chambre afin d'améliorer la vitesse de gravure et la sélectivité [600]. Une pression de quelques millitorr avec une puissance RF de quelques dizaines de watt sont utilisées pour réaliser la gravure. Les résidus de HSQ restant sont enfin éliminés par une gravure à la vapeur de fluorure d'hydrogène (HF) effectuée dans un système Monarch3 de PRIMAXX.

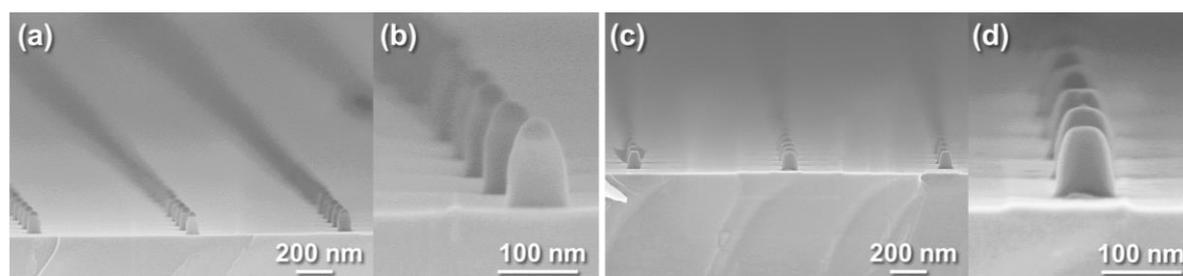
Pour finir, un traitement de surface antiadhésif du masque de silicium ainsi gravé est nécessaire pour améliorer sa durabilité et permettre un démoulage efficace du PMMA. La procédure utilisée, décrite par Zelsmann et al. [601], consiste à abaisser l'énergie de surface du moule à l'aide d'un traitement chimique à base de molécules fluorées. Le masque est d'abord recouvert d'une solution d'Optool DSX dilué dans du perfluorohexane, puis est placé dans un bain marie à 70°C pendant 45 minutes. Cette procédure permet de greffer sur le masque des groupements fluoro-silanes. Un rinçage au perfluorohexane est finalement effectué pour éliminer les molécules fluorées non greffées [601].

### 3.2.2.2 Caractérisations structurales

Une image MEB en vue de dessus du motif créé après l'exposition au faisceau d'électrons et le développement de la résine HSQ est présentée Figure 3.IIa. Un motif hexagonal avec une période de 1  $\mu\text{m}$ , telle que désirée, est bien formé sur le masque. Le diamètre moyen de  $47 \pm 3$  nm des zones à forme circulaire composant le motif est relativement faible et conforme à ce qui est attendu. Les plots de silicium obtenus après la gravure HBr suivie du traitement HF, sont révélés en vue de dessus Figure 3.II(b,c). Le motif hexagonal est bien transféré dans le silicium après les différentes étapes de gravure avec la formation de plots de silicium d'un diamètre moyen apparent de  $78 \pm 3$  nm, ce qui est bien de l'ordre de grandeur de ce qui était désiré. La bonne uniformité du réseau de plots est illustrée par l'image MEB à plus faible grandissement présentée Figure 3.IIc.



**Figure 3.II** (a) Images MEB en vue de dessus d'un wafer de silicium recouvert d'une couche de résine HSQ préparée par lithographie assistée par faisceau d'électrons avec un motif hexagonal de trous d'une période de 1  $\mu\text{m}$ . (b, c) Images MEB en vue de dessus à fort et à faible grandissement, respectivement, des plots de silicium formés après une gravure HBr suivie d'un nettoyage au HF vapeur du substrat de silicium recouvert d'une couche de résine HSQ préparée par lithographie assistée par faisceau d'électrons.



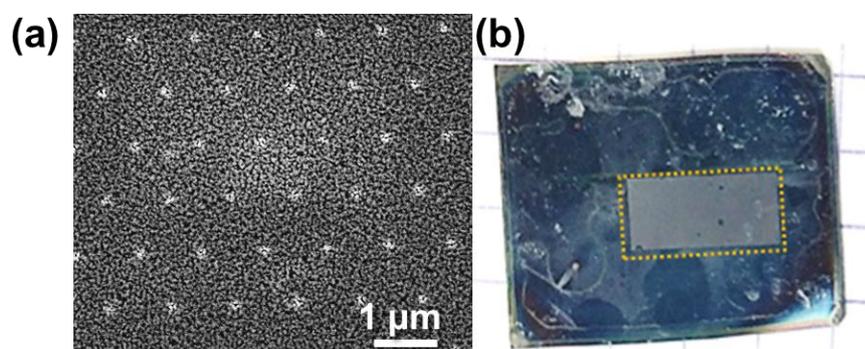
**Figure 3.I2** Images MEB en coupe transverse du masque composé de plots en silicium (a, b) après la gravure HBr, et (c, d) après la gravure HBr suivie d'un nettoyage à l'HF vapeur. (a, c) Images MEB à faible grandissement et (b, d) à fort grandissement.

Des images MEB en coupe transverse des plots en silicium formés après la gravure HBr sont présentées Figure 3.I2(a,b). Les plots sont de forme conique avec une hauteur moyenne d'environ  $122 \pm 2$  nm. On note la présence d'une zone plus sombre au niveau du dessus des plots, qui correspond aux résidus de la résine HSQ. Suite à la gravure effectuée par HF vapeur, montrée Figure 3.I2(c,d), la hauteur moyenne des plots est réduite à  $96 \pm 1$  nm, correspondant à l'élimination de la résine HSQ résiduelle. Un masque en silicium présentant

les caractéristiques désirées en matière de motifs, de hauteur et de diamètre moyen des plots a ainsi été fabriqué sur un domaine d'une surface de 0.5 cm x 1 cm.

### 3.2.3 Croissance localisée par dépôt en bain chimique

La Figure 3.13a révèle par une image MEB la morphologie du motif formé dans le PMMA par lithographie assistée par nano-impression à l'aide du masque présenté ci-dessus. Le substrat est constitué de silicium recouvert d'une couche d'amorce de ZnO déposée par trempage. Le motif hexagonal du masque est reproduit avec une bonne précision dans la résine. Une période de trous moyenne de  $1000 \pm 16$  nm et un diamètre de trous moyen de  $135 \pm 20$  nm sont mesurés. On note que le diamètre des trous estimé est sensiblement plus grand que le diamètre moyen des plots, ce qui peut être en partie dû à un élargissement des trous après l'attaque plasma  $O_2$  utilisée pour éliminer le PMMA résiduel.

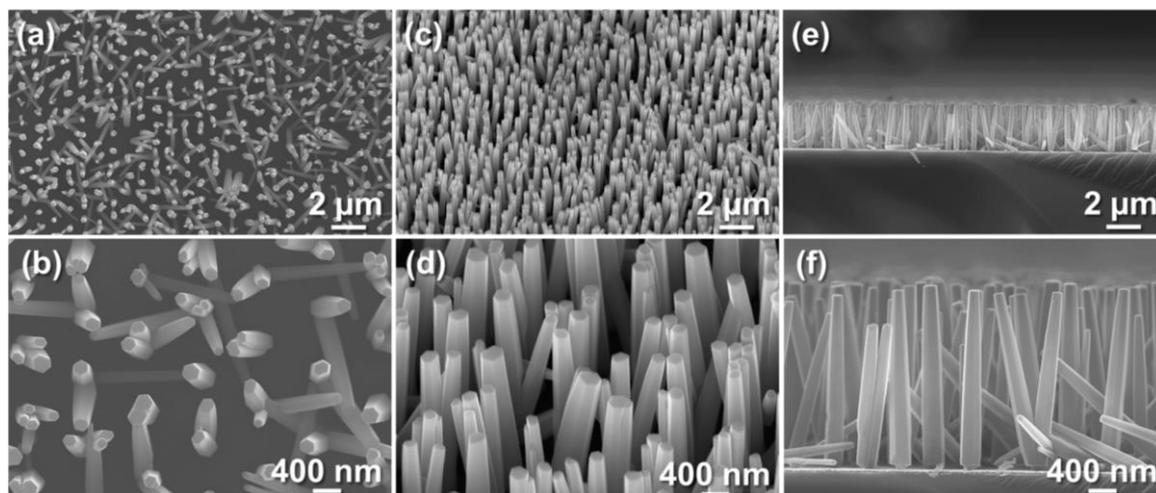


**Figure 3.13** (a) Image MEB en vue de dessus du motif formé par lithographie assistée par nano-impression dans une résine en PMMA déposée sur une couche d'amorce de ZnO. (b) Photographie de la croissance localisée effectuée sur une couche d'amorce de ZnO déposée par trempage sur un substrat en silicium et préparée par lithographie assistée par nano-impression. Le rectangle au contour en pointillé délimite la zone de croissance localisée.

La lithographie assistée par nano-impression a ainsi été effectuée sur des couches d'amorce de ZnO déposées par trempage, avec un seul trempage et trois trempages successifs, ainsi que sur des couches d'amorces de ZnO déposées par PI-MOCVD. Les caractéristiques morphologiques des nanofils de ZnO localisés formés par dépôt en bain chimique sur ces couches sont présentées dans les deux sections suivantes. Les conditions de croissances utilisées sont standard avec une concentration de 30 mM, une température et une durée de dépôt de  $90^{\circ}C$  et 3 heures, respectivement. Une photographie du dépôt en bain chimique effectué sur une telle couche d'amorce de ZnO par trempage présentée Figure 3.13b révèle que la croissance localisée a bien lieu sur l'ensemble du domaine d'une surface de 0,5 cm x 1 cm avec une bonne uniformité. On remarque que le PMMA joue bien un rôle inhibiteur pour la croissance des nanofils, qui n'a lieu qu'au niveau de la zone préparé par lithographie assistée par nano-impression. Des défauts locaux de forme circulaire observés sur le domaine de croissance localisée sont dus à la formation de bulles sur la surface durant le dépôt en bain chimique et empêchant la croissance des nanofils.

### 3.2.3.1 Couches d'amorce de ZnO déposées par procédé sol-gel

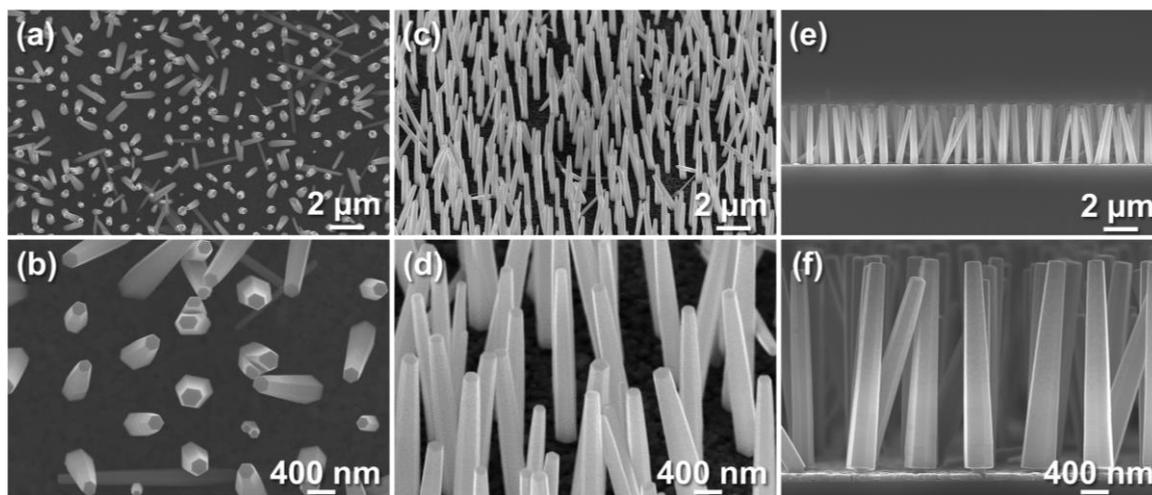
La morphologie des nanofils localisés formés sur une couche d'amorce de ZnO obtenue sur silicium par un seul trempage est illustrée par les images MEB présentées Figure 3.14. Une observation détaillée des images MEB en vue de dessus, Figure 3.14(a,b), révèle que la croissance localisée des nanofils a bien lieu au niveau des trous. La formation d'un réseau de nanofils localisé à symétrie hexagonale est bien observé, même si ce n'est pas évident en premier lieu en raison des nombreux nanofils fortement inclinés, et de la croissance de plusieurs nanofils par trous. Les images MEB en vue inclinée à 45° et en coupe transverse, présentées Figure 3.14(c,d) et (e,f), respectivement, permettent de mieux apprécier l'alignement vertical des nanofils de ZnO localisés. Leur longueur moyenne est de  $2631 \pm 347$  nm avec un diamètre moyen de  $229 \pm 62$  nm, correspondant à un facteur de forme de 11.



**Figure 3.14** Images MEB de la croissance localisée de nanofils de ZnO obtenue sur une couche d'amorce de ZnO déposée par une seule enduction par trempage et préparée par lithographie assistée par nano-impression. (a, b) Vue de dessus. (c, d) Vue inclinée à 45°. (e, f) Coupe transverse. (a-e) Images MEB à faible grandissement et (b-f) images MEB à fort grandissement correspondantes.

Seulement 14 % des trous donnent lieu à la formation d'un seul nanofil, tandis que 33 % donnent lieu à la formation de deux nanofils, et 53 % de trois nanofils ou plus. La formation de plusieurs nanofils par trou peut être liée à la forte densité des nanoparticules de ZnO composant la couche d'amorce avec une taille moyenne d'environ  $40 \pm 16$  nm (voir section 3.1.1.2). Ceci implique que plusieurs nanoparticules de ZnO sont susceptibles d'être exposées à la solution de croissance à l'intérieur des trous en raison de leur diamètre moyen de  $135 \pm 20$  nm, ce qui favorise de multiples nucléations de nanofils par trou. Par ailleurs, un angle moyen de  $90 \pm 31^\circ$  est estimé d'après les images MEB en coupe transverse entre l'axe de croissance des nanofils et le plan de surface du substrat. L'écart-type significatif de  $31^\circ$  est en accord avec l'alignement non-optimal des nanofils observés, incluant des nanofils fortement inclinés par rapport à la surface, ce qui peut être associé d'une part à la mosaïcité significative des nanoparticules de plans c et d'autre part à la texture non-optimale de cette couche d'amorce ( $C_{002}=91,2$  %).

À titre de comparaison, la morphologie des nanofils de ZnO localisés formés sur la couche d'amorce de ZnO obtenue par trois trempages successifs est présentée Figure 3.15. Les images MEB en coupe transverse, Figure 3.15(e,f), révèlent l'excellent alignement vertical des nanofils ainsi que leur bonne uniformité structurale. La longueur moyenne des nanofils est de  $3130 \pm 289$  nm avec un diamètre moyen de  $331 \pm 57$  nm, correspondant à un facteur de forme d'environ 11, identique à celui mesuré pour la croissance localisée sur une couche d'amorce obtenue par un seul trempage.



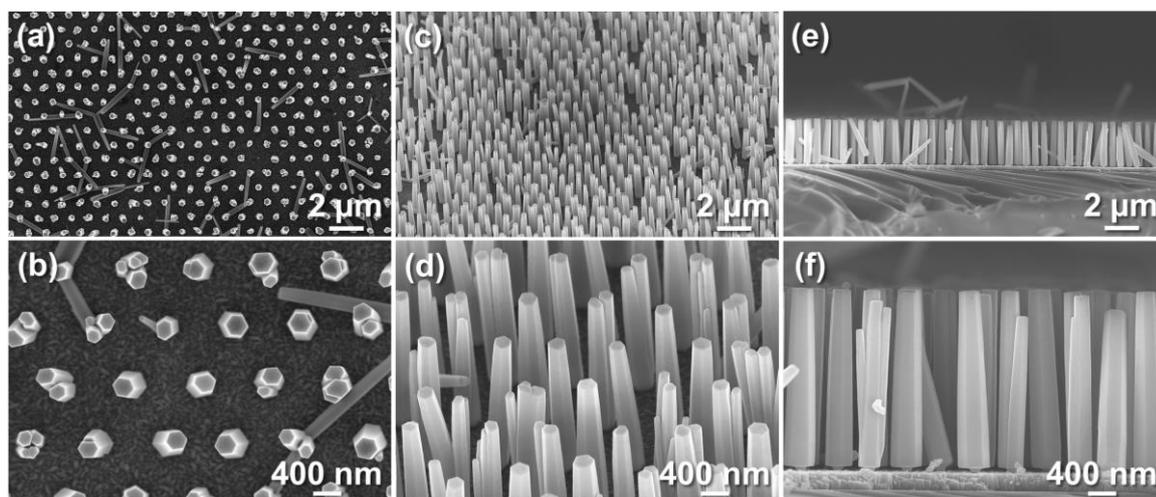
**Figure 3.15** Images MEB de la croissance localisée de nanofils de ZnO obtenue sur une couche d'amorce de ZnO déposée par trois enduction par trempage successifs et préparée par lithographie assistée par nano-impression. (a, b) Vue de dessus, (c, d) vue inclinée à 45°, (e, f) coupe transverse. (a-e) Images MEB à faible grandissement et (b-f) images MEB à fort grandissement correspondantes.

L'angle d'inclinaison moyen de l'axe de croissance des nanofils par rapport à la surface est estimé à  $90 \pm 11^\circ$ . Celui-ci témoigne, par son écart-type réduit de  $11^\circ$ , d'un bien meilleur alignement vertical des nanofils sur la couche d'amorce élaborée par trois trempages successifs par rapport à la couche d'amorce élaborée par un seul trempage. Cela peut être associé à la texture significativement plus élevée ( $C_{002}=99,7\%$ ) mesurée sur la couche d'amorce obtenue par trois trempages successifs. La meilleure texture et cohésion des nanoparticules composant cette couche semble favoriser la formation d'un nombre réduit de nanofils par trous puisque 77 % des trous donnent lieu à la formation d'un nanofil unique. Nous pouvons imaginer que la faible mosaïcité et la très bonne texture de cette couche favorise la nucléation de nanofils initialement distincts sur des nanoparticules d'orientation cristalline très proche au sein d'un même trou, ce qui permet grâce à des effets de coalescence la formation d'un nanofil unique final.

Il faut enfin noter que tous les trous ne donnent pas lieu à la croissance d'un nanofil (Figure 3.15a). Il est possible que certains trous ne soient pas correctement ouverts en raison d'une mauvaise uniformité de l'impression. Nous avons en outre remarqué que le masque se dégrade (certains plots sont arrachés) après de nombreuses impressions, ce qui peut expliquer la périodicité dégradée observée dans ce cas.

### 3.2.3.2 Couches de ZnO déposées par PI-MOCVD

Le dépôt en bain chimique de nanofils de ZnO a ensuite été réalisé sur une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD sur silicium et préparée par lithographie assistée par nano-impression. Les images MEB révélant la morphologie des nanofils de ZnO sont présentées Figure 3.16.

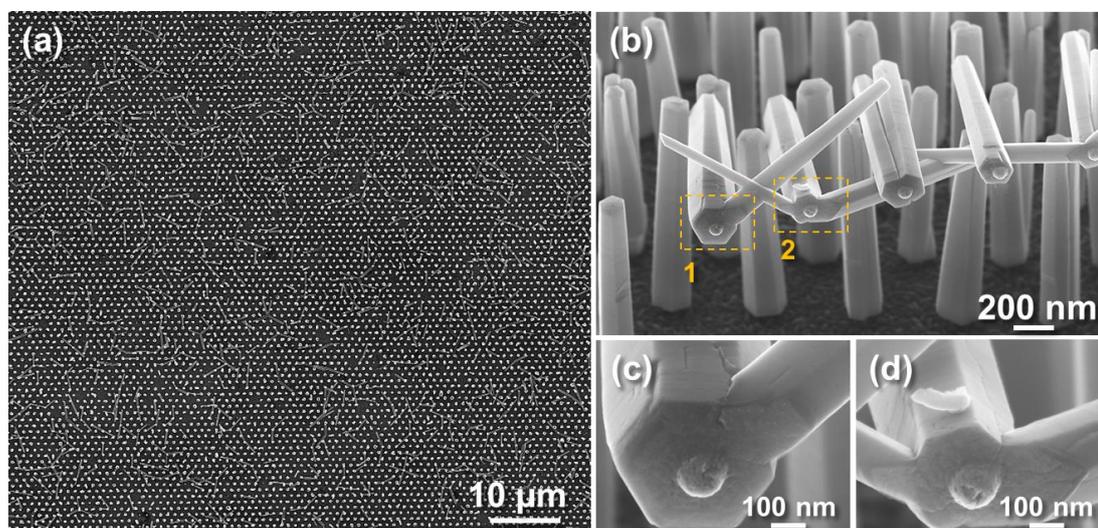


**Figure 3.16** Images MEB de la croissance localisée de nanofils de ZnO obtenue sur une couche d'amorce de ZnO déposée PI-MOCVD et préparée par lithographie assistée par nano-impression. (a, b) Vue de dessus, (c, d) vue inclinée à 45°, (e, f) coupe transverse. (a-e) Images MEB à faible grandissement et (b-f) images MEB à fort grandissement correspondantes.

Le motif hexagonal formé par les nanofils localisés est clairement observé sur les images MEB en vue de dessus (Figure 3.16(a,b)). Les dimensions des nanofils sont relativement bien uniformes avec une longueur moyenne de  $3837 \pm 289$  nm, et un diamètre moyen de  $383 \pm 78$  nm, ce qui correspond à un facteur de forme de 10. L'alignement vertical des nanofils est excellent avec un angle moyen d'inclinaison de l'axe de croissance des nanofils par rapport à la surface estimé à  $91 \pm 9^\circ$ , similaire à celui observé sur la couche d'amorce obtenu par trois trempages successifs, ce qui est bien en accord avec la très forte texture de ces deux couches ( $C_{002} > 99\%$ ). Une partie significative d'environ 41 % des trous donne lieu à la formation d'un nanofil unique, tandis que 35 % correspondent à deux nanofils et 24 % à trois nanofils ou plus. Le réseau de nanofils de ZnO localisé obtenu sur la couche d'amorce de ZnO déposée PI-MOCVD s'avère ainsi de très bonne qualité structurale. L'image MEB en vue de dessus à faible grandissement présentée Figure 3.17a souligne notamment la bonne uniformité du réseau de nanofils sur des surfaces étendues.

Par conséquent, la technique de lithographie assistée par nano-impression permet la formation de réseaux de nanofils de ZnO localisés sur de grandes surfaces et avec une bonne uniformité, en contrôlant la position de nucléation des nanofils. Cette technique s'avère ainsi prometteuse pour l'intégration de nanofils de ZnO localisées formées sur des couches d'amorces de ZnO au sein de dispositifs variés. Des hétérostructures cœurs-coquilles

localisées à nanofils de ZnO/SnS seront ainsi présentées au Chapitre 5 et intégrées au sein d'une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince.



**Figure 3.17** (a) Image MEB en vue de dessus à faible grandissement de la croissance localisée de nanofils de ZnO obtenue sur une couche d'amorce de ZnO déposée par PI-MOCVD et préparée par lithographie assistée par nano-impression. (b-d) Images MEB en vue inclinée de nanofils de ZnO détachés du substrat lors du clivage de ce même substrat et montrant la partie inférieure des nanofils. Les images (c) et (d) correspondent respectivement aux zones 1 et 2 de l'image (b), avec un plus fort grandissement.

Les propriétés de la couche d'amorce de ZnO restent toutefois déterminantes pour l'alignement vertical et la formation d'un ou plusieurs nanofil par trou. Une plus faible texture selon l'axe *c*, par exemple pour une couche d'amorce de ZnO déposée par un seul trempage, semble favoriser la présence de nanofils fortement inclinés ainsi que la nucléation de plusieurs nanofils par trous. Les images MEB présentées Figure 3.17(b-d) mettent bien en évidence la nucléation au niveau d'un trou de ces nanofils fortement inclinés. La présence de nanofils de ZnO fortement inclinée pose la question de leur direction de croissance et de l'orientation cristalline des grains sur lesquels ces nanofils sont formés. Une étude originale présentée à la section suivante traite en ce sens de la nucléation et de la croissance de nanofils de ZnO sur des monocristaux de ZnO d'orientation semipolaire.

## 3.3 Nucléation et croissance sur monocristaux de ZnO semipolaires

Nous avons vu dans le Chapitre 1, section 1.2.3.1 que les nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique sur des couches d'amorce polycristallines de ZnO sont formés de façon homoépitaxiale sur les nanoparticules de ZnO de plan  $c$ , tandis que leur formation est inhibée sur les nanoparticules non-polaires [373]. Des croissances par dépôt en bain chimique réalisées précédemment au LMGP par Guillemin *et al.* ont révélées que des nanofils de ZnO sont formés sur des monocristaux de plan  $c$ , tandis que des couches minces de ZnO sont observées sur les monocristaux de plans  $a$  et  $m$  [254]. Ainsi, que ce soit sur couches minces ou monocristaux, seuls les plan  $c$  polaires du ZnO apparaissent actifs chimiquement pour la formation de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. La question de la formation des nanofils de ZnO sur des orientations cristallines alternatives, intermédiaires entre les plans polaires et non-polaires, reste toutefois inexplorée à ce jour.

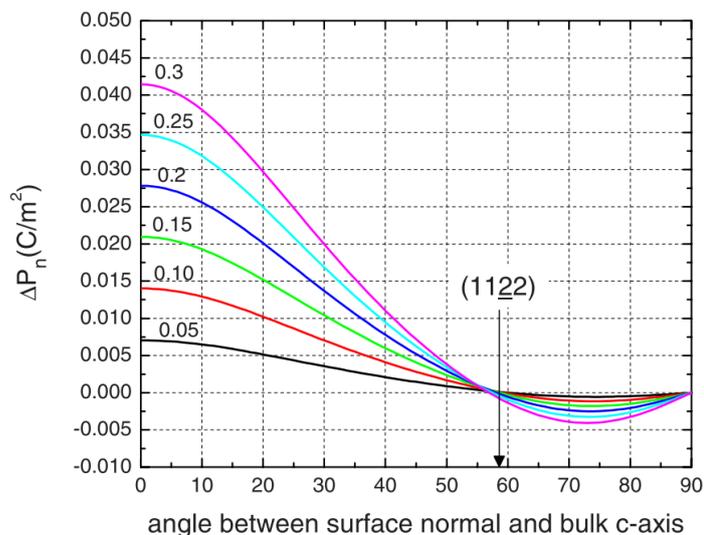
Dans cette section, le dépôt en bain chimique de ZnO sur des monocristaux de ZnO de plans semipolaires ( $10\bar{1}2$ ) et ( $20\bar{2}1$ ) est étudié. Les propriétés morphologiques, structurales, et optiques des nanofils et nanostructures de ZnO uniformément inclinés formés sur ces surfaces sont caractérisées par MEB, DRX en haute résolution, figures de pôle de rayons X, et spectroscopie de diffusion Raman. Ces résultats nous permettent finalement de revoir et discuter les mécanismes de nucléation et de croissance des nanofils de ZnO sur des couches d'amorces de ZnO plus ou moins texturées qui sont composés de nanoparticules présentant une variété d'orientations cristallines, polaires, non-polaires et semipolaires.

Les résultats présentés dans cette section ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Nanotechnology* [602].

### 3.3.1 Les plans semipolaires du ZnO

#### 3.3.1.1 Définition et état de l'art

Un plan ( $hkil$ ) d'un composé à structure cristalline polaire est dit semipolaire lorsque son orientation cristalline est intermédiaire entre les plan polaires et non-polaires avec des indices de Miller  $hkil$  tels que  $h$ ,  $k$  ou  $i$  est différent de zéro avec  $l$  différent de zéro [603]. Ces surfaces ont majoritairement été étudiées dans le cas d'hétérostructures à base de GaN ou de ZnO en raison de la réduction attendue du champ de polarisation spontanée dont bénéficient ces hétérostructures et qui est favorable pour les dispositifs de type diode électroluminescente [604–607]. Suivant les travaux de Romanov *et al.* [604], des calculs effectués par Northrup [607] ont notamment montré que la discontinuité de polarisation à l'interface entre l'hétérostructure GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est significativement réduite, de  $0,04 \text{ C.m}^{-2}$ , lorsque l'interface a lieu dans le plan (0001), à  $-0,002 \text{ C.m}^{-2}$  lorsqu'elle a lieu dans le plan semipolaire ( $11\bar{2}2$ ) (Figure 3.18).



**Figure 3.18** Discontinuité de la composante normale de la polarisation à l'interface entre le GaN et le  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  en fonction de l'angle entre la normale à la surface et l'axe polaire  $c$ . Chaque courbe correspond à une composition de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  différente, avec  $x$  entre 0,05 et 0,3. D'après Northrup [607].

Le dépôt de ZnO en bain chimique sur des surfaces semipolaires de GaN est tout de même rapporté à deux reprises dans la littérature [608, 609]. Richardson *et al.* ont observé la formation d'une couche coalescée de nanofils de ZnO sur une couche de GaN de plan  $(10\bar{1}1)$  [608], tandis que Jang *et al.* ont observé la formation de nanofils et de pyramides de ZnO sur une couche de GaN de plan  $(11\bar{2}2)$  [609]. La question de la nucléation et de la croissance de nanofils de ZnO sur les surfaces semipolaires du ZnO reste toutefois ouverte et nécessite en particulier d'être analysée et interprétée dans la perspective de la formation de réseaux de nanofils de ZnO sur des couches d'amorce polycristallines de ZnO.

### 3.3.1.2 Les monocristaux de ZnO de plans $(10\bar{1}2)$ et $(20\bar{2}1)$

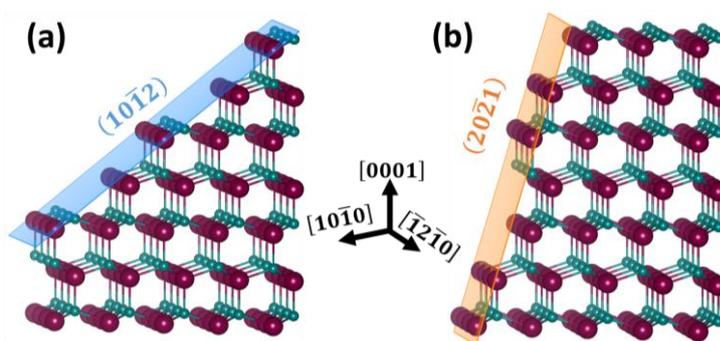
Des monocristaux de ZnO de plans de surface  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  d'une taille de  $1 \times 0,7 \text{ cm}^2$  avec une épaisseur de 0,5 mm en provenance de CrysTec ont été utilisés comme substrats pour le dépôt de ZnO en bain chimique suivant une croissance spontanée. Un traitement thermique à haute température de  $1050^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'oxygène est réalisé sur ces substrats pour nettoyer leur surface des possibles contaminations et en améliorer la qualité structurale. Cette étape a été réalisée par Jean-Michel Chauveau du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Épitaxie et ses Applications (CRHEA). De plus, un monocristal de ZnO supplémentaire de plan  $(20\bar{2}1)$  est préparé par lithographie assistée par faisceau d'électrons selon la procédure présentée au Chapitre 2, section 2.1.1. Un réseau périodique de trous à motif hexagonal est formé dans la résine de PMMA déposée sur ce substrat avec une période de trous de  $1 \mu\text{m}$  et un diamètre de trous d'environ  $140 \text{ nm}$  sur un domaine d'une surface de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

La structure cristalline du ZnO dans la direction de polarité Zn et coupé parallèlement aux plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  est représentée schématiquement Figure 3.19a et b, respectivement. Les dimensions de la maille élémentaire dans le plan sont de i) 3,25 Å dans la direction  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  et de 7,67 Å dans la direction  $[\bar{1}011]$  pour le plan  $(10\bar{1}2)$  et de ii) 3,25 Å et de 24,1 Å dans les directions  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  et  $[\bar{1}014]$ , respectivement, pour le plan  $(20\bar{2}1)$ . L'angle entre un plan arbitraire  $(hkil)$  et le plan  $(0001)$  (*i.e.* plan *c*) dans le système cristallin hexagonal est donné par la formule [610] :

$$\cos \theta = \frac{\lambda l}{\sqrt{h^2+k^2 + hk + \lambda^2 l^2}} \quad (3.4)$$

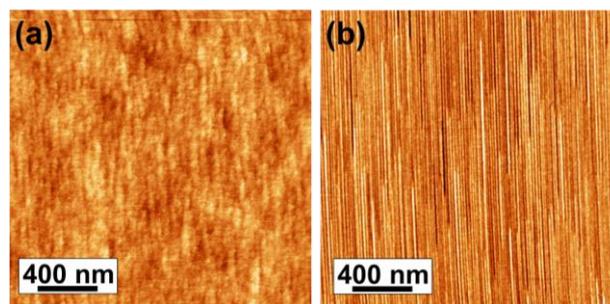
avec  $\theta$  l'angle d'inclinaison entre les deux plans et  $\lambda = \frac{3a^2}{4c^2}$ , *a* et *c* étant les paramètres de maille du ZnO en structure wurtzite.

L'angle ainsi calculé entre le plan  $(10\bar{1}2)$  et le plan *c* est de 47,77° tandis que l'angle calculé entre le plan  $(20\bar{2}1)$  et le plan *c* est de 74,88°. Par conséquent, l'inclinaison du plan  $(10\bar{1}2)$  par rapport au plan *c* est intermédiaire, avec un angle approximatif de 45° tandis que le plan  $(20\bar{2}1)$  est fortement incliné par rapport au plan *c*.



**Figure 3.19** Représentation schématique de la structure cristalline wurtzite du ZnO dans la direction de polarité Zn (*i.e.*  $[0001]$ ) en vue latérale et coupée parallèlement aux plans semipolaires (a)  $(10\bar{1}2)$  et (b)  $(20\bar{2}1)$ . Les sphères vertes représentent les atomes de zinc et les sphères violettes les atomes d'oxygène.

Les images AFM illustrant la morphologie des surfaces des monocristaux de ZnO de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  après le recuit thermique à haute température sont montrées Figure 3.20a et b, respectivement. Les deux surfaces sont régulières et planes à l'échelle atomique avec une rugosité quadratique moyenne de 2 Å et 9 Å pour les plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$ , respectivement. Les sillons parallèles observés sur la surface de plan  $(20\bar{2}1)$  sont formés durant le recuit, probablement en raison d'instabilités de surface. En tout état de cause, les deux surfaces apparaissent de bonne qualité structurale et n'exposent que des facettes de plan  $(10\bar{1}2)$  ou  $(20\bar{2}1)$ .



**Figure 3.20** Images AFM de la surface du monocristal de ZnO semipolaire de plan (a)  $(10\bar{1}2)$  et (b)  $(20\bar{2}1)$ .

### 3.3.2 Dépôts en bain chimique de ZnO

Les dépôts en bain chimique de ZnO sur les monocristaux de ZnO de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  sont réalisés selon la méthode décrite en section 3.1.1.3. Des conditions de croissance identiques sont utilisées pour les deux monocristaux avec une concentration équimolaire de 30 mM, une température de 90°C et un temps de croissance de 1 h 30. Le temps de croissance est réduit à 1 heure pour le dépôt sur le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  préparé par lithographie assistée par faisceau d'électrons afin d'éviter les phénomènes de coalescence.

La morphologie et les propriétés structurales des nanofils et nanostructures de ZnO formées sur les surfaces de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  des monocristaux de ZnO sont analysées à l'aide d'images MEB en vue de dessus et en coupe transverse collectées par un microscope Zeiss ULTRA plus.

#### 3.3.2.1 Croissances spontanées

Les images MEB du dépôt en bain chimique réalisé sur les monocristaux de ZnO de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  sont montrées Figure 3.21 et Figure 3.22, respectivement. Une couche nanostructurée composée de nanostructures de forme allongée et uniformément inclinées par rapport à la surface est observée sur les deux monocristaux. L'angle d'inclinaison entre la direction de croissance et la surface du substrat est mesurée à l'aide du logiciel ImageJ sur plus de 30 nanostructures en utilisant les images MEB en coupe transverses présentées Figure 3.21c et Figure 3.22c.

Les nanostructures allongées formées sur le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  forment des prismes à section hexagonale avec des parois verticales et des plans de surface relativement bien définis (voir Figure 3.21(b,c)), typiques des nanofils de ZnO. Ces nanofils sont répartis uniformément sur toute la surface du substrat (voir Figure 3.21a) avec une densité élevée de  $56 \pm 3 \mu\text{m}^{-2}$ . Une longueur moyenne de 315 nm et un diamètre moyen de 60 nm correspondant à un facteur de forme de 5 est mesurée sur environ 50 nanofils. La distribution est relativement faible en ce qui concerne la longueur tandis que les effets de coalescence conduisent à une grande variété de diamètres, avec des nanostructures d'une largeur supérieure à 100 nm (voir Figure 3.21(b,c)). La direction de croissance de ces nanofils

est uniformément inclinée par rapport à la surface du substrat avec un angle de  $47,6 \pm 1,4^\circ$ . Cet angle d'inclinaison correspond à un angle de  $42,4^\circ$  entre le plan normal à la direction de croissance de ces nanofils et le plan  $(10\bar{1}2)$ , ce qui est remarquablement proche de l'angle de  $42,77^\circ$  calculé entre le plan  $c$  et le plan  $(10\bar{1}2)$ . Cela suggère que la croissance des nanofils s'effectue selon l'axe  $c$ . Les facettes du dessus des nanofils apparaissent orthogonales à la direction de croissance et devraient donc être constituées de plans  $c$  polaires. L'orientation dans le plan des nanofils indiquée par le parallélisme de leurs parois verticales (voir Figure 3.21b) suggère en outre une nucléation homoépitaxiale.

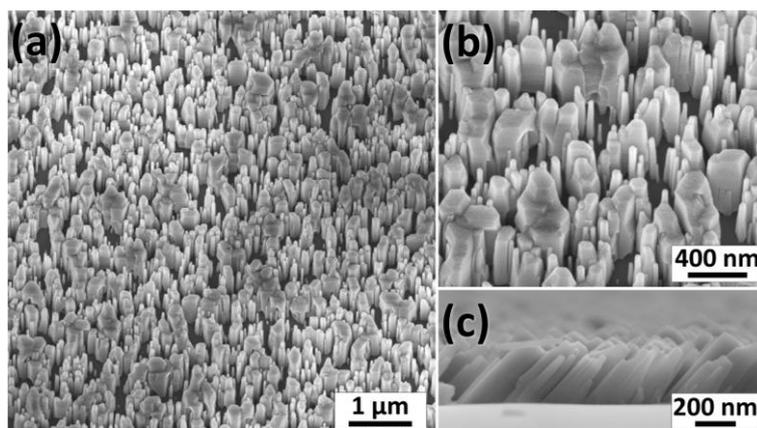
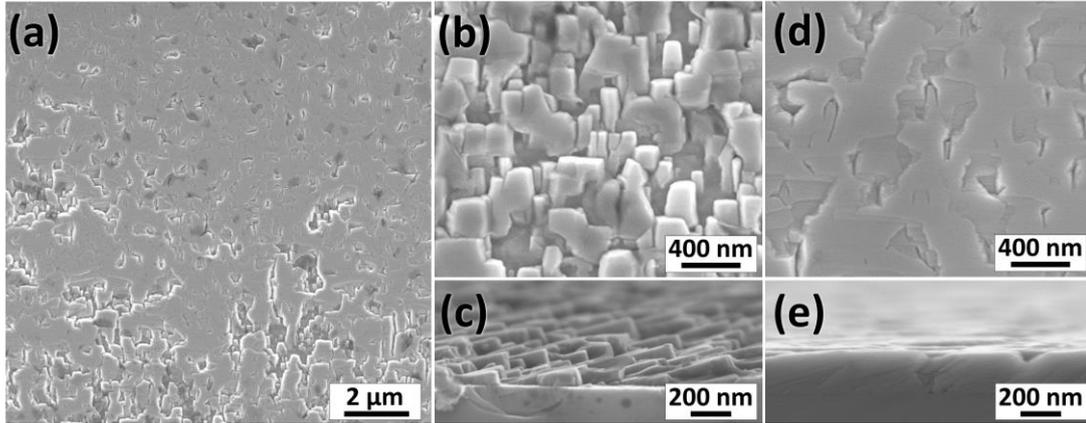


Figure 3.21 Images MEB du dépôt en bain chimique de ZnO effectué sur le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$ . (a, b) Images MEB en vue de dessus à faible et fort grandissement, respectivement. (c) Image MEB en coupe transverse.

Dans le cas du monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$ , des régions présentant une morphologie distincte sont observées sur l'image MEB à faible grandissement, montrée Figure 3.22. Une couche formée de nanostructures allongées et fortement inclinées par rapport à la surface est d'abord observée sur les images MEB à plus fort grandissement Figure 3.22(b,c). Les nanostructures de ZnO ont une longueur moyenne d'environ 390 nm et un diamètre moyen d'environ 110 nm. La forte densité de nucléation est associée à des effets de coalescence prononcés conduisant à une forte dispersion des diamètres mesurés. La direction de croissance de ces nanostructures est uniformément inclinée par rapport à la surface d'un angle de  $14,5 \pm 1,5^\circ$  (voir Figure 3.22c). Cela correspond à un angle d'inclinaison de  $75,5^\circ$  entre le plan normal à la direction de croissance de ces nanostructures et le plan  $(20\bar{2}1)$ , ce qui est très proche de l'angle de  $74,88^\circ$  calculé entre le plan  $c$  et le plan  $(20\bar{2}1)$ . Cela suggère à nouveau que la croissance de ces nanostructures s'effectue selon l'axe  $c$ . D'autres régions, observées Figure 3.22(d,e), révèlent en revanche la formation d'une couche bidimensionnelle compacte relativement rugueuse, avec une épaisseur de 210 nm. La formation d'une telle couche résulte probablement de la coalescence des nanostructures observées. On remarque que la surface de cette couche est en grande partie parallèle à la surface du substrat. On peut donc s'attendre à ce qu'elle soit formée de plans  $(20\bar{2}1)$ .

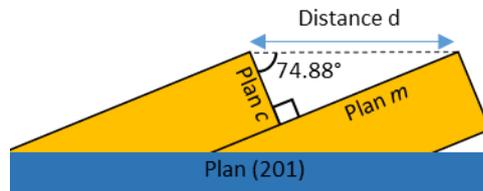


**Figure 3.22** Images MEB du dépôt en bain chimique de ZnO effectué sur le monocristal de plan  $(20\bar{2}1)$ . (a) Image MEB en vue de dessus à faible grandissement. (b, d) Images MEB en vue de dessus à plus fort grandissement sur une zone non-coalescée ou coalescée, respectivement. (c, e) Images MEB en coupe transverse sur une zone non-coalescée ou coalescée, respectivement.

La formation de plans de surface  $(20\bar{2}1)$  peut s'expliquer par des considérations thermodynamiques simples. La couche fortement texturée formée par la forte densité de nanostructures observée Figure 3.22(b,c) est composée de surfaces de plans  $m$  de faible énergie de surface ( $E_m^{surf}$ ) et de surfaces de plans  $c$  de haute énergie de surface ( $E_c^{surf}$ ) [240]. Cette situation est représentée schématiquement Figure 3.23. La formation d'une surface de plan  $(20\bar{2}1)$  au cours de la croissance est alors favorisée par la réduction de l'énergie de surface totale grâce à i) la réduction de la surface spécifique par la formation d'une surface plane et ii) la plus faible énergie de surface du plan  $(20\bar{2}1)$  ( $E_{(20\bar{2}1)}^{surf}$ ) par rapport à celle du plan  $c$ . En considérant la Figure 3.23, cette situation se traduit par :

$$d \cdot E_{(20\bar{2}1)}^{surf} < d \cdot \cos(74,88^\circ) \cdot E_c^{surf} + d \cdot \sin(74,88^\circ) \cdot E_m^{surf} \quad (3.5)$$

En prenant  $E_c^{surf} = 2 \text{ J.m}^{-2}$  [240] et  $E_m^{surf} = 1,15 \text{ J.m}^{-2}$  [244], cette situation est réalisée lorsque  $E_{(20\bar{2}1)}^{surf} < 1,6 \text{ J.m}^{-2}$ . La valeur exacte de  $E_{(20\bar{2}1)}^{surf}$  n'est pas rapporté dans la littérature, toutefois des calculs DFT effectués récemment par Zhang *et al.* pour les surfaces semipolaires du GaN nous permettent de supposer que cette situation est bien vérifiée [611].



**Figure 3.23** Illustration schématique en coupe transverse des nanostructures de ZnO (en jaune) formées sur le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  (en bleu).

Les régions distinctes formées sur la surface de plan  $(20\bar{2}1)$  sont probablement dues à des inhomogénéités de surface conduisant à une variation du taux de nucléation, favorisant la formation de nanostructures distinctes ou d'une couche compacte.

### 3.3.2.2 Croissance localisée

Une croissance supplémentaire est effectuée sur un monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  préparé par lithographie assistée par faisceau d'électrons afin de contrôler le taux de nucléation des nanostructures. Une faible densité de trous avec un temps de croissance réduit de 1 heure est employé pour empêcher la coalescence et la formation d'une couche compacte. Les images MEB en vue de dessus présentées Figure 3.24 révèlent clairement la formation de nanofils de ZnO distinct avec une excellente uniformité structurale. Leur longueur et diamètre moyen est de 1,6  $\mu\text{m}$  et 330 nm, respectivement, ce qui correspond à un facteur de forme de 5. Les nanofils ainsi formés sont fortement inclinés par rapport à la surface, similairement à ce qui est observé dans le cas de la croissance spontanée réalisée sur le monocristal de plan  $(20\bar{2}1)$ . Les plans  $m$  des parois verticales des nanofils sont tous parallèles entre eux, ce qui indique leur orientation identique dans le plan. Une grande uniformité des nanofils est observée sur toute la surface du domaine, confirmant la possibilité de former les nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique sur les plans semipolaire du ZnO, même dans le cas d'une forte inclinaison par rapport au plan  $c$ .

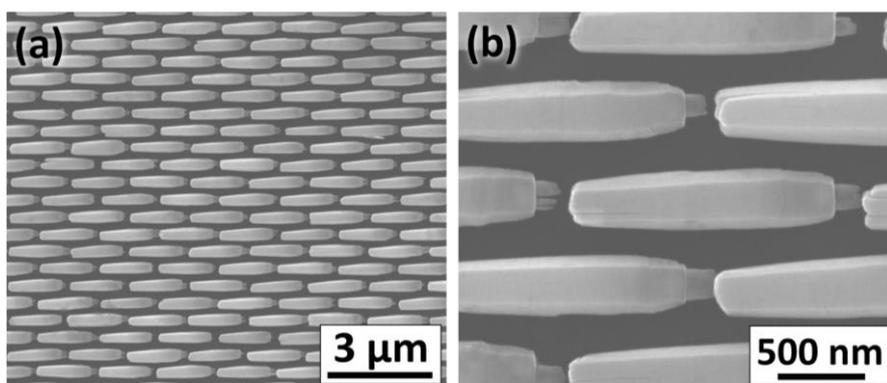


Figure 3.24 (a, b) Images MEB à faible et fort grandissement, respectivement, en vue de dessus des nanofils de ZnO formés sur le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  en combinant le dépôt en bain chimique avec la lithographie assistée par faisceau d'électrons.

### 3.3.3 Caractérisations structurales et optiques

Les propriétés structurales et optiques des nanofils et nanostructures de ZnO formées sur les monocristaux de ZnO semipolaires sont caractérisés par DRX et par spectroscopie de diffusion Raman.

Des clichés DRX en haute résolution sont collectés sur les monocristaux de ZnO avant et après le dépôt en bain chimique du ZnO. Pour cela, un diffractomètre RIGAKU Smartlab équipé d'une source en cuivre à anode tournante est utilisé. Un miroir parabolique 1D, un monochromateur de germanium (220) avec quatre réflexions et un masque de 2 mm avec des rainures de 1,0 mm sont utilisés pour obtenir un faisceau monochromatique parallèle de la radiation  $\text{Cu K}\alpha_1$ . La divergence du faisceau incident est inférieure à  $0,004^\circ$  dans la gamme d'angles oméga ( $\omega$ ) de  $0^\circ$  à  $45^\circ$ . Deux fentes de 1,0 mm x 10,0 mm, des fentes de Soller à  $2,5^\circ$ ,

un atténuateur automatique et un détecteur ponctuel à scintillation sont utilisés. Les échantillons sont maintenus horizontaux pendant l'acquisition. Des scans en  $2\theta/\omega$  ont été effectués avec un pas de  $0,0012^\circ$  et une vitesse de  $1,4^\circ.\text{min}^{-1}$ , tandis que les scans en  $\omega$  (courbes d'oscillation) ont été effectués avec un pas de  $0,0008^\circ$  et une vitesse de  $0,9^\circ.\text{min}^{-1}$ .  $2\theta$  est l'angle formé entre le faisceau de rayons X incident et le détecteur, tandis que  $\omega$  correspond à l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon. Les scans  $2\theta/\omega$  permettent de déterminer précisément l'angle de diffraction de Bragg. Les scans  $\omega$  consistent à faire varier l'angle d'inclinaison de l'échantillon autour de l'angle de diffraction de Bragg d'un plan particulier (l'inclinaison de l'échantillon est fixée à l'angle de diffraction de Bragg tandis que la position de la source de rayons X et du détecteur est variée au cours de l'acquisition). Cela permet typiquement d'évaluer le degré de mosaïcité du plan de diffraction mesuré.

Des figures de pôle de rayons X ont ensuite été collectées à l'aide d'un diffractomètre Siemens (BRUKER) D5000 en utilisant les radiations  $\text{Cu K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$ . Un goniomètre 4 cercles avec un faisceau incident ponctuel de 1 mm de diamètre, des fentes de 0,6 mm, des fentes de Soller de  $2,5^\circ$ , un filtre nickel  $\text{K}\beta$ , des fentes de 0,2 mm et un détecteur à scintillation ponctuel est utilisé. L'aire de surface de l'échantillon illuminée forme une ellipse d'environ 4 mm x 3 mm. Pour chaque figure de pôle, un scan complet en angle  $\phi$  (angle de rotation dans le plan de l'échantillon) de  $-180^\circ$  à  $180^\circ$  est effectué pour différents angles  $\chi$  (angle de bascule de l'échantillon) de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ . Le logiciel DiffracPlusTexEval 2.2 BRUCKER est utilisé pour tracer les figures de pôle en configuration 2D et 3D. Les différentes mesures de DRX en haute résolution et de figures de pôle de rayons X ont été effectuées avec l'aide d'Hervé Roussel (LMGP).

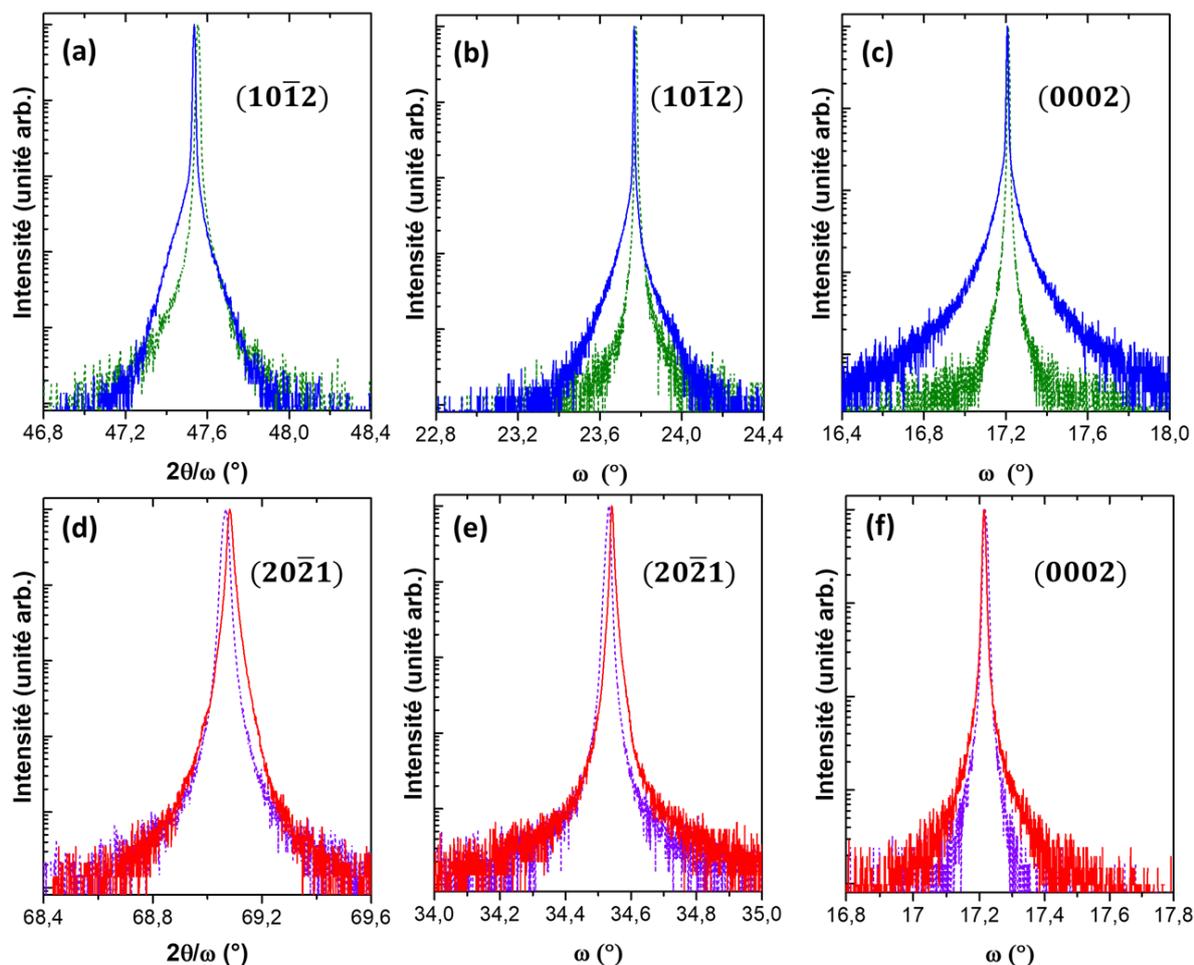
Les spectres de diffusion Raman sont collectés sur les monocristaux de ZnO de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  après le dépôt en bain chimique des nanostructures de ZnO entre  $50\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Un spectromètre Horiba/Jobin Yvon Labram équipé d'un détecteur CCD refroidit à l'azote liquide est utilisé. Un faisceau laser  $\text{Ar}^+$  incident d'une longueur d'onde de 488 nm est localisé sur la surface du substrat à l'aide d'un objectif à grossissement x 50 avec une tache focale d'environ  $1\text{ }\mu\text{m}^2$  et une puissance d'environ 0,4 mW. Les spectres sont collectés à température ambiante en configuration rétrodiffusée avec le faisceau laser incident perpendiculaire à la surface du monocristal de ZnO mesuré (voir Figure 3.28b). La calibration est effectuée à l'aide d'un échantillon de silicium de référence, à température ambiante, en fixant la position théorique du silicium à  $520,7\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.3.1 Diffraction des rayons X

Les scans en  $2\theta/\omega$ ,  $\omega$  et les figures de pôle de rayons X sont collectés afin de confirmer la croissance homoépitaxiale des nanofils et nanostructures de ZnO selon l'axe c sur les surfaces de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  des monocristaux de ZnO correspondants.

### DRX en haute résolution

Les scans en  $2\theta/\omega$  collectés sur les monocristaux de ZnO de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  avant le dépôt des nanostructures en bain chimique, présentés Figure 3.25a et d, respectivement, révèlent des pics de diffraction de forte intensité centrés respectivement à  $47,554^\circ$  et  $69,066^\circ$ . Ces positions sont en très bon accord avec les pics de diffraction des plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  du ZnO en phase wurtzite rapportées à  $47,539^\circ$  et  $69,100^\circ$ , respectivement, d'après la fiche ICDD N°00-036-1451. Les pics sont très fins dans les deux cas, avec une largeur à mi-hauteur (LMH) d'environ 50 arcsec et 83 arcsec pour le monocristal de plan  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$ , respectivement, ce qui indique la très bonne qualité cristalline de ces derniers.



**Figure 3.25** (a-c) Clichés de DRX en haute résolution collectés sur le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  (traits pointillés verts) et sur les nanofils de ZnO formés sur le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  (traits continus bleus). (d-f) Clichés de DRX en haute résolution collectés sur le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  (traits pointillés violets) et sur les nanofils de ZnO formés sur le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  (traits continus rouges). (a, d) Scans  $2\theta/\omega$  collectés autour du pic de diffraction  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$ , respectivement. (b, c, e, f) Scans  $\omega$  collectés autour du pic de diffraction  $(10\bar{1}2)$ ,  $(0002)$ ,  $(20\bar{2}1)$ , et  $(0002)$ , respectivement.

Le scan  $2\theta/\omega$  collecté sur le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  après la croissance des nanofils (Figure 3.25a) ne révèle pas de changement significatif de position du pic, mesuré à  $47,535^\circ$ , et de sa LMH mesuré à 36 arcsec, suggérant ainsi l'homoépitaxie des nanofils. Un élargissement du pic à sa base est observé, probablement en raison des faibles dimensions des nanofils. De la même manière, le scan  $2\theta/\omega$ , collecté sur la couche nanostructurée formée sur le monocristal de plan  $(20\bar{2}1)$ , ne révèle pas de changements significatifs avec un pic de diffraction positionné à  $69,083^\circ$  et une LMH correspondante de 65 arcsec, suggérant sa bonne qualité cristalline avec une croissance homoépitaxiale.

Les scans en  $\omega$  collectés sur les pics de diffraction  $(10\bar{1}2)$  et  $(0002)$  des nanofils de ZnO formés sur le monocristal de plan  $(10\bar{1}2)$  sont présentés Figure 3.25b et c, respectivement. Une faible LMH de 18 et de 65 arcsec est obtenue pour les pic des diffraction  $(10\bar{1}2)$  et  $(0002)$ , respectivement. Cela est très proche des valeurs respectives de la LMH de 25 arcsec et de 29 arcsec mesurées sur le monocristal de plan  $(10\bar{1}2)$  avant le dépôt en bain chimique des nanofils. Un élargissement du scan en  $\omega$  est notable à la base des pics pour les clichés collectés après la croissance des nanofils, indiquant que l'orientation des plans cristallins  $(10\bar{1}2)$  et  $(0002)$  des nanofils est légèrement plus dispersée que ceux du monocristal utilisé comme substrat.

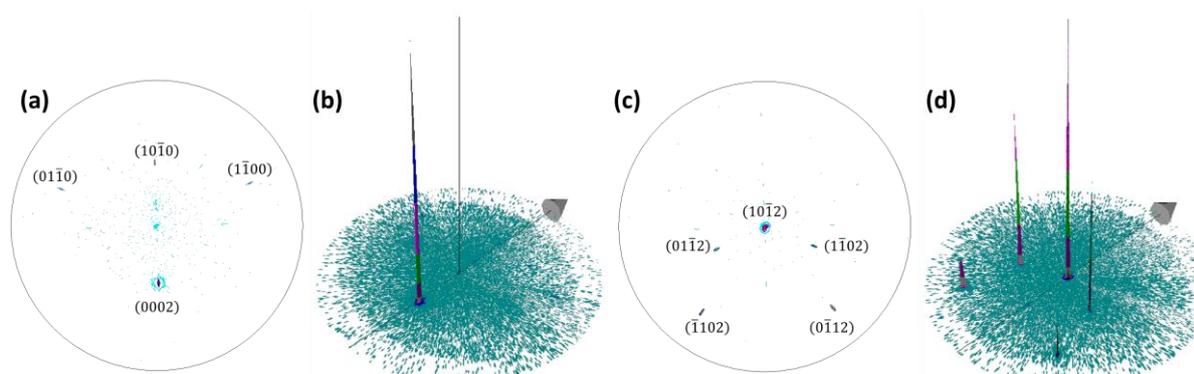
De manière similaire, les scans  $\omega$  collectés sur les pics de diffraction  $(20\bar{2}1)$  et  $(0002)$  de la couche nanostructurée formée sur le monocristal de plan  $(20\bar{2}1)$ , présentés Figure 3.25e et f, révèlent dans les deux cas une faible LMH de 32 arcsec, qui est très proche de la LMH d'environ 43 arcsec mesurée sur le monocristal de plan  $(20\bar{2}1)$  avant la croissance.

Par conséquent, les mesures de DRX en haute résolution mettent en évidence l'excellente uniformité structurale des nanofils et nanostructures de ZnO en matière d'orientation cristalline et donc de leur direction de croissance, suggérant ainsi leur croissance homoépitaxiale sur les monocristaux de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$ .

### Figures de pôle de rayons X

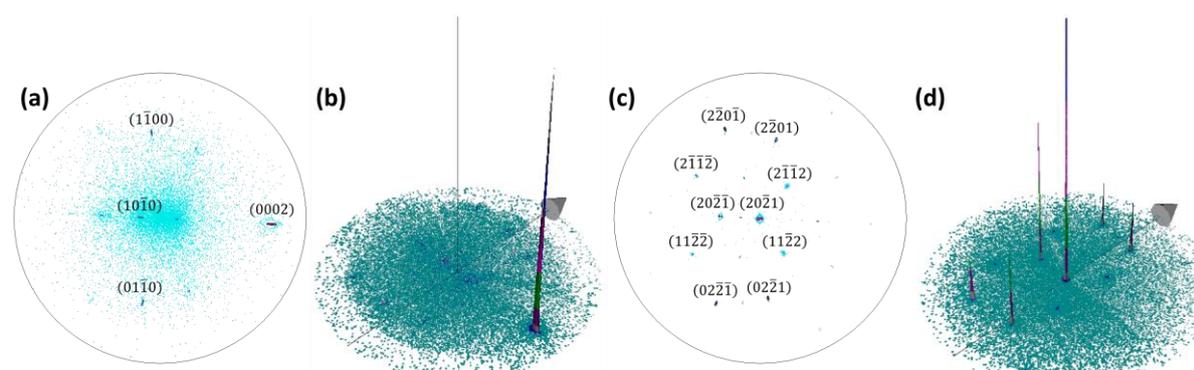
La figure de pôle de rayons X selon le pic de diffraction  $(0002)$  et collectée sur les nanofils de ZnO formés sur le monocristal de plan  $(10\bar{1}2)$ , présentée Figure 3.26a et b, révèle un unique pic de diffraction de très forte intensité positionné à  $\chi = 42,9^\circ$ . Cette position du pic de diffraction  $(0002)$  correspond à la position attendue dans le cas d'une orientation  $(10\bar{1}2)$  du substrat et des nanofils de ZnO. Trois pics additionnels de très faible intensité positionnés à  $\chi = 70,1^\circ$ ,  $47,0^\circ$ , et  $70,0^\circ$ , correspondent aux réflexions  $(01\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}0)$ , et  $(1\bar{1}00)$ , respectivement. Les conditions de diffraction de ces plans sont relativement proches de celles des plans  $(0002)$ . Leur présence s'explique en raison de la limite de résolution de la source de rayons X et possiblement par de faibles erreurs d'alignement de l'échantillon conduisant à des déviations par rapport aux conditions de diffraction du plan  $(0002)$ . La figure de pôle collectée sur le pic de diffraction  $(10\bar{1}2)$ , présentée Figure 3.26c et d, met en évidence un pic de forte intensité en son centre, signature des plans  $(10\bar{1}2)$  du substrat et des nanofils. Quatre réflexions équivalentes de plus faible intensité sont identifiées à  $\chi = 39,9^\circ$  et  $72,3^\circ$ .

Ainsi, pour chaque figure de pôle, les seuls pics de diffraction observés sont ceux correspondant à l'orientation  $(10\bar{1}2)$  du substrat. L'absence de pic de diffraction significatif, signature d'une autre orientation cristalline, suggère fortement que les nanofils de ZnO présents sur la surface du monocristal de ZnO sont formés de façon homoépitaxiale.



**Figure 3.26** Figures de pôle de rayons X (a, c) 2D et (b, d) 3D des nanofils de ZnO formés sur le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  et collectées autour du pic de diffraction (a, b)  $(0002)$  et (b, c)  $(10\bar{1}2)$  du ZnO.

De manière similaire, les figures de pôle de rayons X selon les pics de diffraction  $(0002)$  et  $(20\bar{2}1)$ , et collectées sur les nanostructures de ZnO formées sur le monocristal de plan  $(20\bar{2}1)$ , sont présentées Figure 3.27(a,b) et (c,d), respectivement. La figure de pôle  $(0002)$  révèle un pic de diffraction à  $\chi = 74,8^\circ$  qui correspond à la position du pic  $(0002)$  attendue pour un monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$ . Des pics de diffractions mineurs correspondant une nouvelle fois à la famille de plans  $\{10\bar{1}0\}$  sont observés à  $\chi = 15,5^\circ$  et  $61,2^\circ$  en raison de déviations des conditions de diffraction. La figure de pôle  $(20\bar{2}1)$  révèle également un pic de diffraction dominant au centre. Des pics de diffraction de plus faible intensité, correspondant à des réflexions équivalentes des plans  $(20\bar{2}1)$ , sont observées à  $\chi = 30,5^\circ$ ,  $57,6^\circ$  et  $66,7^\circ$ . Des pics de diffraction mineurs de la famille de plans  $\{11\bar{2}2\}$  sont observés à  $\chi = 32,0^\circ$  et  $\chi = 55,5^\circ$  en raison de déviations par rapport aux conditions de diffraction.

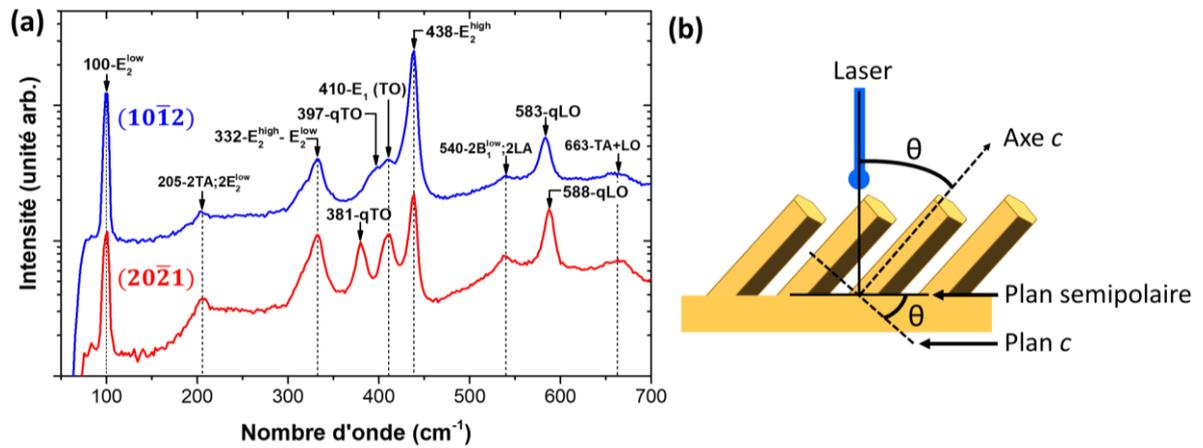


**Figure 3.27** Figures de pôle de rayons X (a, c) 2D et (b, d) 3D des nanostructures de ZnO formées sur le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$  et collectées autour du pic de diffraction (a, b)  $(0002)$  et (b, c)  $(20\bar{2}1)$  du ZnO.

Ces figures de pôles révèlent ainsi que les nanostructures de ZnO présentent une orientation cristalline identique à celle du substrat.

### 3.3.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman collectés sur les nanofils et nanostructures de ZnO formées sur les monocristaux de ZnO sont présentés Figure 3.28a. Les raies observées à  $100\text{ cm}^{-1}$ ,  $332\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ , et  $438\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux modes  $E_2^{\text{low}}$ ,  $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ ,  $E_1(\text{TO})$  et  $E_2^{\text{high}}$ , respectivement [232]. Des modes du second ordre sont également identifiés à  $205\text{ cm}^{-1}$  ( $2\text{TA}$ ,  $2E_2^{\text{low}}$ ),  $540\text{ cm}^{-1}$  ( $2B_1^{\text{low}}$ ,  $2\text{LA}$ ), et  $664\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TA}+\text{LO}$ ) [232].



**Figure 3.28** (a) Spectres de diffusion Raman des nanofils et nanostructures de ZnO formées sur les monocristaux de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  (en bleu) et de plan  $(20\bar{2}1)$  (en rouge). (b) Illustration de la configuration de la mesure de spectroscopie de diffusion Raman dans le cas de nanofils de ZnO formés le long de la direction  $c$  sur une surface de ZnO semipolaire.

Deux autres raies Raman dont la position dépend du monocristal de ZnO considéré sont observées. Pour le monocristal de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$ , une raie chevauchant le mode  $E_1(\text{TO})$  est observée à  $397\text{ cm}^{-1}$ , et une seconde raie est observée à  $583\text{ cm}^{-1}$ . La position de ces raies, autour de  $381\text{ cm}^{-1}$  et  $588\text{ cm}^{-1}$ , est légèrement différente pour le monocristal de ZnO de plan  $(20\bar{2}1)$ . Pour les deux monocristaux, la première raie est située entre la position usuelle du mode  $A_1(\text{TO})$  et du mode  $E_1(\text{TO})$ , tandis que le seconde raie est située entre la position usuelle du mode  $A_1(\text{LO})$  et du mode  $E_1(\text{LO})$  [232]. La position de ces deux modes, en fonction de l'orientation cristalline du substrat de ZnO, peut être interprétée dans le cadre du modèle de Loudon pour les cristaux uniaxiaux [217].

Ce modèle prédit l'apparition de modes de symétrie mixte entre les modes  $A_1$  et  $E_1$  sous certaines conditions de propagation et de polarisation [217, 221, 227, 229]. Dans le cas standard d'un vecteur d'onde des phonons parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $c$ , seuls les modes de symétrie « pure »  $A_1$  et  $E_1$  sont observés. En revanche, lorsque le vecteur d'onde des phonons est dans une direction intermédiaire entre ces deux cas, des modes de symétrie mixte, appelés quasi-modes, sont observés. Ces modes, quasi-TO (qTO) et quasi-LO (qLO),

sont situés respectivement entre les modes  $A_1(\text{TO})$  et  $E_1(\text{TO})$  d'une part, et entre les modes  $A_1(\text{LO})$  et  $E_1(\text{LO})$  d'autre part. Leur position est donnée par les équations suivantes [217] :

$$\omega_{q\text{TO}}^2 = \omega_{E_1(\text{TO})}^2 \cos^2(\theta) + \omega_{A_1(\text{TO})}^2 \sin^2(\theta) \quad (3.6)$$

$$\omega_{q\text{LO}}^2 = \omega_{A_1(\text{LO})}^2 \cos^2(\theta) + \omega_{E_1(\text{LO})}^2 \sin^2(\theta) \quad (3.7)$$

avec  $\theta$  l'angle formé entre le vecteur d'onde des phonons et l'axe  $c$ ,  $\omega_{A_1(\text{TO})}$ ,  $\omega_{E_1(\text{TO})}$ ,  $\omega_{A_1(\text{LO})}$  et  $\omega_{E_1(\text{LO})}$ , les positions des modes  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{TO})$ ,  $A_1(\text{LO})$ , et  $E_1(\text{LO})$  du ZnO.

Dans le cas des nanofils et nanostructures de ZnO formées sur les monocristaux de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$ , l'axe  $c$  est incliné par rapport à la direction de propagation du faisceau laser incident d'un angle  $\theta$  de  $42,77^\circ$  et de  $74,88^\circ$ , respectivement. La géométrie correspondante à la mesure de spectroscopie de diffusion Raman effectuée dans ces conditions est illustrée schématiquement Figure 3.28b. Les positions expérimentales des modes qTO et qLO sont comparées avec les positions calculées à l'aide des équations (3.6) et (3.7), respectivement, dans le Tableau 3.1 pour les nanofils et nanostructures de ZnO formés sur les deux monocristaux de ZnO. Les valeurs expérimentales des modes qTO et qLO sont bien en accord avec les valeurs calculées à partir du modèle de Loudon, ce qui confirme l'orientation des nanofils et nanostructures par rapport à l'axe  $c$ . Les différences maximales de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , observées entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, peuvent être associées aux erreurs expérimentales et éventuellement à des erreurs d'alignement de l'échantillon lors de la mesure.

Plan du monocristal de ZnO	Angle entre le plan $c$ et la surface semipolaire ( $^\circ$ )	qTO ( $\text{cm}^{-1}$ )		qLO ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		Calculé	Expérimental	Calculé	Expérimental
$(10\bar{1}2)$	42,77	396	397	581	583
$(20\bar{2}1)$	74,88	380	381	589	588

**Tableau 3.1** Comparaison entre les positions expérimentales et calculées des modes qTO et qLO. Les positions expérimentales sont mesurées en spectroscopie de diffusion Raman sur les nanofils et nanostructures de ZnO formés sur les monocristaux de ZnO de plans  $(10\bar{1}2)$  et  $(20\bar{2}1)$ . Les positions calculées sont déterminées avec le modèle de Loudon en utilisant la position des modes de symétrie pure mesurées par Cuscó *et al.* [232] pour des monocristaux de ZnO.

### 3.3.4 Discussion et lien avec la croissance sur couche d'amorce polycristalline de ZnO

La combinaison des caractérisations MEB en coupe transverse, de DRX en haute résolution, des figures de pôles de rayons X et de spectroscopie de diffusion Raman révèle ainsi la nucléation homoépitaxiale des nanofils de ZnO déposés par dépôt en bain chimique sur des monocristaux de ZnO de surface semipolaire. Ces résultats soulignent la possibilité de former des nanofils sur d'autres surfaces que les surfaces polaires du ZnO et permettent également d'affiner l'interprétation du mécanisme de formation des nanofils de ZnO sur les couches d'amorce polycristallines de ZnO.

### 3.3.4.1 Mécanismes de nucléation et croissance sur plan semipolaire

L'élongation selon l'axe  $c$  des nanofils et nanostructures formés sur les monocristaux de ZnO de plan  $(10\bar{1}2)$  ou de plan  $(20\bar{2}1)$  est responsable de la forte inclinaison de ces structures par rapport à la surface du substrat. Comme pour la formation des nanofils sur les surfaces de plan  $c$  du ZnO, la cristallisation du ZnO sous forme d'une structure unidimensionnelle à haut facteur de forme s'explique thermodynamiquement par l'anisotropie de l'énergie de surface entre les plans  $m$  et les plan  $c$  du ZnO [254] (voir Chapitre 1, section 1.1.3.2). La faible énergie de surface des plans  $m$  non-polaires favorise le développement de ces surfaces au détriment des surfaces de plan  $c$  polaire de plus haute énergie de surface. L'élongation du nucléus se fait alors selon l'axe  $c$  avec la formation de parois verticales de plans  $m$  et d'une surface du dessus de plan  $c$ .

Lorsque l'inclinaison du plan de nucléation semipolaire est modérée par rapport au plan  $c$ , par exemple dans le cas du plan  $(10\bar{1}2)$ , l'angle significatif entre l'axe  $c$  et la surface de nucléation permet la formation de nanofils présentant une forme hexagonale avec des parois bien définies. En revanche, lorsque l'inclinaison est forte, par exemple dans le cas du plan  $(20\bar{2}1)$ , l'élongation des nanostructures se fait quasiment le long de la surface du substrat. Le faible angle d'inclinaison entre l'axe  $c$  et la surface, associé au fort taux de nucléation et à la vitesse de croissance axiale selon l'axe  $c$  élevée, empêche la formation de nanofils au contour bien défini. Cela favorise plutôt les effets de coalescence entre les nanostructures adjacentes, conduisant finalement à la formation d'une couche 2D compacte (voir section 3.3.2.1). Ce phénomène de coalescence peut être contourné en préparant le substrat par lithographie assistée par faisceau d'électrons, suivant une croissance localisée. Le contrôle avancé de la nucléation des nanofils, en matière de position et de densité, permet d'obtenir des nanofils isolés et fortement inclinés avec une forme bien définie.

On note que la possibilité de moduler l'inclinaison des nanofils de ZnO par le choix d'une surface de nucléation de ZnO semipolaire appropriée, et de contrôler finement leur uniformité structurale par une croissance localisée, peut s'avérer intéressante pour des applications en optoélectronique et en photonique [71, 346].

### 3.3.4.2 Mécanismes de nucléation et croissance sur couche d'amorce polycristalline

#### Croissance spontanée

Les nanoparticules composant les couches d'amorce polycristallines de ZnO présentent en général des orientations cristallines variées, avec une distribution de plans polaires, non-polaires et semipolaires [98, 368, 369, 372–374, 377–380]. Les propriétés structurales des réseaux de nanofils de ZnO formés sur ces couches d'amorce par dépôt en bain chimique dépendent fortement de la densité relative et de l'activité chimique de ces différents types de nanoparticules. Nous avons vu au Chapitre 1, section 1.2.3.1 que les interactions électrostatiques entre les nanoparticules de ZnO et les ions  $Zn^{2+}$  et  $OH^-$  présents en solution

favorisent la nucléation des nanofils sur les nanoparticules polaires chargées de plan  $c$ , tandis que la nucléation sur les nanoparticules non-polaires est largement inhibée en raison d'effets compétitifs entre ces deux types de nanoparticules [98, 254]. Les résultats présentés au Chapitre 2, section 2.2 soulignent également l'importance de la configuration de surface pour les mécanismes de nucléation et de croissance des nanofils. La plus haute vitesse de croissance des nanofils de polarité Zn par rapport aux nanofils de polarité O a notamment été associée à la plus haute densité de liaisons pendantes des surfaces hydroxylées de polarité Zn par rapport à celles de polarité O.

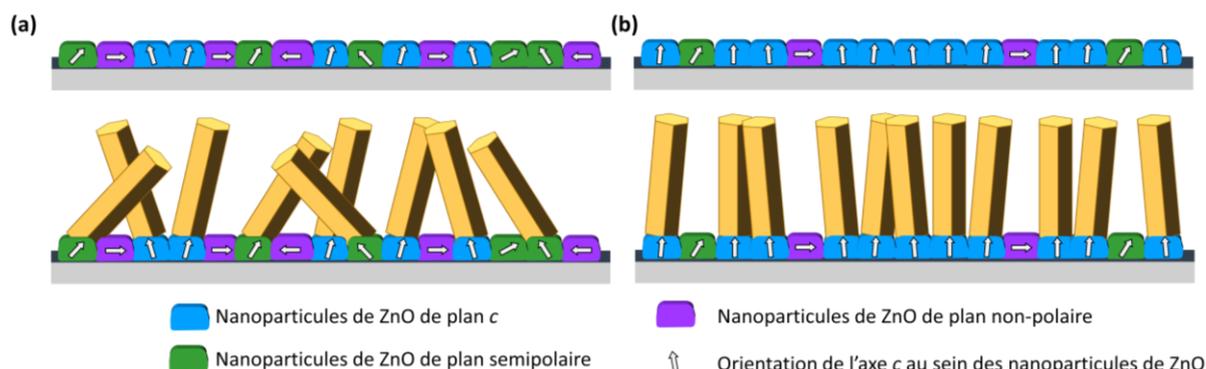
Dans le cas des surfaces semipolaires, la configuration et la charge de surface varient en fonction de leur degré d'inclinaison par rapport au plan  $c$ . D'abord, l'intensité de la polarisation spontanée est réduite en première approximation d'un facteur géométrique correspondant à la projection sur l'axe normal à la surface semipolaire [521, 612]. Cet axe présente donc une polarisation spontanée non-nulle et les surfaces semipolaires correspondantes sont donc polaires, ce qui devrait être favorable pour la nucléation des nanofils. Le PIE et le paramètre  $\zeta$ , caractérisant la charge de surface en solution, dépendent également fortement de l'orientation cristalline et de la configuration de surface (voir Chapitre 2, section 2.2.4.2). On peut s'attendre à ce que le PIE des surfaces semipolaires soit intermédiaire entre celui des surfaces de plan  $c$  et de plan  $m$ . Par ailleurs, la densité des liaisons pendantes des surfaces saturées en oxygène décroît avec le degré d'inclinaison du plan semipolaire par rapport au plan  $+c$ . Par exemple la densité des liaisons pendantes pour la surface de plan  $(10\bar{1}2)$  ( $42,77^\circ$  d'inclinaison) est de  $24,1 \text{ nm}^{-2}$ , ce qui est légèrement inférieur à celle de la surface de polarité Zn de  $32,8 \text{ nm}^{-2}$ . Cela diminue à  $8,6 \text{ nm}^{-2}$  pour la surface de plan  $(20\bar{2}1)$  ( $74,88^\circ$  d'inclinaison), ce qui est relativement proche de la densité des liaisons pendantes de la surface de polarité O avec  $10,9 \text{ nm}^{-2}$  et supérieur aux surfaces de plans  $m$  et  $a$  avec  $6,8 \text{ nm}^{-2}$  et  $5,9 \text{ nm}^{-2}$ , respectivement [521]. On s'attend ainsi à ce que la nucléation des nanofils sur les nanoparticules de surfaces semipolaires des couches d'amorces de ZnO soit favorable, en particulier dans le cas où l'angle d'inclinaison avec le plan  $c$  est faible, comme pour les surfaces de plans semipolaires  $(10\bar{1}1)$  et  $(10\bar{1}2)$ . La nucléation sur les surfaces semipolaires fortement inclinées, dont la configuration est proche des plans  $m$ , devrait en revanche être peu favorable.

L'effet de la polarité et de l'orientation cristalline des nanoparticules composant la couche d'amorce de ZnO sur l'alignement vertical et la densité des nanofils de ZnO est illustrée schématiquement Figure 3.29. En considérant les effets compétitifs entre les nanoparticules adjacentes dans leur environnement local, on s'attend à ce que la nucléation des nanofils soit favorisée sur les nanoparticules présentant une forte activité chimique en matière de charge de surface et de densité de liaisons pendantes (*i.e.* surfaces polaires, ou semipolaires modérément ou faiblement inclinées).

Dans le cas d'une couche d'amorce faiblement texturée, présenté Figure 3.29a, les nanoparticules présentent une distribution relativement large d'orientations polaires, semipolaires, et non-polaires, sans orientation préférentielle. Compte tenu de la forte réactivité des surfaces polaires, la nucléation des nanofils devrait se faire principalement sur les nanoparticules de plan  $c$ . Dans le cas d'une couche d'amorce peu texturée, on s'attend en

outre à une mosaïcité relativement large des nanoparticules de plan  $c$  et donc à un alignement vertical des nanofils non-optimal. La nucléation de nanofils sur les nanoparticules d'orientation semipolaire devrait être également favorisée en raison de leur densité significative, conduisant à la formation de nanofils fortement inclinés par rapport à la surface du substrat. La nucléation sur les nanoparticules non-polaires est en revanche inhibée en raison de leur faible activité chimique. Le réseau de nanofils de ZnO ainsi formé présente une faible uniformité avec un mauvais alignement vertical, en raison de la nucléation de nanofils sur des nanoparticules d'orientation très différentes [98].

Dans le cas d'une couche d'amorce fortement texturée selon l'axe  $c$ , illustré Figure 3.29b, la nucléation des nanofils s'effectue préférentiellement sur les nanoparticules de plan  $c$  présentes en forte densité et dont la mosaïcité est beaucoup plus faible que dans le cas peu texturé, ce qui favorise le bon alignement vertical et une forte densité de nanofils. En revanche, la faible densité des nanoparticules d'orientation semipolaire ou non-polaire inhibe la nucléation des nanofils, puisque celles-ci sont isolées les unes des autres et typiquement entourées de nanoparticules de plan  $c$  de plus haute activité chimique. Les réseaux de nanofils de ZnO formés sur ce type de couche d'amorce présentent par conséquent un très bon alignement vertical avec une haute uniformité et une forte densité (voir Figure 3.5(c,d) et Figure 3.9).



**Figure 3.29** Représentation schématique des nanofils de ZnO formés par dépôt en bain chimique sur une couche d'amorce polycristallines de ZnO (a) faiblement et (b) fortement texturée et composée de nanoparticules de plan polaire, semipolaire et non-polaire.

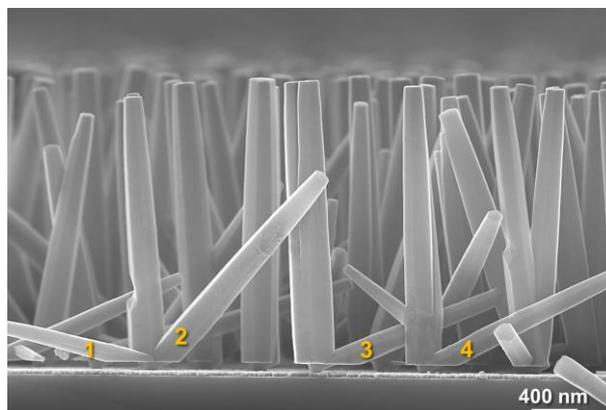
La faible qualité structurale des réseaux de nanofils de ZnO est typiquement associée dans la littérature à certaines propriétés des nanoparticules composant la couche d'amorce telles que leur dimensions, mosaïcité, rugosité, et porosité [98, 329, 368, 370, 373, 377-379]. Nous montrons dans cette étude que la présence de nanoparticules d'orientations semipolaire au sein de la couche d'amorce est susceptible de contribuer à la détérioration des propriétés structurale des réseaux de nanofils de ZnO.

### Croissance localisée

La possibilité de former des nanofils de ZnO sur des surfaces semipolaires soulignée par ces résultats peut éventuellement être mise en relation avec les nanofils de ZnO fortement inclinés par rapport à la surface observées sur les croissances localisées réalisées sur les

couches d'amorce de ZnO. Une image MEB en coupe transverse dans le cas de la couche d'amorce déposée par un seul trempage est présentée Figure 3.30. Bien que celles-ci soit fortement texturée selon l'axe  $c$ , il reste une part significative de nanoparticules avec des orientations semipolaires telles que (101), (102) et (103) (voir le cliché de diffraction Figure 3.4). On peut dès lors imaginer que, lorsque ce type de nanoparticule est exposé à la solution de croissance au niveau d'un trou, le caractère confiné de la zone favorise la nucléation des nanofils sur les nanoparticules d'orientation semipolaire, conduisant ainsi à des nanofils fortement inclinés.

Lorsque l'on mesure l'angle formée entre le plan normal à l'axe de croissance et la surface pour les nanofils fortement inclinés identifiés par les chiffres 1 à 4 Figure 3.30, on trouve un angle de  $76,1^\circ$ ,  $40,1^\circ$ ,  $66,9^\circ$ , et  $62,7^\circ$ , respectivement. Ces angles sont typiquement proches des angles de  $61,6^\circ$ ,  $42,8^\circ$  et  $74,9^\circ$  formés entre le plan (002) et les plans (101), (102) et (201), respectivement. On peut ainsi supposer que le nanofil 1 est formé sur une nanoparticule de plan (201) ; le nanofil 2 sur une nanoparticule de plan (102) ; et les nanofils 3 et 4 sur une nanoparticule de plan (101). On explique ainsi l'origine de la forte inclinaison de ces nanofils. Les différences significatives entre les angles mesurés et les angles théoriques sont liés aux fortes marges d'erreur des mesures car l'angle mesuré n'est pas nécessairement bien dans le plan de l'axe de clivage du substrat et les plans semipolaires des nanoparticules ne sont pas nécessairement parfaitement parallèles à la surface et peuvent présenter une certaine mosaïcité. Des analyses complémentaires en TEM pourraient être nécessaires afin de conclure ce sujet dans ce cas particulier.



**Figure 3.30** Image MEB en coupe transverse de nanofils de ZnO localisés sur une couche d'amorce de ZnO déposée par enduction par trempage.

## 3.4 Conclusion

Nous avons présenté au cours de ce chapitre la technique de lithographie assistée par nano-impresion. Nous montrons, qu'avec une procédure adaptée, nécessitant notamment la fabrication d'un masque aux caractéristiques adéquates, cette technique permet la formation de réseaux de nanofils de ZnO localisés sur de grandes surfaces avec une bonne uniformité. La position de la nucléation des nanofils sur la couche d'amorce de ZnO est contrôlée précisément par la position des trous formés dans la résine de PMMA, qui est liée à la disposition des plots sur le masque de silicium. Ces résultats se révèlent ainsi prometteurs pour l'intégration de nanofils de ZnO localisés au sein de dispositifs. Les propriétés structurales des nanofils restent toutefois fortement dépendantes des propriétés de la couche d'amorce de ZnO utilisée. L'alignement vertical des nanofils apparaît favorisé sur les couches d'amorces fortement texturées selon l'axe  $c$ , obtenues par procédé sol-gel avec trois trempages successifs ou bien par PI-MOCVD, tandis qu'une proportion plus importante de nanofils apparaissent fortement inclinés sur la couche d'amorce de ZnO obtenue par un seul trempage, qui est moins bien texturée. Le nombre de nanofils formés dans un même trou est également significativement plus élevé sur ce dernier type de couche.

Une étude originale du dépôt en bain chimique du ZnO effectuée sur des monocristaux de ZnO d'orientations semipolaires nous a ensuite permis de révéler la formation de nanofils de ZnO uniformément inclinés sur une surface de plan  $(10\bar{1}2)$  et d'une couche nanostructurée compacte sur le plan  $(20\bar{2}1)$ . La préparation de la surface de plan  $(20\bar{2}1)$  par lithographie assistée par faisceau d'électrons permet de révéler, suivant une croissance localisée, la formation de nanofils de ZnO très fortement inclinés par rapport à la surface du substrat et présentant une forte uniformité structurale. La mesure des angles d'inclinaison des nanofils sur les monocristaux des deux orientations met en évidence l'élongation selon l'axe  $c$  des nanofils. Des mesures de DRX en haute résolution, de figures de pôles de rayons X, et de spectroscopie de diffusion Raman, montrent que les nanofils sont formés de façon homoépitaxiale sur les monocristaux de ZnO semipolaires, confirmant de ce fait la possibilité de former les nanofils de ZnO sur d'autres surfaces que celles de plan  $c$ . Des modes de symétrie mixte  $qTO$  et  $qLO$  sont notamment observés dans les spectres de diffusion Raman en raison de l'inclinaison entre le vecteur d'onde des phonons et l'axe  $c$ . Leur position est en accord avec les prédictions du modèle de Loudon pour les orientations semipolaires considérées. Par ailleurs, ces résultats nous permettent une compréhension plus approfondie des mécanismes de croissance des nanofils de ZnO sur les couches d'amorces de ZnO composées de nanoparticules d'orientations polaires, semipolaires, et non-polaires. La présence de nanofils fortement inclinés sur les couches d'amorces de ZnO préparées par lithographie assistée par nano-impresion est notamment associée à la nucléation de ces nanofils sur des nanoparticules d'orientation semipolaire.







## Chapitre 4

# Hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> pour la photo-détection UV

### Sommaire

---

4.1 Le CuCrO <sub>2</sub> pour l'opto-électronique .....	185
4.1.1 Propriétés structurales et électro-optiques .....	185
4.1.2 Hétérostructures transparentes ZnO/CuCrO <sub>2</sub> .....	186
4.2 Fabrication d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO <sub>2</sub> ....	188
4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol du CuCrO <sub>2</sub> .....	188
4.2.2 Caractérisations structurales, optiques et chimiques.....	190
4.3 Intégration du photo-détecteur UV autoalimenté .....	199
4.3.1 Fabrication et caractérisation de la diode .....	199
4.3.2 Caractérisations du photo-détecteur UV autoalimenté.....	202
4.3.3 Comparaison des performances .....	209
4.4 Conclusion.....	211

Nous nous sommes intéressés dans les deux chapitres précédents à des aspects fondamentaux relatifs aux croissances spontanée et localisée des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique en étudiant, notamment, les effets de la polarité sur le mécanisme de croissance des nanofils, leurs propriétés électriques et optiques, ainsi que la formation de nanofils sur les surfaces semipolaires du ZnO. Dans les deux chapitres suivants, l'aspect applicatif sera mis en avant avec la fabrication d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO et leur intégration au sein de dispositifs fonctionnels, en utilisant des techniques de dépôt chimique bas coût et déployables sur de grandes surfaces.

Dans ce quatrième chapitre, les nanofils de ZnO sont déposés par croissance spontanée sur un substrat de verre/ITO et intégrés au sein d'un photo-détecteur UV autoalimenté. L'intérêt des nanofils de ZnO pour ce type de dispositif est illustré au Chapitre 1, section 1.3.2 à travers les performances de photo-détection UV des hétérostructures combinant les nanofils de ZnO avec différents semiconducteurs de type *p* proposées dans la littérature. Dans le cas présent, l'hétérojonction *p-n* est formée par le dépôt chimique en phase vapeur assistée par aérosol (AA-CVD) d'un semiconducteur de type *p* à large bande d'énergie interdite, le CuCrO<sub>2</sub>, de façon à former des hétérostructures cœurs-coquilles originales à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. Les propriétés du CuCrO<sub>2</sub> ainsi que la technique d'AA-CVD utilisée pour sa synthèse sont d'abord présentées. Les hétérostructures cœurs-coquilles formées par cette approche sont ensuite caractérisées par un grand nombre de techniques incluant la DRX, la spectroscopie de diffusion Raman, l'imagerie MEB, TEM, TEM à haute résolution, et par des cartographies EDS-STEM. Les propriétés morphologiques et structurales sont en outre analysées à l'échelle locale par une technique avancée de cartographie des phases et de l'orientation cristalline. Les performances du photo-détecteur UV autoalimenté sont ensuite évaluées par des caractérisations J-V sous obscurité et sous illumination UV, des mesures de réponse spectrale et de temps de réponse. Ces performances sont finalement comparées aux photo-détecteurs UV autoalimentés similaires rapportés dans la littérature.

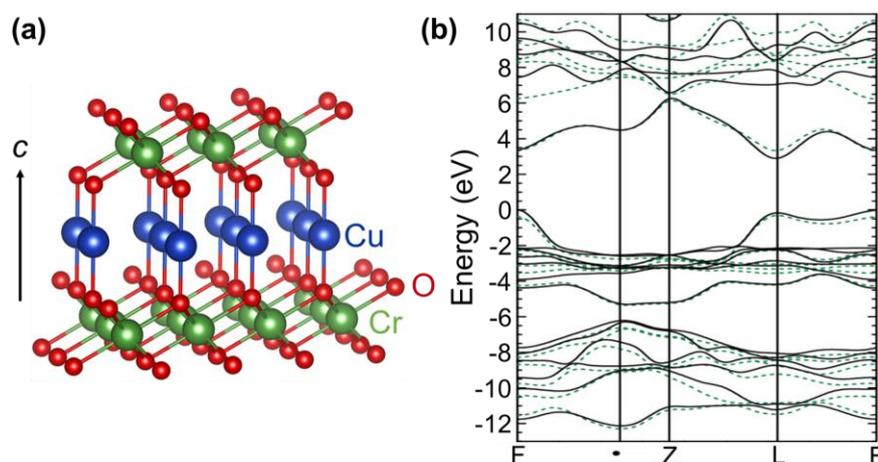
Cette étude est réalisée en collaboration avec João Resende qui a notamment optimisé et étudié, dans le cadre de sa thèse au LMGP, la synthèse et les propriétés des couches minces de CuCrO<sub>2</sub> formées par AA-CVD [613]. Les propriétés des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> et du photo-détecteur UV autoalimenté correspondant ont été présentées dans un article publié dans *Advanced Functional Materials* [614].

## 4.1 Le CuCrO<sub>2</sub> pour l'opto-électronique

Les semiconducteurs de la famille délafossite, de type CuAO<sub>2</sub> avec A= Al, Cr, Fe, Co, Ga, Y, In, La, Nd ou Eu [615–617], sont l'objet d'un fort intérêt pour des applications en opto-électronique, tels que les oxydes transparents conducteurs, en raison de leur bonne conductivité électrique de type *p* associée à une bonne transparence dans le visible [618, 619]. Le potentiel applicatif de ce type de semiconducteurs a été popularisé par Kawazoe *et al.* en 1997 par l'étude du CuAlO<sub>2</sub>, révélant une conductivité électrique allant jusqu'à 1 S.cm<sup>-1</sup> avec une bonne mobilité des trous de 10 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [620]. Parmi les phases délafossites, le CuCrO<sub>2</sub> apparaît également comme un candidat prometteur pour la fabrication d'hétérostructures transparentes dans le domaine visible en raison de sa conductivité électrique élevée [618, 621]. Dans cette section, nous décrivons brièvement les propriétés du CuCrO<sub>2</sub> ainsi que la littérature existante concernant la formation et la caractérisation d'hétérostructures ZnO/CuCrO<sub>2</sub>.

### 4.1.1 Propriétés structurales et électro-optiques

La structure cristalline délafossite du CuCrO<sub>2</sub> est représentée Figure 4.1a. Celle-ci est constituée d'un empilement alternatif dans le plan *a-b* de couches de cations Cu<sup>+</sup> et de couches de CrO<sub>2</sub> [619]. Les atomes de cuivre sont associés linéairement à deux atomes d'oxygène parallèlement à l'axe *c*, tandis que chaque atome d'oxygène est liée à trois atomes de chrome, formant ainsi un octaèdre centré sur ce dernier. Différents polytypes sont obtenus en fonction de la séquence d'empilement, une structure hexagonale de groupe d'espace *P63/mmc*, ou une structure rhombohédrale de groupe d'espace *R-3mh* [619]. Les paramètres de maille de cette dernière, qui nous intéresse dans le cas présent, sont *a=b=2,9734 Å* et *c=17,100 Å* [622].



**Figure 4.1** (a) Représentation schématique de la structure cristalline rhombohédrale délafossite du CuCrO<sub>2</sub>. Les sphères bleues, vertes et rouges correspondent aux atomes de Cu, Cr et O, respectivement. (b) Diagramme de bande théorique du CuCrO<sub>2</sub> en structure rhombohédrale délafossite calculé par DFT. Les lignes noires pleines et les lignes pointillées vertes correspondent aux électrons de spin positif et négatif, respectivement. D'après Gillen et Robertson [623].

D'après Kawazoe *et al.*, cette structure bidimensionnelle en couches est à l'origine de la plus large bande d'énergie interdite observée chez les phases délafossites par rapport à un autre semiconducteur de type *p*, le Cu<sub>2</sub>O [620]. La structure de bandes électronique théorique du CuCrO<sub>2</sub>, présentée Figure 4.1b, révèle une bande d'énergie interdite indirecte de 2,9 eV, entre les points F et L, et directe de 3,1 eV au point L. Expérimentalement, les caractérisations optiques révèlent une bande d'énergie interdite directe, typiquement située entre 2,8 eV et 3,3 eV [616, 618, 624, 625], ce qui favorise sa relative transparence dans le domaine visible avec une transmittance optique de l'ordre de 40 % à 60 % [626].

La conductivité de type *p* observée dans les phases délafossites est associée aux lacunes de cuivre et aux interstitiels d'oxygène [620, 627] et est favorisée par la délocalisation des trous au bord de la bande de valence, qui est due aux niveaux d'énergie comparables des orbitales *d* de Cu<sup>+</sup> et 2*p* de l'oxygène [628–630]. Le CuCrO<sub>2</sub> présente à ce jour la conductivité électrique la plus haute parmi les phases délafossites, avec un maximum de 220 S.cm<sup>-1</sup> par dopage avec le magnésium [618, 621]. La conductivité électrique du CuCrO<sub>2</sub> intrinsèque varie typiquement entre 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup> et 10 S.cm<sup>-1</sup> suivant la méthode d'élaboration employée [626]. Les propriétés de transport électrique avantageuses du CuCrO<sub>2</sub> par rapport aux autres phases délafossite ont été attribuée à une configuration favorable des orbitales 3*d* de Cr(III), entraînant leur combinaison avec les orbitales 2*p* de l'oxygène [628–630]. Des mesures effectuées sur des monocristaux de CuCrO<sub>2</sub> ont par ailleurs montrées qu'il existe une forte anisotropie entre la résistivité électrique parallèle au plan *a-b*, d'environ 3,4 x 10<sup>2</sup> Ω.cm, et la résistivité électrique dans la direction parallèle à l'axe *c*, d'environ 1,25 x 10<sup>4</sup> Ω.cm [631]. Cette anisotropie est associée à la structure bidimensionnelle en couches du CuCrO<sub>2</sub> favorisant le transport des trous à travers la couche formée par Cu<sup>+</sup> ou par CrO<sub>2</sub> dans le plan *a-b* par rapport à Cr-O-Cu dans la direction *c* [631].

Des couches minces de CuCrO<sub>2</sub> ont été synthétisées par diverses techniques de dépôt physique et chimique, telles que la pulvérisation cathodique [618, 630, 632], la PI-MOCVD [626], la AA-CVD [633], la pyrolyse d'aérosol [633–635], le procédé sol-gel [636], et la torche plasma à pression atmosphérique [637]. Farrell *et al.* ont notamment rapporté la formation de CuCrO<sub>2</sub> nanocristallin par spray pyrolyse d'aérosol à une température modérée, inférieure à 400°C, en utilisant des précurseurs organo-métalliques typiquement compatibles avec d'autres techniques comme la AA-MOCVD [634]. Ces couches présentent une haute conductivité électrique de 12 S.cm<sup>-1</sup> et une transmittance optique de plus de 55 %.

#### 4.1.2 Hétérostructures transparentes ZnO/CuCrO<sub>2</sub>

Avec sa bonne conductivité électrique de type *p* et sa bande d'énergie interdite supérieure à 2,8 eV, le CuCrO<sub>2</sub> se révèle attractif pour former des hétérojonctions *p-n* transparentes dans le domaine visible par combinaison avec un semiconducteur de type *n* à large bande d'énergie interdite tel que ZnO. Ces hétérostructures peuvent typiquement être utilisées comme photo-détecteur UV autoalimenté.

Minami *et al.* ont rapporté pour la première fois, en 2004, la fabrication d'une hétérostructure bicouches ZnO/CuCrO<sub>2</sub> [638]. L'hétérojonction *p-n* ZnO/CuCrO<sub>2</sub> formée par pulvérisation cathodique se caractérise notamment par un facteur de rectification de 25

entre les courants mesurés à +1 V et -1 V sous obscurité, et également par la photo-génération d'une tension de l'ordre du millivolt lorsque l'hétérostructure est éclairée avec une lumière UV entre 280 nm et 390 nm [638]. D'autres groupes ont depuis réalisé de telles hétérostructures par pulvérisation cathodique [639] et par PLD [640–642]. Tonooka et Kikuchi ont notamment mesuré un facteur de rectification de 70 entre les courants mesurés sous obscurité à +1,5 V et -1,5 V avec une transmittance de plus de 80 % dans le domaine visible [640], tandis que Chiu *et al.* ont obtenu un facteur de rectification de 120 entre les courants mesurés sous obscurité à +5 V et -5 V et une tension photo-générée de 184 mV sous illumination UV à 375 nm [641].

Ces exemples illustrent bien le potentiel des hétérostructures ZnO/CuCrO<sub>2</sub> pour la fabrication de diodes *p-n* transparentes dans le domaine visible et capables de détecter des signaux UV sans apport d'énergie externe. Les performances restent néanmoins relativement limitées et pourraient typiquement bénéficier de la nanostructuration de la couche de ZnO, en utilisant par exemple des nanofils de ZnO permettant une configuration de type hétérostructures cœurs-coquilles. De telles hétérostructures n'ont cependant pas été rapportées dans la littérature. Les nanofils de ZnO ont en revanche été combinés par Bu *et al.* à un autre semiconducteur de la famille des délafossites, CuAlO<sub>2</sub>, révélant un comportement photovoltaïque avec une  $V_{oc}$  de 250 mV sous illumination AM 1,5G [643].

## 4.2 Fabrication d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>

Dans cette étude, des hétérostructures cœurs-coquilles sont élaborées en combinant les nanofils de ZnO, déposés par dépôt en bain chimique, au CuCrO<sub>2</sub>, déposée par AA-CVD. Les propriétés morphologiques, structurales et optiques de ces hétérostructures sont caractérisées dans cette section tandis que leur intégration au sein d'un photo-détecteur UV autoalimenté est présentée dans la section suivante.

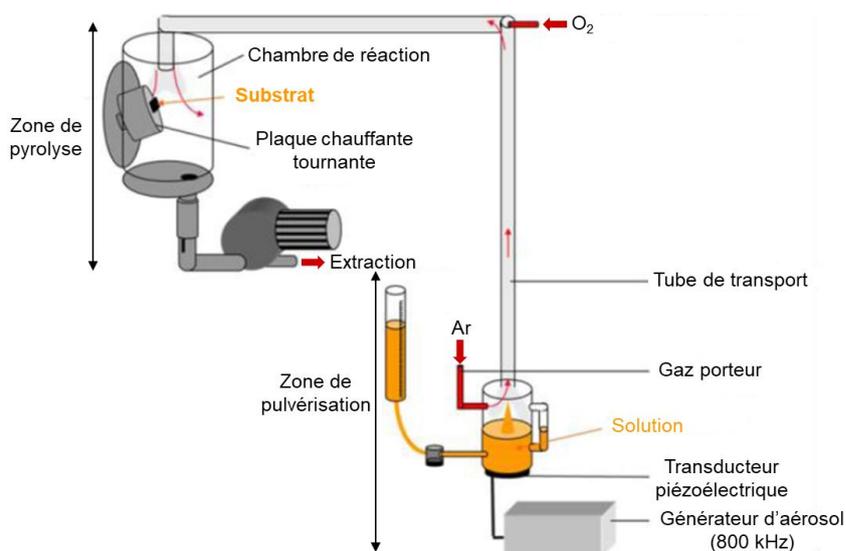
### 4.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol du CuCrO<sub>2</sub>

#### 4.2.1.1 Présentation du réacteur

##### Principe

Le réacteur utilisé pour effectuer le dépôt du CuCrO<sub>2</sub> par AA-CVD est présenté Figure 4.2. La AA-CVD est une technique de CVD basée sur le transport de précurseurs chimiques vers la chambre de dépôt par un aérosol [644, 645]. L'aérosol est constitué d'un brouillard de fines particules liquides en suspension dans un milieu gazeux générées à partir d'une solution constituée d'un solvant, dans lequel sont dissous les précurseurs chimiques. La formation du brouillard peut être effectuée selon différentes approches qui définissent les caractéristiques des gouttelettes du point de vue de leur dimensions, de la distribution des dimensions, et de la dynamique de génération [644]. Celles-ci incluent la pulvérisation pneumatique, électrostatique, ou par ultrasons [644]. Dans le cas présent, l'aérosol est généré à l'aide de vibrations ultrasoniques d'un transducteur piézoélectrique à une fréquence de résonance de 800 kHz. Le brouillard composé de fines particules liquides est ensuite transporté vers le substrat chauffé par un gaz porteur neutre (*e.g.* l'argon), qui est ensuite mélangé à un gaz de réaction (*e.g.* l'oxygène). Différentes étapes d'évaporation, de décomposition, et de réactions chimiques ont alors lieu, conduisant à la formation de la couche désirée sur le substrat.

Par cette approche, les précurseurs chimiques employés ne sont pas limités par leur volatilité comme pour la CVD conventionnelle, mais seulement par leur solubilité dans les différents solvant à partir desquels l'aérosol est généré [644]. La gamme de précurseurs chimiques utilisables est ainsi étendue de façon significative, ce qui permet d'utiliser des précurseurs plus stable thermiquement avec un coût réduit. La AA-CVD permet également des vitesses de croissance élevées dans un environnement relativement flexible, sous une faible pression ou même sous une pression atmosphérique.



**Figure 4.2** Représentation schématique du réacteur de AA-CVD utilisé pour le dépôt de CuCrO<sub>2</sub>. Adapté de la thèse de João Resende [63].

### Dépôt de CuCrO<sub>2</sub>

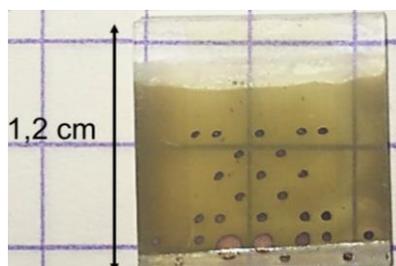
Une concentration équimolaire de 10 mM d'acétylacétonate de cuivre [(Cu(acac)<sub>2</sub>), Sigma Aldrich] et d'acétylacétonate de chrome [Cr(acac)<sub>3</sub>, Sigma Aldrich] est d'abord diluée dans l'éthanol. Une concentration de 40 mM d'éthylènediamine [C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Sigma Aldrich] est ajoutée pour augmenter la solubilité des précurseurs chimiques. La solution est agitée pendant 12 heures jusqu'à atteindre une couleur bleue homogène. L'aérosol est généré à partir de la solution à l'aide d'un transducteur piézoélectrique avec une fréquence de résonance de 800 kHz. Un flux d'argon de 6 L.min<sup>-1</sup> est utilisé comme gaz porteur tandis que l'oxygène est utilisé comme gaz de réaction avec un flux de 1,5 L.min<sup>-1</sup>. Ces flux permettent de maintenir une vitesse de consommation de la solution de 2 ml.min<sup>-1</sup>. Les dépôts sont effectués pendant une durée de 1 heure à 400°C.

Les couches minces de CuCrO<sub>2</sub> obtenues dans ces conditions présentent une transmittance optique de 60 % dans le domaine visible pour une épaisseur d'environ 100 nm pour une conductivité électrique de l'ordre de 0,1 S.cm<sup>-1</sup> [63].

#### 4.2.1.2 Dépôt sur les nanofils de ZnO

Les réseaux de nanofils de ZnO sont d'abord formés par dépôt en bain chimique sur un substrat de verre d'une épaisseur de 1,1 mm recouvert d'une couche d'ITO de 130 nm. Une couche d'amorce de ZnO est déposée par enduction par trempage sur la couche d'ITO pour contrôler la croissance des nanofils (voir Chapitre 3, section 3.1.1). Un seul trempage est réalisé avec une vitesse de retrait de 3,3 mm.s<sup>-1</sup> suivi d'un recuit à 300°C pendant 10 min puis à 500°C pendant 1 h. Le dépôt en bain chimique des nanofils est ensuite réalisé par l'approche de croissance spontanée selon la procédure standard avec une concentration de 30 mM, une température de dépôt de 90°C et un temps de dépôt de 3 heures. Le dépôt des coquilles semiconductrices de CuCrO<sub>2</sub> sur les nanofils de ZnO est effectué par AA-CVD dans les

conditions présentées précédemment. Un dépôt est effectué en parallèle sur un substrat de verre afin de caractériser plus facilement la couche de CuCrO<sub>2</sub> ainsi formée. Une photographie du dépôt de CuCrO<sub>2</sub> effectué sur les nanofils de ZnO formés sur un substrat de verre/ITO est présentée Figure 4.3.



**Figure 4.3** Photographie d'un échantillon composé d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> formées sur une couche d'amorce de ZnO déposée sur un substrat de verre/ITO. Des contacts d'argent circulaires d'une aire de surface de 0,2 mm<sup>2</sup> sont déposés par évaporation thermique.

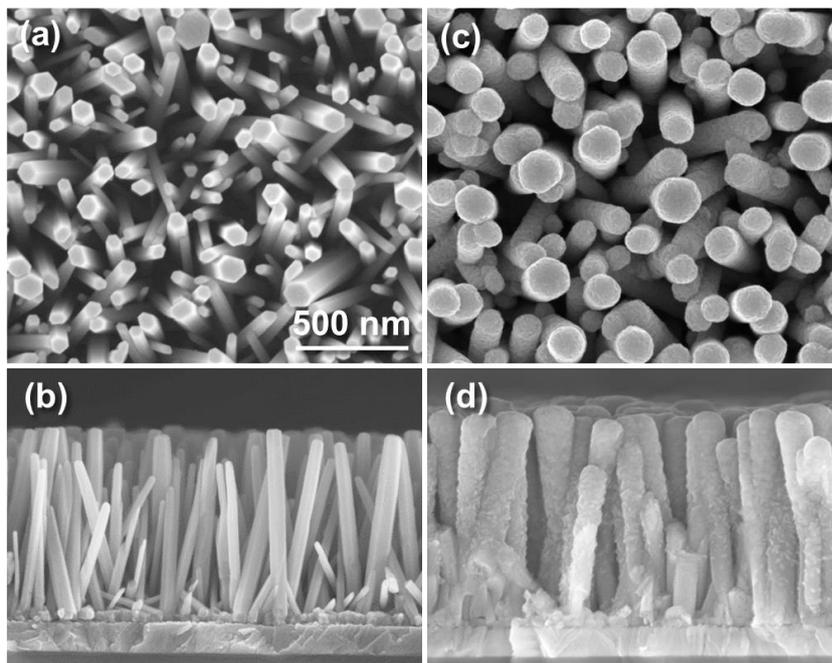
## 4.2.2 Caractérisations structurales, optiques et chimiques

Les propriétés chimiques, optiques et structurales des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> ont été caractérisées par un grand nombre de techniques incluant le MEB, la DRX en incidence rasante, la spectroscopie de diffusion Raman, le TEM et HRTEM, des cartographies EDS-STEM, des cartographies de la phase et de l'orientation cristalline, ainsi que par spectroscopie UV-Vis.

### 4.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des nanofils de ZnO et des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> est déterminée grâce aux images MEB en vue de dessus et en coupe transverse présentées Figure 4.4(a-d). Celles-ci ont été collectées à l'aide d'un microscope Zeiss ULTRA plus équipé d'un canon à effet de champ.

La longueur moyenne des nanofils de ZnO est de  $760 \pm 60$  nm pour un diamètre moyen de  $51 \pm 16$  nm et une densité de  $64 \pm 6$  nanofils par  $\mu\text{m}^2$ . Suite au dépôt de la coquille de CuCrO<sub>2</sub>, la forme hexagonale bien définie des nanofils de ZnO n'est plus visible et on observe plutôt une surface arrondie et bien plus rugueuse (Figure 4.4c). Le diamètre apparent des hétérostructures cœurs-coquilles ainsi obtenues se situe entre 50 nm et 200 nm. L'image MEB en coupe transverse effectuée après le dépôt de CuCrO<sub>2</sub> et présentée Figure 4.4d souligne la bonne uniformité de la coquille qui recouvre les nanofils sur toute leur longueur, jusqu'au niveau de la couche d'amorce, tandis son épaisseur diminue progressivement et légèrement entre le haut et le bas des nanofils.



**Figure 4.4** Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe transverse des nanofils de ZnO sur un substrat de verre/ITO. Images MEB (c) en vue de dessus et (d) en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> sur un substrat de verre/ITO. La barre d'échelle de 500 nm est valide pour toutes les images MEB.

#### 4.2.2.2 Diffraction des rayons X et spectroscopie de diffusion Raman

Les clichés de DRX en incidence rasante ainsi que les spectres de diffusion Raman de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur verre, des nanofils de ZnO déposés sur verre/ITO et des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> déposées sur verre/ITO sont présentés Figure 4.5(a,b). Les clichés de DRX en incidence rasante ont été collectés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant la radiation CuK $\alpha$ . Les mesures de spectroscopie de diffusion Raman sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Horiba/Jobin Yvon Labram équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Un faisceau laser Ar<sup>+</sup> incident d'une longueur d'onde de 488 nm est localisé sur la surface du substrat à l'aide d'un objectif à grossissement x 50 avec une tache focale de moins de 1  $\mu\text{m}^2$  et une puissance d'environ 0,4 mW. La calibration est effectuée à l'aide d'un échantillon de silicium de référence, à température ambiante, en fixant la position théorique du silicium à 520,7  $\text{cm}^{-1}$ .

Le cliché de DRX de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> révèle la présence de plusieurs pics de diffraction à 36,4°, 40,9°, 62,4°, et 71,5°. Ces derniers sont attribués respectivement aux plans (012), (104), (110), et (116) de la phase rhomboédrale délafossite du CuCrO<sub>2</sub>, d'après la fiche ICDD N°04-010-3330. La forme relativement élargie de ces pics d'intensité relativement faible peut se traduire par un faible degré de cristallinité de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub>. Cela est en accord avec la faible température de dépôt de 400°C du CuCrO<sub>2</sub> qui se rapproche typiquement de la température minimale nécessaire pour la cristallisation de la phase délafossite, observée expérimentalement autour de 400°C par pyrolyse d'aérosol. [633]. La

taille moyenne ( $d$ ) des cristallites est estimée à  $6,9 \pm 0,2$  nm en utilisant la formule de Debye-Scherrer pour le pic de diffraction (012) [646] :

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

avec  $K$  une constante égale à environ 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X, et  $\theta$  et  $\beta$  l'angle de Bragg et la LMH du pic considéré, respectivement.

La représentation irréductible des modes optiques du CuCrO<sub>2</sub> en phase délafossite s'écrit :

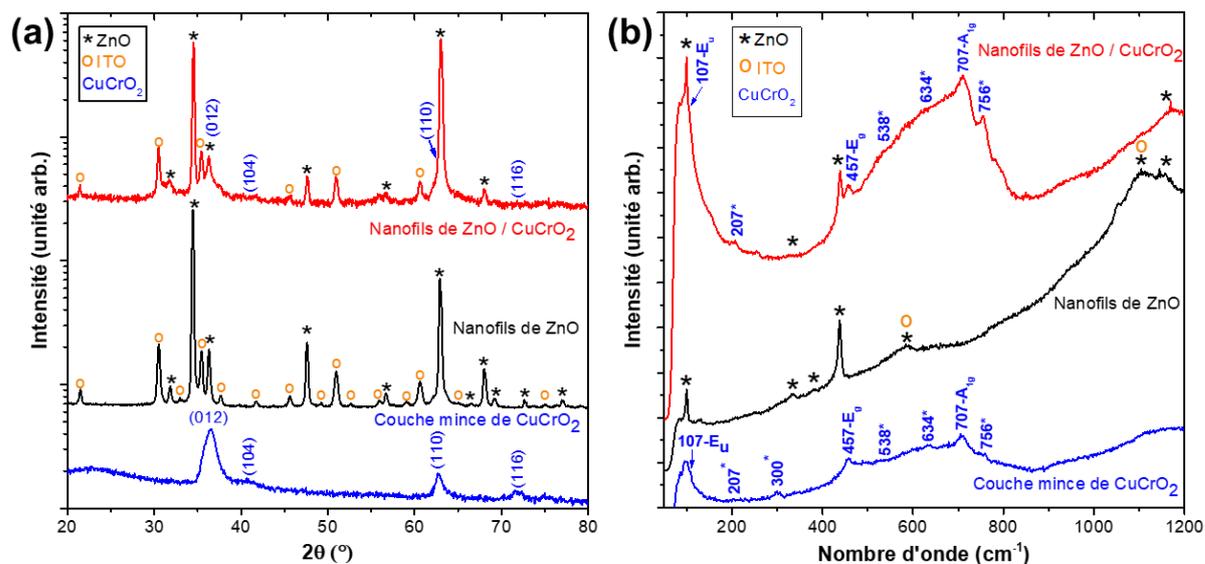
$$\Gamma_{opt} = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u \quad (4.2)$$

Les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  sont actifs en spectroscopie de diffusion Raman tandis que les modes  $A_{2u}$  et  $E_u$  sont actifs en spectroscopie infrarouge.

Le spectre de diffusion Raman de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub>, présenté Figure 4.5b, révèle un nombre important de raies entre 100 cm<sup>-1</sup> et 800 cm<sup>-1</sup>. On note d'abord clairement les raies à 457 cm<sup>-1</sup> et 707 cm<sup>-1</sup> qui sont associées aux modes  $E_g$  et  $A_{1g}$  du CuCrO<sub>2</sub> [647]. Une raie de plus faible intensité identifiée à 107 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode  $E_u$  [648]. Les raies additionnelles de faible intensité observées à ~207 cm<sup>-1</sup>, 300 cm<sup>-1</sup>, entre 520-650 cm<sup>-1</sup>, et à ~756 cm<sup>-1</sup> peuvent être associées à des modes liés à des défauts dans CuCrO<sub>2</sub>. De tels modes ont été rapportés dans la littérature à 208 cm<sup>-1</sup>, 536 cm<sup>-1</sup> et 586 cm<sup>-1</sup> par Garg *et al.* [647], à 207 cm<sup>-1</sup> et 550 cm<sup>-1</sup> par Farrell *et al.* [635], et à 207 cm<sup>-1</sup>, 382 cm<sup>-1</sup>, 538 cm<sup>-1</sup>, 557 cm<sup>-1</sup>, 623 cm<sup>-1</sup> et 668 cm<sup>-1</sup> par Aktas *et al.* [649].

La comparaison du spectre mesuré sur la couche mince de CuCrO<sub>2</sub>, présenté Figure 4.5b, et des spectres infrarouge des phases délafossites CuGaO<sub>2</sub> et CuAlO<sub>2</sub> mesurées par Pellicer-Porres *et al.* [650, 651] indique que les modes situés à 107 cm<sup>-1</sup>, entre 520-650 cm<sup>-1</sup> et à ~756 cm<sup>-1</sup> sont typiquement proches des modes  $E_u$  et  $A_{2u}$  du CuGaO<sub>2</sub> et du CuAlO<sub>2</sub>. Ces modes additionnels sont donc probablement des modes infrarouges. La raie identifiée à 207 cm<sup>-1</sup> est associée par Garg *et al.* à un mode qui n'appartient pas au centre de la zone de Brillouin [647]. La présence de ces modes additionnels dans le spectre de diffusion Raman du CuCrO<sub>2</sub> peut être due à une relaxation des règles de sélection en raison de la présence de défauts dans la structure [647].

Le cliché de DRX collecté sur les nanofils de ZnO, présenté Figure 4.5a, révèle un pic de diffraction dominant à 34,4° correspondant aux plans (0002) de la phase wurtzite du ZnO. Des pics de diffraction observés à 31,8°, 36,3°, 47,6°, 56,7°, 62,9°, 66,4°, 68,0°, 69,2°, et 77,0° de plus faible intensité sont typiquement associés aux plans (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 3), (20 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 2), (20 $\bar{2}$ 1), et (20 $\bar{2}$ 2), respectivement, de la couche d'amorce de ZnO. Également, les raies observées à 99 cm<sup>-1</sup>, 334 cm<sup>-1</sup>, 439 cm<sup>-1</sup>, 587 cm<sup>-1</sup>, 1106 cm<sup>-1</sup>, et 1160 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de diffusion Raman correspondant sont attribuées aux différents modes du ZnO qui sont respectivement,  $E_2^{low}$ ,  $E_2^{high}-E_2^{low}$ ,  $E_2^{high}$ ,  $E_1(LO)$ , 2LO et (2A<sub>1</sub>(LO), E<sub>1</sub>(LO); 2LO) [652]. Les pics de diffraction de faible intensité restants et identifiés par les cercles de couleur orange sont dus à la couche d'ITO (fiche ICDD N°00-006-0416), qui donne également lieu à des raies à 591 cm<sup>-1</sup> et 1102 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de diffusion Raman correspondant.



**Figure 4.5** (a) Cliché de DRX en incidence rasante et (b) spectres de diffusion Raman collectés sur une couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de verre ; sur un réseau de nanofils de ZnO déposé sur un substrat de verre/ITO ; et sur des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre/ITO. Les modes Raman liés à des défauts dans CuCrO<sub>2</sub> sont indiqués par une étoile bleue.

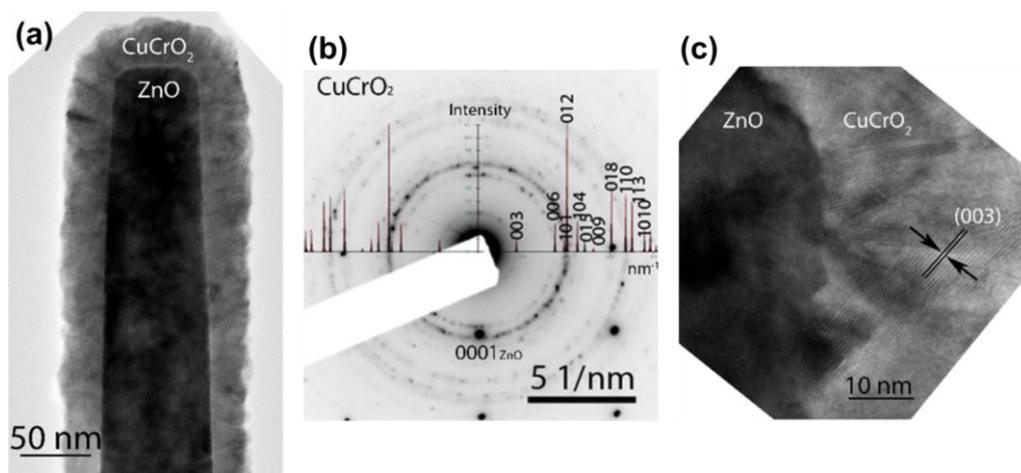
Finalement, le cliché de DRX et le spectre de diffusion Raman collecté sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> mettent en évidence la présence des pics de diffraction et des raies Raman attendues des phases ITO, ZnO et CuCrO<sub>2</sub> précédemment identifiées dans les différentes couches mesurées séparément. Les pics de diffraction principaux (012) et (110) du CuCrO<sub>2</sub> observés à 36,4° et 62,4°, respectivement, sont recouverts par des pics de diffraction du ZnO d'intensité bien plus élevée. Leur présence n'est révélée que par un élargissement de ces pics du ZnO à leur base. On note que les modes Raman E<sub>g</sub> et A<sub>1g</sub> sont bien observés à 458 cm<sup>-1</sup> et à 709 cm<sup>-1</sup>, respectivement, confirmant ainsi que la coquille de CuCrO<sub>2</sub> est bien cristallisée selon la phase délafossite, sans nécessité d'une étape de recuit.

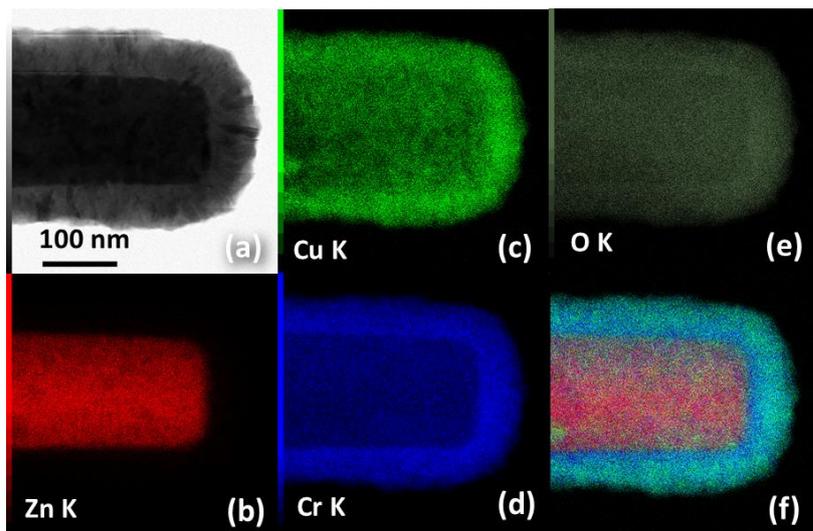
#### 4.2.2.3 Microscopie électronique en transmission

Les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> ont ensuite été analysées à l'aide d'images TEM et HRTEM présentées Figure 4.6. Les échantillons utilisés pour l'analyse TEM ont été préparés en grattant les d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> à l'aide d'une pointe diamant et en les plaçant sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Les images TEM et HRTEM ont été collectées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2010 LaB<sub>6</sub> avec une tension d'opération de 200 kV, et une résolution spatiale de 0,19 nm. Ces mesures ont été effectuées par Laetitia Rapenne (LMGP).

L'image TEM Figure 4.6a confirme bien la bonne uniformité et la relative conformité de la couche polycristalline de CuCrO<sub>2</sub> recouvrant la totalité du nanofil de ZnO. L'épaisseur de la coquille est d'environ 35 nm. La phase délafossite du CuCrO<sub>2</sub> est identifiée par le cliché de diffraction des électrons collecté sur une zone sélectionnée (SAED pour *selected area electron*

diffraction), présenté Figure 4.6b, ce qui est bien en accord avec les mesures de DRX en incidence rasante et les mesures de spectroscopie de diffusion Raman effectuées précédemment. L'image HRTEM collectée à l'interface entre ZnO et CuCrO<sub>2</sub>, présentée Figure 4.6c, ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle hétéroépitaxie. Le large écart entre le paramètre de maille du ZnO et du CuCrO<sub>2</sub> n'est en effet pas favorable à la croissance hétéroépitaxiale du CuCrO<sub>2</sub>, avec un désaccord de maille d'environ 9 % dans le plan *a-b*.





**Figure 4.7** (a) Image STEM en champ clair d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. (b-e) Cartographies EDS-STEM correspondantes des éléments (b) Zn, (c) Cu, (d) Cr, et (e) O. (f) Superposition des cartographies EDS-STEM des éléments Zn, Cu et Cr. La barre d'échelle de 100 nm est valide pour toutes les images.

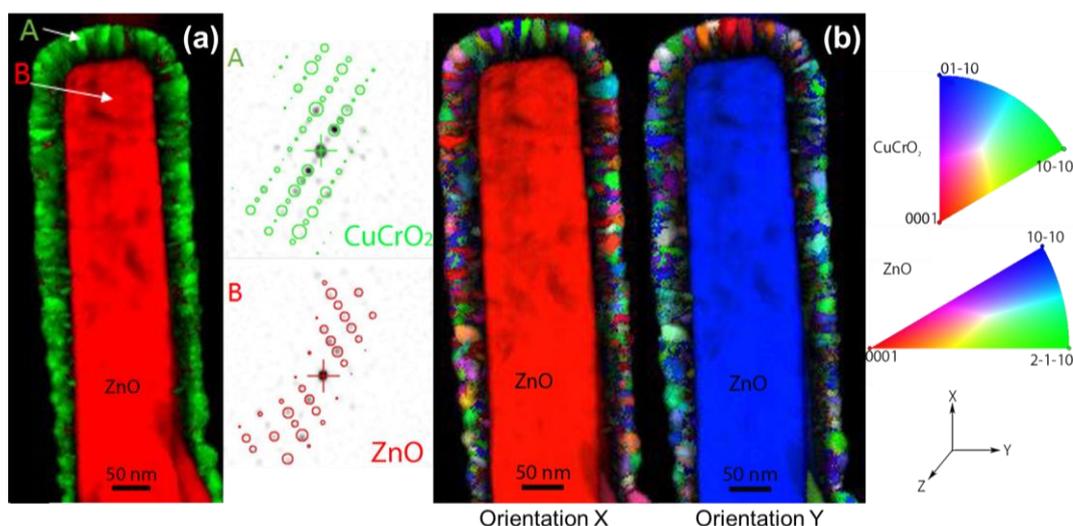
#### 4.2.2.5 Cartographie ASTAR

Les propriétés structurales à l'échelle locale des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> ont en outre été étudiées par une technique automatisée de cartographie de la phase et de l'orientation cristalline (ACOM pour *automated crystal phase and orientation mapping*) équipé d'un module de précession (ASTAR, pour *automated crystal phase and orientation mapping with precession*) intégrée dans le microscope JEOL 2100F FEG. Les cartographies de la phase et de l'orientation cristalline sont obtenues par précession du faisceau d'électron incident autour de l'axe optique du microscope avec un angle de 1,16° tout en collectant des clichés de diffraction d'électrons avec une vitesse de 100 images par secondes et un pas de 1 nm. Ces mesures ont été effectuées par Laetitia Rapenne (LMGP) et Gilles Renou (SIMaP).

L'ASTAR est une technique de cartographie relativement récente, développée au SIMaP par Edgar Rauch et Muriel Véron, permettant d'analyser à l'échelle locale les propriétés structurales des couches polycristallines en matière de phases cristallines et d'orientation individuelle des grains [653]. Cette technique consiste à scanner un faisceau d'électron incident et à collecter en chaque point des clichés de diffraction expérimentaux qui sont ensuite comparés à un grand nombre de clichés de diffraction simulés incluant toutes les phases et orientations cristallines possibles. La maximisation de l'indice de corrélation entre les clichés expérimentaux et théoriques permet d'attribuer une certaine phase et une certaine orientation cristalline [653]. Le faisceau d'électron scanné est simultanément en mouvement de précession autour de l'axe optique, ce qui permet d'améliorer la qualité de l'indexation [653]. L'ASTAR est une technique qui s'est révélée particulièrement bien adaptée pour l'étude des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO [330].

Des cartographies des phases et orientations cristallines d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> sont ainsi présentées Figure 4.8a et b, respectivement. Les phases wurtzite du ZnO et délafossite du CuCrO<sub>2</sub> sont bien les seules phases identifiées sur la Figure 4.8a. La coquille de CuCrO<sub>2</sub> apparaît composée de gains nanométriques à la fois sur le dessus et sur les parois verticales des nanofils. Leur taille est de l'ordre de 5 nm à 10 nm ce qui est bien en accord avec la taille moyenne des cristallites estimé à partir du cliché de DRX en incidence rasante (Figure 4.5a).

Les cartographies de l'orientation cristalline, présentées Figure 4.8b, confirment que les nanofils de ZnO sont formés selon l'axe c. Les grains composant la coquille de CuCrO<sub>2</sub> sont d'orientations très variées et ne semblent pas révéler d'orientation préférentielle ou de relation épitaxiale avec le ZnO. On note tout de même que les grains présents sur la face du dessus des nanofils de ZnO sont typiquement proches de l'orientation [01 $\bar{1}$ 0] (dans l'axe X) et que les grains sur les parois verticales sont typiquement proches de l'orientation [10 $\bar{1}$ 0] (dans l'axe Y). Par ailleurs, ces cartographies révèlent des grains de forme distincte entre ceux formés sur le dessus du nanofil et ceux formés sur ses parois verticales, ce qui peut être associé à un mécanisme de croissance distinct sur les plans *c* et les plans *m* du ZnO. Les premiers grains sont plutôt de forme allongée, indiquant une croissance colonnaire, tandis que les seconds ne présentent pas une morphologie clairement anisotrope et sont plus petits.



**Figure 4.8** (a) Cartographie ASTAR des phases cristallines d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. La phase cristalline du ZnO est représentée en rouge et celle du CuCrO<sub>2</sub> est représentée en vert. Les inserts à droite correspondent aux clichés de diffraction des électrons collectés aux points identifiés par les lettres A et B sur la cartographie ASTAR correspondante. Les cercles ouverts représentent les clichés de diffraction des électrons théoriques de la phase wurtzite du ZnO (rouge) et de la phase rhomboédrale délafossite du CuCrO<sub>2</sub> (vert). (b) Cartographie ASTAR correspondante des orientations cristallines au sein de l'hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> selon l'axe X et Y. Les échelles de couleur pour la phase wurtzite du ZnO et la phase rhomboédrale du CuCrO<sub>2</sub> sont présentées dans l'insert à droite.

Les images MEB, TEM, HRTEM et les cartographies EDS-STEM et ASTAR mettent ainsi en évidence la bonne uniformité de la coquille de CuCrO<sub>2</sub> formée par AA-CVD sur les nanofils de ZnO.

## 4.2.2.6 Spectroscopie UV-Vis

Pour finir, des mesures de transmittance et de réflectance optiques, présentées Figure 4.9a, ont été effectuées sur la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur verre, sur les nanofils de ZnO déposés sur verre/ITO et sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> déposées sur verre/ITO. Toutes ces mesures ont été effectuées entre 250 nm et 2500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950 équipé d'une sphère intégrante.

La transmittance mesurée sur les nanofils de ZnO sur verre/ITO augmente de façon abrupte à partir de 370 nm pour atteindre 65 % à 400 nm et dépasser 80 % à partir de 500 nm, ce qui est en accord avec la bande d'énergie interdite du ZnO d'environ 3,37 eV (~368 nm). En revanche, la transmittance de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> augmente de façon graduelle entre 350 nm et 700 nm pour atteindre une transmittance maximale de 76 %. Finalement, la transmittance des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> augmente graduellement à partir de 370 nm pour atteindre un maximum d'environ 55 %, ce qui correspond bien à l'empilement de la transmittance des deux couches de nanofils de ZnO et de CuCrO<sub>2</sub> prises séparément. On note que la réflectance diminue significativement entre la mesure effectuée sur la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> seule et celle effectuée sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>, principalement grâce au caractère anti-réfléctif de la couche nanostructurée de nanofils de ZnO (voir Chapitre 1, section 1.2.1) [342].

Les spectres de transmittance et de réflectance optique peuvent être utilisés afin d'évaluer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) d'une couche semiconductrice qui est lié à sa bande d'énergie interdite par la formule [654] :

$$(\alpha \times hv)^n = A(hv - E_g) \quad (4.3)$$

avec  $h$  la constante de Plank,  $\nu$  la fréquence des photons, et  $A$  une constante de proportionnalité. La valeur de l'exposant  $n$  est liée à la nature des transitions électroniques, avec  $n=2$  pour une transition directe et  $n=1/2$  pour une transition indirecte.

Le coefficient d'absorption, calculé en prenant en compte la transmittance ( $T$ ) et la réflectance ( $R$ ) d'une couche mince d'épaisseur  $d$ , est donné par la formule [655] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (4.4)$$

Dans le cas de nanofils de ZnO, nous utiliserons la longueur moyenne des nanofils pour le paramètre  $d$ .

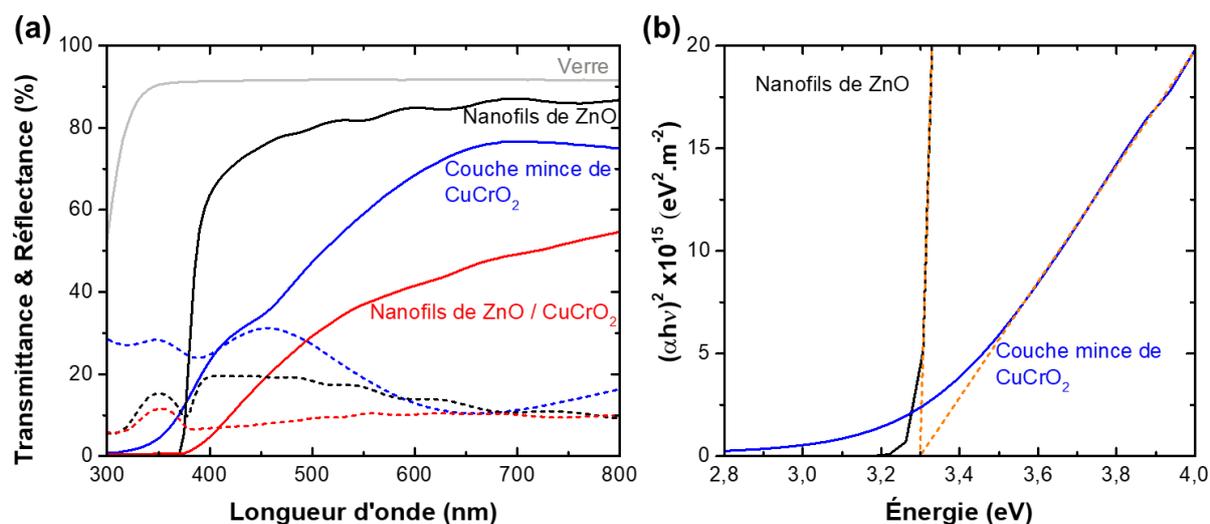
Une estimation plus rigoureuse du coefficient d'absorption par l'analyse dite du « double passage » consiste à prendre en compte la première réflexion à l'interface du substrat et de la couche absorbante. Le coefficient d'absorption peut alors être calculé par la formule [655] :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{T_{sub}(1-R)}{T}\right) \quad (4.5)$$

avec  $T_{sub}$  la transmittance optique du le substrat.

Les bandes d'énergie interdite des nanofils de ZnO formés sur le substrat de verre/ITO/couche d'amorce de ZnO et de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur le substrat de verre sont toutes deux évaluées expérimentalement à 3,3 eV selon l'approche de Tauc, (Figure 4.9b), en calculant le coefficient d'absorption par cette analyse « double passage » [655].

L'absorptance optique correspondant à ces mesures de transmittance et de réflectance est présentée en parallèle des mesures de réponse spectrale Figure 4.15. L'absorptance optique des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> apparait supérieure à 85 % en dessous de 400 nm, dans le domaine UV, grâce à la bande d'énergie interdite élevée des différents semiconducteurs (ITO, ZnO, CuCrO<sub>2</sub>) et du caractère anti-réfléctif des nanofils. L'absorptance optique diminue ensuite graduellement entre 400 nm et 800 nm à cause de l'augmentation graduelle de la transmittance du CuCrO<sub>2</sub> sur cette gamme de longueurs d'ondes. L'absorptance optique de la couche de CuCrO<sub>2</sub> se révèle ainsi significative même en dessous de sa bande d'énergie interdite (entre 2,8 eV et 3,3 eV), dans le domaine visible. Cela a également été observé par d'autres groupes et attribué à la présence de résidus organiques ou à des phénomènes de diffusion aux joints de grains [626, 633, 635].



**Figure 4.9** (a) Mesures de transmittance (lignes pleines) et de réflectance (lignes pointillées) effectuées sur une couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de verre ; sur un réseau de nanofils de ZnO déposés sur un substrat de verre/ITO ; et sur des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre/ITO. (b) Diagrammes de Tauc correspondants pour les nanofils de ZnO déposés sur un substrat de verre/ITO et la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de verre. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé selon une analyse « double passage ».

## 4.3 Intégration du photo-détecteur UV autoalimenté

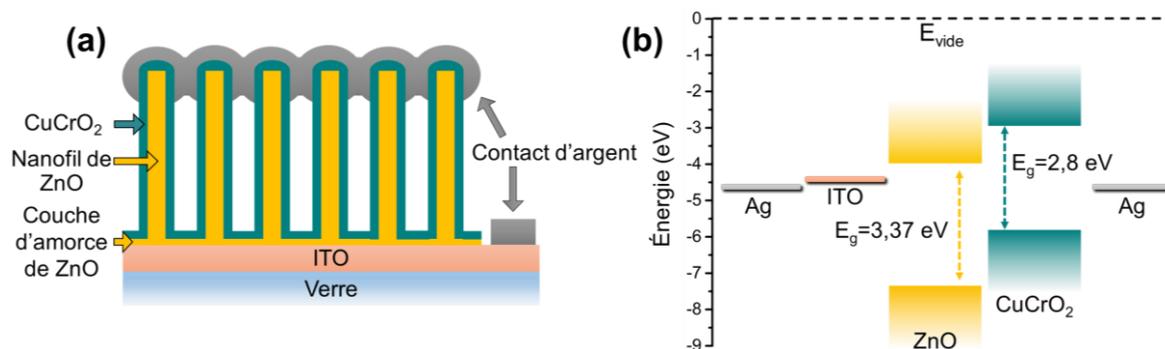
Suite aux différentes caractérisations structurales, morphologiques et chimiques menés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>, des contacts métalliques ont été déposés sur ces dernières afin de former le dispositif complet pour ensuite le caractériser. La structure et le fonctionnement du photo-détecteur UV ainsi formé est présentée dans cette section, suivie de l'évaluation de ses performances par des mesures J-V effectuées sous obscurité, permettant de caractériser les propriétés de l'hétérojonction *p-n*, puis sous illumination UV à 365 nm pour différentes densités de puissance optiques. Le courant photo-généré est ensuite mesuré pour ces illuminations à tension d'opération nulle et à -1 V afin de déterminer la réponse à 365 nm correspondante. La réponse spectrale est également mesurée sur la gamme de longueurs d'ondes entre 375 nm et 800 nm, et, pour finir, des mesures de courant photo-généré résolues en temps sont effectuées pour déterminer le temps de réponse du photo-détecteur.

### 4.3.1 Fabrication et caractérisation de la diode

#### 4.3.1.1 Structure du photo-détecteur UV autoalimenté

La Figure 4.10a représente schématiquement le photo-détecteur UV autoalimenté basé sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO recouvertes d'un contact d'argent. Le diagramme de bande d'énergie correspondant est présenté Figure 4.10b.

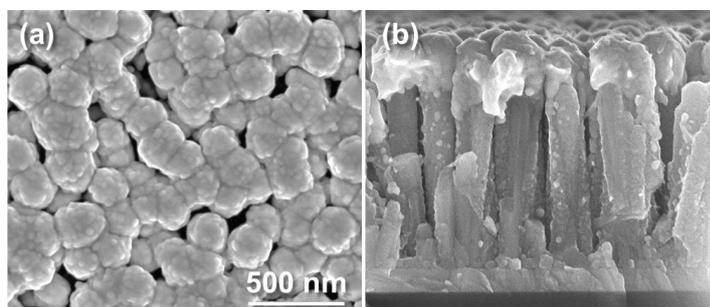
Dans ce dispositif, les photons incidents illuminent d'abord le substrat verre/ITO. La transmittance de la couche d'ITO est de l'ordre de 55 % pour les photons ayant une longueur d'onde d'environ 365 nm (~3,396 eV), et celle-ci augmente à 80 % entre 400 nm et 800 nm [656]. Une partie significative des photons incidents du domaine UV sont dès lors transmis à travers le substrat et sont donc susceptibles d'être absorbés par les nanofils de ZnO ou par la coquille de CuCrO<sub>2</sub>, provoquant la photo-génération de paires électrons-trou au sein des deux couches. L'hétérojonction *p-n* formée par le CuCrO<sub>2</sub> et le ZnO permet ensuite la séparation des paires électrons-trous au niveau de l'interface, puis le transport des électrons et des trous à travers les nanofils de ZnO et la coquille de CuCrO<sub>2</sub>, respectivement, et leur collecte au niveau de la couche d'ITO et des contacts d'argent. Avec des affinités électroniques de l'ordre de 4,2 eV pour ZnO [657] et 3,0 eV pour CuCrO<sub>2</sub> [624] et des bandes d'énergies interdites de 3,37 eV pour le ZnO [65] et de 2,8 eV à 3,3 eV pour le CuCrO<sub>2</sub> [616, 618, 624, 625], le ZnO et le CuCrO<sub>2</sub> forment un alignement de bandes de type II. Cela favorise une séparation et une collecte efficace des porteurs de charge photo-générés et donc la génération d'un photocourant.



**Figure 4.10** (a) Représentation schématique d'un photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. (b) Diagramme de bandes d'énergie correspondant.

#### 4.3.1.1 Dépôt du contact métallique

Les images MEB présentées Figure 4.11 mettent en évidence la morphologie des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> suite au dépôt du contact d'argent par évaporation thermique. On note que l'argent forme une couche d'une épaisseur d'environ 300 nm qui épouse partiellement la forme des hétérostructures cœurs-coquilles et recouvre leurs parois verticales sur une profondeur d'environ 100 nm



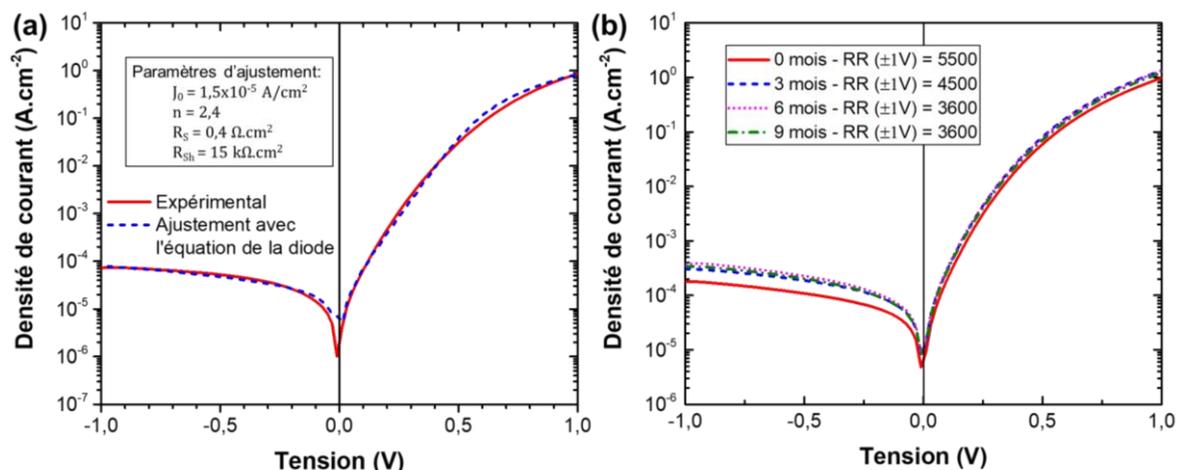
**Figure 4.11** Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe transverse d'un photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> recouvertes d'un contact d'argent et déposées sur un substrat de verre/ITO. La barre d'échelle de 500 nm est valide pour les deux images MEB.

#### 4.3.1.2 Courbes J-V mesurées sous obscurité

La caractéristique J-V sous obscurité de la diode *p-n* formée par les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> a d'abord été mesurée entre -1 V et +1 V à l'aide d'un multimètre Keithley 2400 au LMGP pour un contact d'argent d'une aire de surface de 0,2 mm<sup>2</sup>.

La courbe J-V du photo-détecteur UV mesurée sous obscurité, montrée Figure 4.12a, révèle un excellent comportement rectificateur avec une faible densité de courant, inférieure à  $7,2 \times 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>, à -1 V et d'environ 0,86 A.cm<sup>-2</sup> à +1 V correspondant à un facteur de

rectification significatif à  $\pm 1$  V de 11940. Le facteur de rectification calculé à  $\pm 1$  V pour d'autres dispositifs donnent systématiquement un résultat supérieur à 5000. À titre de comparaison, un facteur de rectification à  $\pm 1,5$  V de 70 est mesuré par Tonooka et Kikuchi pour une diode bicouche ZnO/CuCrO<sub>2</sub> [640].



**Figure 4.12** (a) Courbe J-V mesurée sous obscurité du photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. Le facteur de rectification à  $\pm 1$  V est 11 940. (b) Courbes J-V mesurées sur un autre dispositif immédiatement après sa fabrication, puis après trois, six et neuf mois de stockage dans des conditions atmosphériques. L'aire de surface du contact d'argent est de 0,2 mm<sup>2</sup> dans les deux cas.

Les performances améliorées que nous observons par rapport à la configuration en couche mince peuvent être associée aux différents avantages liés à l'utilisation de nanofils (voir Chapitre 1, section 1.2.1). On s'attend déjà à une augmentation de l'intensité de la réponse en raison du haut facteur de forme des nanofils qui permet d'augmenter la surface totale de l'interface. Dans le cas présent, en considérant que la coquille de CuCrO<sub>2</sub> recouvre les nanofils sur une longueur d'environ 500 nm et en prenant en compte la densité de nanofils et leur diamètre moyen mesuré précédemment, on estime que l'aire de surface totale de l'hétérojonction est environ cinq fois plus grande que dans le cas d'une hétérojonction de type couche mince. La nature monocristalline et la haute mobilité des électrons dans les nanofils est aussi avantageux par rapport aux couches polycristallines de ZnO. L'effet positif de l'utilisation de nanofils de ZnO sur les caractéristiques de la diode *p-n* est également rapporté pour des hétérostructures formées avec une autre phase délafofite, le CuAlO<sub>2</sub> [658].

Nous pouvons par ailleurs remarquer que pour la configuration cœur-coquille, l'interface entre le ZnO et le CuCrO<sub>2</sub> se trouve principalement sur les parois verticales de plan *m* du ZnO, tandis que pour la configuration couche mince, l'interface se trouve sur la surface de la couche composée typiquement de plans *c* du ZnO. Les surfaces de plan *c* et de plan *m* du ZnO présentent des caractéristiques différentes en ce qui concerne la polarité, la configuration de surface (reconstruction, densité de liaison pendantes) et les propriétés électriques et optiques [85]. Ces différences sont susceptibles d'affecter distinctement le mécanisme de croissance et les densités de défauts à l'interface du ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. Cela

pourrait en partie être à l'origine des performances améliorées de l'hétérojonction *p-n* dans le cas des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>.

L'ajustement de la courbe J-V mesurée sous obscurité avec l'équation de la diode incluant les résistances série et parallèle (équation (1.19)) est montrée Figure 4.12a par la courbe en pointillés bleus. La résistance parallèle de 15 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> est bien en accord avec la densité de courant relativement faible mesurée à -1 V et peut être corrélée à la bonne uniformité de la couche de CuCrO<sub>2</sub>. La petite résistance série de 0,4  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> est favorisée par la haute mobilité des électrons dans les nanofils de ZnO et par la haute conductivité électrique de la coquille de CuCrO<sub>2</sub> [616]. Le facteur d'idéalité de 2,4 est supérieur à 2, ce qui indique, qu'en plus des recombinaisons de type Shockley-Read-Hall, d'autres phénomènes ont lieu, liés par exemple à la présence de court circuits dans le dispositif, ce qui peut être révélé par la résistance parallèle relativement faible [432]. On note enfin que la diode est plutôt stable dans le temps avec un facteur de rectification à  $\pm 1$  V qui reste élevé même après neuf mois de stockage de l'échantillon en conditions atmosphériques (voir Figure 4.12b). Une diminution du facteur de rectification à  $\pm 1$  V de 5000 à 3600 est tout de même observée, principalement en raison de l'augmentation de la densité de courant à -1 V, ce qui peut être lié à la formation de courts circuit durant les nombreuses manipulations et mesures effectuées sur ce dispositif.

Toutes ces mesures soulignent ainsi la très bonne qualité de l'hétérojonction *p-n* formée par les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>.

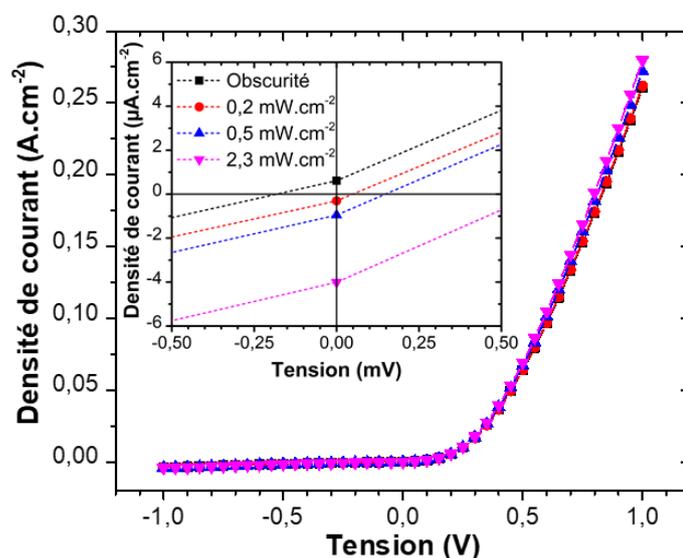
### 4.3.2 Caractérisations du photo-détecteur UV autoalimenté

Suite à ces mesures effectuées au LMGP, plusieurs échantillons composés d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> ont été envoyés à l'Université de Cambridge dans le groupe d'optoélectronique du *Cavendish Laboratory* pour évaluer les performances du photo-détecteur UV autoalimenté. Les mesures J-V et de réponse spectrale ont été effectuées par Robert L. Z. Hoye tandis que les mesures de temps de réponse ont été effectuées par Andrew J. Pearson. Pour effectuer ces caractérisations, des contacts d'argent d'une épaisseur de 300 nm sont déposés sur une surface circulaire de 4,5 mm<sup>2</sup> par évaporation thermique. Tous les dispositifs mesurés sont recouverts d'un masque muni d'une ouverture de 3 mm<sup>2</sup>.

#### 4.3.2.1 Courbes J-V mesurées sous illumination UV

Les caractéristiques J-V des photo-détecteurs UV autoalimenté ont été mesurées sous obscurité puis sous illumination UV entre -1 V et +1 V avec un multimètre Keithley 2623A. Une lampe UV (Herolab UV - 4S/L) d'une longueur d'onde de 365 nm est utilisée pour l'illumination UV. La puissance optique est contrôlée en ajustant la hauteur de la lampe UV au-dessus de l'échantillon. Pour chaque hauteur, la puissance optique est mesurée à l'aide d'une photo-diode en silicium (Thorlabs, S130C).

Des courbes J-V représentatives sont ainsi présentées Figure 4.13 entre -1 V et +1 V, et entre -0,5 mV et +0,5 mV dans l'insert correspondant. Le dispositif permet clairement de détecter des signaux UV sous tension d'opération nulle puisque des densités de photocourant de  $0,52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0,98 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $3,89 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  sont mesurées à 0 V, pour les densités de puissance optiques de  $0,2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $2,3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivement. Ces densités de photocourant prennent en compte la densité de courant mesuré sous obscurité à 0 V d'environ  $0,1 \pm 0,06 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (moyenne sur cinq dispositifs) qui n'est pas négligeable dans la cas présent (voir équation (1.20)). Ce courant d'obscurité devrait en principe être nul à tension d'opération nulle pour ce type de dispositifs. La mesure expérimentale de valeurs non-nulle pour ce type de dispositifs est discutée par Hatch *et al.* [124] et attribuée aux faibles tensions résiduelles associées au système de mesure, c'est donc un artefact.

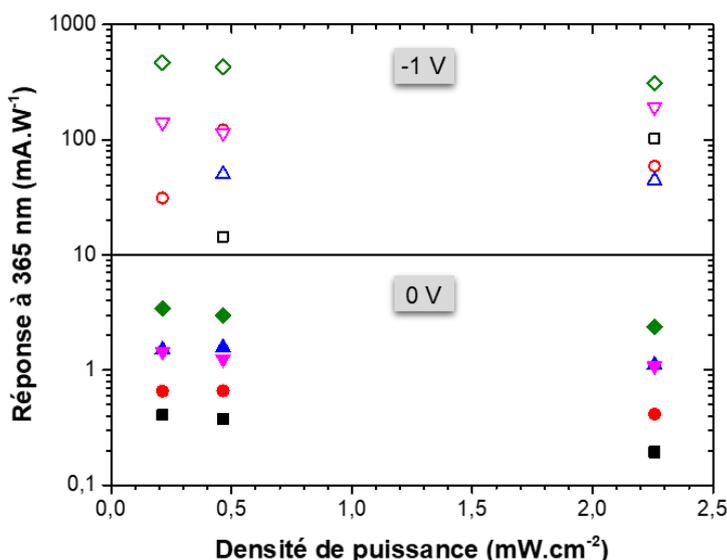


**Figure 4.13** Courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination UV (365 nm) avec une densité de puissance optique sur la surface de  $0,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,  $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , et  $2,3 \text{ mW}/\text{cm}^2$  pour un photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>. Les mesures sont effectuées entre -1 V et +1 V. L'insert montre les mesures J-V correspondantes entre -0,5 mV et 0,5 mV. Les lignes pointillées correspondent à une interpolation linéaire avec les points de mesure voisins. L'aire de surface du contact d'argent est de  $3 \text{ mm}^2$ .

#### 4.3.2.2 Réponse statique à 365 nm

La réponse spectrale est un des paramètres cruciaux permettant de qualifier la performance d'un photo-détecteur. Celle-ci est calculée par la mesure du courant photo-généré pour une certaine puissance optique donnée en utilisant la formule (1.21). Dans le cas présent, le courant photo-généré est mesuré sur cinq dispositifs avec une tension d'application de 0 V ou de -1 V pour une illumination UV de 365 nm, avec à chaque fois trois densités de puissance optique différentes. Les valeurs calculées de la réponse à 365 nm pour ces différents dispositifs sont présentées Figure 4.14.

Des variations significatives sont observées en fonction du dispositif considéré. Parmi ceux-ci, une réponse maximale de 3,43 mA.W<sup>-1</sup> est mesurée à 0 V pour une densité de puissance optique de 0,2 mW.cm<sup>-2</sup>. La réponse moyenne des cinq dispositifs mesurés à 0 V décroît de 1,5 ± 1,2 mA.W<sup>-1</sup> à 1,4 ± 1,0 mA.W<sup>-1</sup> et 1,0 ± 0,85 mA.W<sup>-1</sup> pour les densités de puissance optique de 0,2 mW.cm<sup>-2</sup>, 0,5 mW.cm<sup>-2</sup> et 2,3 mW.cm<sup>-2</sup>. Une telle dynamique a déjà été observée pour des photo-détecteurs UV à nanofils de ZnO et associée à des phénomènes de saturation survenant pour les fortes densités de puissance optique [114, 659, 660]. L'application d'une tension d'opération de -1 V permet d'augmenter la réponse moyenne d'environ deux ordres de grandeur avec un maximum de 468 mA.W<sup>-1</sup> mesuré pour une densité de puissance de 0,2 mW.cm<sup>-2</sup>.



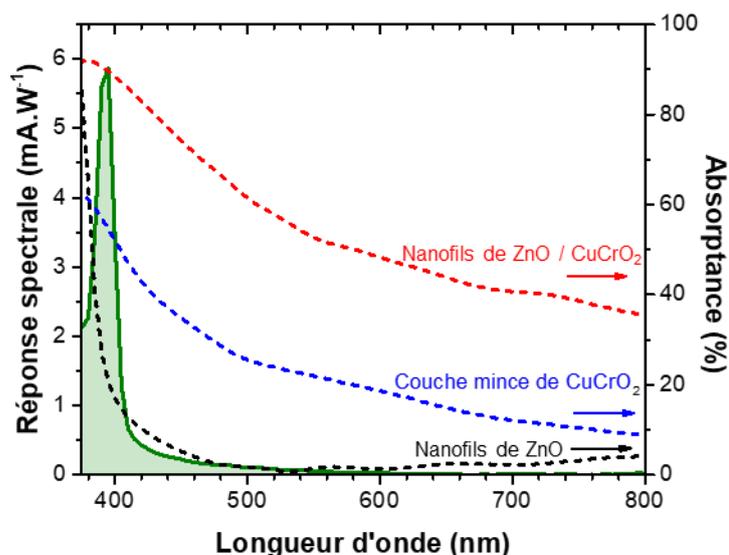
**Figure 4.14** Réponse du photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> pour une illumination UV (365 nm) d'une densité de puissance optique de 0,2 mW/cm<sup>2</sup>, 0,5 mW/cm<sup>2</sup>, et 2,3 mW/cm<sup>2</sup> à tension d'opération de 0 V ou de -1 V. Les mesures sont effectuées sur cinq dispositifs, représentés par des couleurs différentes.

La détectivité spécifique est également un paramètre important pour les photo-détecteurs, qui caractérise leur capacité à distinguer les faibles signaux du bruit (voir Chapitre 1, section 1.3.2.1). La formule (1.24) typiquement utilisée pour calculer la détectivité n'a pas dans le cas présent de sens physique à 0 V, puisque la densité de courant d'obscurité est en principe nulle [124]. Cette formule peut toutefois être utilisée pour calculer la détectivité à -1 V, qui est ainsi estimée entre 0,7 x 10<sup>9</sup> et 8,5 x 10<sup>9</sup> cm.Hz<sup>1/2</sup>.W<sup>-1</sup> suivant le dispositif et la densité de puissance optique incidente considérée.

## 4.3.2.3 Réponse spectrale dans le domaine 375 nm – 800 nm

Après avoir mesuré la réponse spectrale du photo-détecteur UV autoalimenté de façon statique pour une illumination UV de 365 nm, celle-ci est déterminée sur la gamme de longueurs d'onde entre 375 nm et 800 nm sous tension d'opération nulle en utilisant une lampe halogène en tungstène de 250 W et d'un monochromateur Oriel Cornerstone I30.

La réponse spectrale ainsi mesurée, superposée aux mesures d'absorptance optique présentées Figure 4.15, met en évidence un pic dominant à 395 nm correspondant à une réponse maximale de  $5,87 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ . La position de ce pic est en accord avec l'absorptance optique élevée mesurée en dessous de 400 nm et confirme ainsi la capacité du photo-détecteur à détecter des signaux UV sans apport d'énergie externe. La réponse spectrale décroît de façon abrupte pour les longueurs d'ondes supérieures à 395 nm pour atteindre 10 % de sa valeur maximale à 413 nm, puis décroît plus graduellement pour atteindre  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  et  $0,01 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  à 500 nm et 650 nm, respectivement. Le facteur de rectification correspondant entre la réponse mesurée à 395 nm et à 550 nm de 106 montre la bonne sélectivité UV-Vis de ce dispositif.



**Figure 4.15** Réponse spectrale et mesure d'absorptance optique du photo-détecteur autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> entre 375 nm et 800 nm. Des mesures d'absorptance effectuées sur une couche mince de CuCrO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de verre et sur un réseau de nanofils de ZnO déposés sur un substrat de verre/ITO sont également montrées. L'aire de surface du contact d'argent est de 3 mm<sup>2</sup>.

Le pic de réponse observé à 395 nm se trouve typiquement entre la bande d'énergie interdite du ZnO de 3,37 eV (368 nm) et de celle du CuCrO<sub>2</sub> typiquement entre 2,8 eV et 3,3 eV (*i.e.* entre 376 nm et 443 nm). L'estimation des bandes d'énergies interdites par la méthode de Tauc (Figure 4.9b) donne une valeur d'environ 3,3 eV (376 nm) pour les deux semiconducteurs. En considérant l'absorptance élevée à la fois des nanofils de ZnO et du CuCrO<sub>2</sub> dans la gamme 375–440 nm, ceci suggère que la photo-génération de porteurs de

charge s'effectue au sein des deux semiconducteurs qui sont tous deux alors susceptibles de participer de façon significative à la réponse spectrale.

La diminution abrupte de la réponse spectrale après 395 nm est associée à la chute de l'absorptance optique des nanofils de ZnO observée entre 375 nm et 500 nm, ce qui peut expliquer une diminution drastique des porteurs de charge photo-générés. La réponse spectrale résiduelle observée entre 440 nm et 500 nm, correspondant à des énergies légèrement inférieures à la bande d'énergie interdite du CuCrO<sub>2</sub>, peut être associée à l'absorptance significative du CuCrO<sub>2</sub> observée dans cette gamme.

On note à ce titre que la diminution de l'absorptance optique de la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> se fait de façon beaucoup plus lente que la diminution de la réponse spectrale entre 400 nm et 800 nm. Ainsi, malgré l'absorptance significative de la couche de CuCrO<sub>2</sub> dans cette gamme, la réponse spectrale reste faible, ce qui semble indiquer que la contribution de la coquille de CuCrO<sub>2</sub> à la réponse spectrale est relativement inefficace entre 400 nm et 800 nm. Cette observation peut être liée d'une part à i) l'absorptance optique due aux résidus organiques et à la diffusion aux joints de grains au sein de la coquille de CuCrO<sub>2</sub> ; et également à d'autres phénomènes possibles tels que ii) la présence d'une barrière de potentiel à l'interface de CuCrO<sub>2</sub>/ZnO empêchant l'injection efficace des électrons vers le ZnO ; ou bien iii) à l'anisotropie des propriétés électroniques de CuCrO<sub>2</sub>, avec une résistivité électrique et une constante diélectrique plus faible dans la direction *c* que dans le plan *a-b* [631], qui pourrait affecter la recombinaison des paires électrons-trous formées dans la coquille de CuCrO<sub>2</sub> ; ou encore iv) à une génération majoritaire des porteurs de charge au sein de la coquille de CuCrO<sub>2</sub> dans une zone trop éloignée du contact d'argent, ce qui empêcherait la collecte efficace des trous.

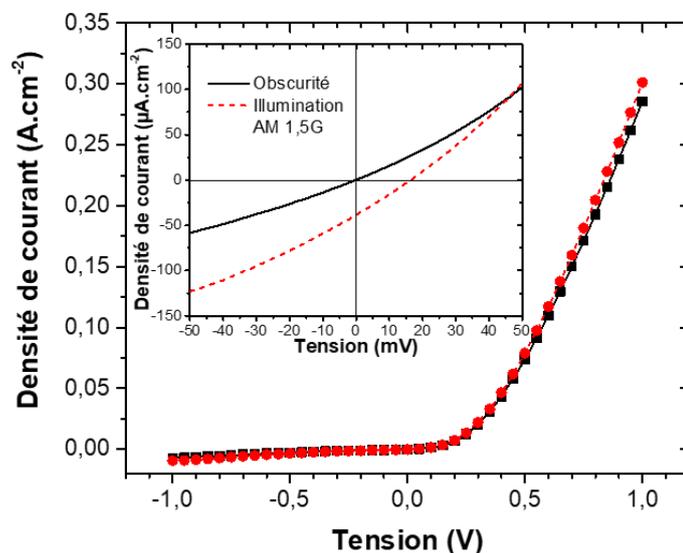
Pour finir, la forte réduction de l'intensité de la réponse spectrale observée en dessous de 395 nm pourrait être associée à l'absorption optique de la part du substrat verre/ITO, ou bien à une séparation inefficace des porteurs de charge générés trop loin de l'interface ZnO/CuCrO<sub>2</sub>.

#### 4.3.2.4 Courbes J-V mesurées sous illumination AM 1,5G

Les performances photovoltaïques du dispositif ont été évaluées à l'aide d'un simulateur solaire ABET Technologies Sun 2000, dont la puissance est calibrée à 100 mW.cm<sup>-2</sup> (AM 1,5G) grâce à une photodiode en silicium de référence (Fraunhofer ISE).

La courbe J-V du dispositif mesuré sous obscurité puis sous illumination AM 1,5G présentée Figure 4.16 met en évidence un effet photovoltaïque non négligeable avec une  $V_{oc}$  de 16 mV et une  $J_{sc}$  de 35,5  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le photo-détecteur UV autoalimenté pourrait ainsi être utilisé pour générer une faible puissance électrique d'environ 165 nW.cm<sup>-2</sup>, et intégrer par exemple, en plus de sa fonction de détecteur UV, les unités de récupération d'énergie servant à alimenter des systèmes multifonctionnels nanométriques autoalimentés [57]. La  $V_{oc}$  mesurée reste toutefois assez faible par comparaison avec d'autres hétérostructures intégrant des phases délafoosite telles que les hétérostructures à nanofils de ZnO/CuAlO<sub>2</sub> dont la  $V_{oc}$

est de 250 mV [661]. La différence peut s'expliquer dans ce cas par la plus haute mobilité des électrons dans  $\text{CuAlO}_2$  par rapport à  $\text{CuCrO}_2$ , ce qui offre notamment la possibilité de remplir complètement le réseau de nanofils et permet ainsi d'améliorer la prise de contact par planarisation.

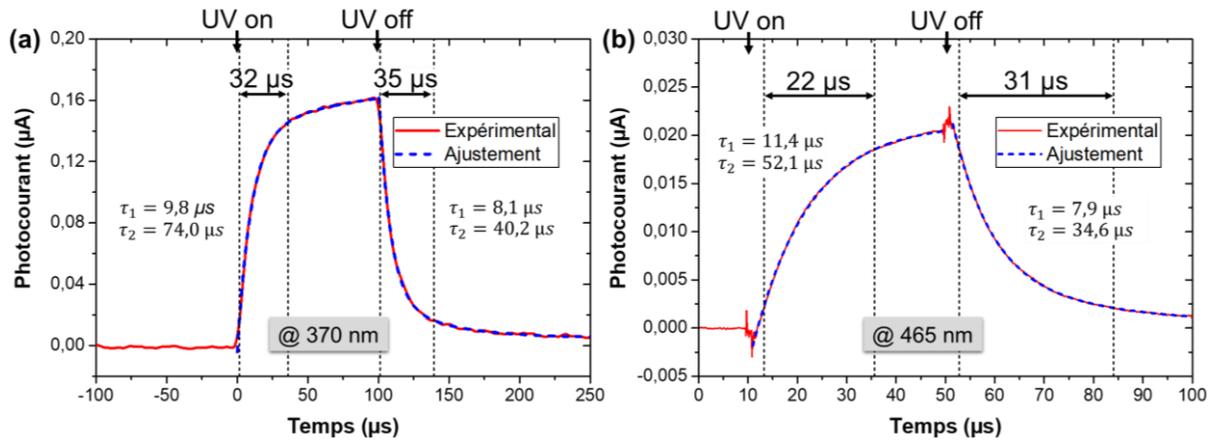


**Figure 4.16** Courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G pour un photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de  $\text{ZnO/CuCrO}_2$ . Les mesures sont effectuées entre -1 V et +1 V. L'insert montre les mesures J-V correspondantes entre -50 mV et 50 mV. L'aire de surface du contact d'argent est de 3 mm<sup>2</sup>.

#### 4.3.2.5 Temps de réponse

Enfin, des mesures de courant photo-généré résolues en temps ont été effectuées à l'aide d'une LED d'une longueur d'onde de 370 nm (LED370E, Thor Labs) avec une puissance optique de 2,5 mW, ou d'une longueur d'onde de 465 nm (LED465E, Thor Labs) avec une puissance optique de 20 mW, connectées à un générateur de fonction d'onde Agilent 33500B. Les mesures ont été effectuées en connectant le dispositif à un oscilloscope Tektronix DPO 3032. Un programme LabView VI a été utilisé pour le contrôle des instruments et l'acquisition des données. Ces mesures ont été effectuées sous tension d'opération nulle afin d'évaluer les vitesses de réponse en montée et en descente du photo-détecteur UV autoalimenté.

Une dynamique de réponse à l'échelle de la dizaine de microsecondes est mise en évidence à la fois pour une illumination à 370 nm et à 465 nm par les mesures du courant photo-généré résolues en temps, présentées Figure 4.17a et b, respectivement. Les temps de réponse en montée et en descente, caractérisés par la variation du courant photo-généré entre 10 % et 90 % de sa valeur maximale, sont estimés respectivement à 32 µs et 35 µs pour l'illumination à 370 nm, et respectivement à 22 µs et 31 µs pour l'illumination à 465 nm.



**Figure 4.17** Mesures du courant photo-généré résolues en temps pour une illumination UV de (a) 370 nm et (b) 465 nm pour une tension d'opération de 0 V. Les lignes pointillées noires correspondent au temps pour lequel le photocourant atteint 10 % ou 90 % de sa valeur maximale. Les paramètres  $\tau_1$  and  $\tau_2$  correspondent aux composantes rapides et lentes, respectivement, d'un modèle d'ajustement bi-exponentiel représenté par les courbes en pointillés bleu.

La cinétique de montée et de descente du courant photo-généré est en outre quantifiée en ajustant les courbes à l'aide d'un modèle bi-exponentiel, avec l'équation (4.6) pour la montée et l'équation (4.7) pour la descente.

$$I(t) = I_0 - (A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}) \quad (4.6)$$

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.7)$$

avec  $I(t)$  le courant photo-généré [A],  $\tau_1$  et  $\tau_2$  les composantes temporelles rapides et lentes [s],  $I_0$  la composante statique du courant [A],  $A_1$  et  $A_2$  les amplitudes correspondant aux exponentielles des composantes rapides et lentes, respectivement [141].

Les composantes temporelles rapides et lentes sont estimées respectivement à 9,8 µs et 74,0 µs pour la montée et respectivement à 8,1 µs et 40,2 µs pour la descente dans le cas d'une illumination à 370 nm. Il est intéressant de noter que ces valeurs sont très proches pour une illumination à 465 nm, avec des composantes temporelles rapide et lente respectives de 11,4 µs et 52,1 µs pour la montée et de 7,9 µs et 34,6 µs pour la descente. Les paramètres extraits de l'ajustement bi-exponentiel des courbes de courant photo-généré sont regroupés dans le Tableau 4.1. Compte tenu des bandes d'énergies interdites du ZnO et du CuCrO<sub>2</sub> et des courbes d'absorptance mesurées sur les nanofils de ZnO et la couche mince de CuCrO<sub>2</sub> (Figure 4.15), nous pouvons supposer que les photons ayant une longueur d'onde de 365 nm (~3,40 eV) sont principalement absorbés par les nanofils de ZnO, tandis que les photons ayant une longueur d'onde de 465 nm (~2,67 eV) excitent principalement la coquille de CuCrO<sub>2</sub>. Les temps de réponse équivalents mesurés à 365 nm et 465 nm révèlent donc une certaine symétrie de la dynamique de séparation et de collecte des charges de chaque côté de l'hétérojonction *p-n*, et confirment également que les deux semiconducteurs contribuent à la réponse spectrale.

Les phénomènes physiques à l'origine des deux composantes rapides et lentes observées ne sont pas précisément déterminés dans le cas présent. Dans ce type de dispositifs, la composante rapide est typiquement liée aux porteurs de charge photo-générés dans la zone

de déplétion de la jonction  $p-n$ , qui sont séparés et collectés rapidement, tandis que la composante lente peut être associée aux porteurs de charge photo-générés loin de la jonction  $p-n$ , ce qui implique des temps de diffusion significatifs avant leur séparation à la jonction  $p-n$  et leur collecte [662, 663]. D'autres paramètres tels que les phénomènes de piégeage et dépiégeage des charges au sein du photo-détecteur sont susceptibles de limiter le temps de réponse.

Longueur d'onde [nm]	Montée/descente	$I_0$ [ $\mu\text{A}$ ]	$A_1$	$A_2$	$\tau_1$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\tau_2$ [ $\mu\text{s}$ ]
370	Montée	0,005	0,136	0,028	9,8	74,0
	Descente	0,170	0,140	0,034	8,1	40,2
465	Montée	0,021	0,025	0,0002	11,4	52,1
	Descente	0	0,0120	0,005	7,9	34,6

**Tableau 4.1** Paramètres extraits de l'ajustement bi-exponentiel des courbes de courant photo-généré résolues en temps.

### 4.3.3 Comparaison des performances

Les performances du photo-détecteur UV intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> sont résumées dans le Tableau 4.2 suivant :

Longueur d'onde de détection [nm]	Réponse spectrale à 0 V [ $\text{mA.W}^{-1}$ ]	Temps de réponse (montée/descente) @ 370 nm	Temps de réponse (montée/descente) @ 465 nm	Sélectivité (UV-Vis)	Délectivité à -1 V [ $\text{cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$ ]
395	5,87	32 $\mu\text{s}$ / 35 $\mu\text{s}$	22 $\mu\text{s}$ / 31 $\mu\text{s}$	106	(0,7-8,5) $\times 10^9$

**Tableau 4.2** Performances du photo-détecteur UV autoalimenté intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub>.

Ces dernières se révèlent proches de ce qui est rapporté dans la littérature pour les dispositifs similaires intégrant des nanofils de ZnO (voir Tableau 1.2), en ce qui concerne la longueur d'onde de détection, la réponse spectrale, la sélectivité UV-Vis et le temps de réponse. Le photo-détecteur UV intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> apparaît notamment être un bon compromis entre une intensité de la réponse spectrale élevée et des temps de réponse courts. Le temps de réponse en montée et descente (resp. 32  $\mu\text{s}$  et 35  $\mu\text{s}$ ) apparaît significativement plus court que pour les dispositifs intégrant d'autres oxydes tels que Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (resp. 100  $\mu\text{s}$  et 900  $\mu\text{s}$ ) [664] et Cu<sub>2</sub>O (plusieurs dizaine de millisecondes) [467, 468, 478], ainsi que pour ceux intégrant des semiconducteurs organiques tels que spiro-MeOTAD (resp. 200  $\mu\text{s}$  et 950  $\mu\text{s}$ ) [472] et P3HT (resp. 90 ms et 98 ms) [473]. La réponse spectrale de 5,87  $\text{mA.W}^{-1}$  est typiquement supérieure aux dispositifs intégrant NiO (<0,493  $\text{mA.W}^{-1}$ ) [141, 476, 477] ou P3HT (0,84  $\text{mA.W}^{-1}$ ) [473], mais reste toutefois plus faible que les dispositifs intégrant CuSCN (>7,5  $\text{mA.W}^{-1}$ ) [124, 466], spiro-

MeOTAD (17 mA.W<sup>-1</sup>) [472], MAPbI<sub>3</sub> Perovskite (26,7 mA.W<sup>-1</sup>) [469] et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,7 mA.W<sup>-1</sup>) [664].

En considérant en outre la bonne stabilité, la bonne détectivité à -1 V et la sélectivité UV-Vis de 10<sup>6</sup>, typiquement du même ordre de grandeur que la sélectivité des différents photo-détecteurs UV autoalimentés rapportés dans la littérature [124, 466], ce dispositif apparait ainsi globalement prometteur pour la satisfaction des « 5S », nécessaire au bon fonctionnement d'un photo-détecteur (voir Chapitre 1, section 1.3.2.1). On note pour conclure que l'application d'une tension relativement faible de -1 V permet au photo-détecteur UV intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> d'atteindre une réponse de 468 mA.W<sup>-1</sup> à 365 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que la réponse des photo-détecteurs UV commerciaux standards, intégrant typiquement des matériaux tels que GaP, SiC, GaN, AlGaN ou le diamant [445].

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des hétérostructures cœurs-coquilles originales à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> ont été élaborées par voie chimique pour être ensuite intégrées dans des photo-détecteurs UV autoalimentés.

La coquille de CuCrO<sub>2</sub> est formée par AA-CVD sur les nanofils de ZnO avec une bonne conformité et révèle, par les cartographies ASTAR, une morphologie colonnaire au niveau du dessus des nanofils tandis que des grains plus petits sans forme bien définie sont formés sur les parois verticales des nanofils. Les mesures de DRX en incidence rasante, de spectroscopie Raman, et de diffraction des électrons confirment la phase wurtzite des nanofils de ZnO et la phase délafossite du CuCrO<sub>2</sub>.

L'hétérojonction *p-n* formée par les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> se caractérise par un excellent comportement rectificateur avec un facteur de rectification entre +1 V et -1 V approchant  $1,2 \times 10^4$ , ce qui est bien plus élevé que les dispositifs similaires constitués d'hétérostructures bicouches rapportés dans la littérature. Une absorptance optique élevée, supérieure à 85 %, dans le domaine UV est mesurée. La mesure de la réponse spectrale du photo-détecteur UV autoalimenté révèle un maximum de 5,87 mA.W<sup>-1</sup> à 395 nm pour une tension d'opération nulle, ce qui permet une bonne sélectivité avec un rapport UV-Vis calculé entre 395 nm et 550 nm de 106. En outre, la réponse maximale de 3,43 mA.W<sup>-1</sup> est mesurée à 365 nm pour une faible densité de puissance optique de 0,2 mW.cm<sup>2</sup> et une tension d'opération nulle, ce qui confirme bien la capacité du dispositif à détecter des signaux UV de façon autoalimentée. Un effet photovoltaïque est également observé sous illumination AM 1,5G. Le fort potentiel applicatif de ce dispositif est en particulier souligné par les temps de réponse courts, avec des temps de montée et de descente de 32 μs et 35 μs, respectivement, pour une illumination de 365 nm, en considérant les variations du courant photo-généré entre 10 % et 90 % de sa valeur maximale.

Ces résultats prometteurs illustrent l'intérêt des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofil de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> pour la photo-détection UV autoalimentée. L'emploi de techniques de dépôt par voie chimique, à température modérée et à coût réduit pour la fabrication des différentes couches soulignent d'autant plus le fort potentiel applicatif de ce type d'hétérostructures, uniquement composées d'oxydes semiconducteurs relativement abondants.







## Chapitre 5

# Hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour le photovoltaïque

### Sommaire

---

5.1 Le SnS pour le photovoltaïque .....	217
5.1.1 Propriétés structurales et électro-optiques .....	217
5.1.2 Cellules solaires à base de SnS.....	220
5.1.3 Synthèse par SILAR .....	221
5.2 Fabrication et caractérisations d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> /SnS.....	226
5.2.1 Dépôt de la coquille de TiO <sub>2</sub> .....	226
5.2.2 Synthèse du SnS par SILAR .....	232
5.2.3 Nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> par croissance spontanée.....	233
5.2.4 Nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> par croissance localisée.....	243
5.3 Cellules solaires à nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> /SnS.....	247
5.3.1 Structure de la cellule solaire .....	247
5.3.2 Dépôt du P3HT .....	248
5.3.3 Caractérisation des cellules solaires à nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> /SnS .....	251
5.4 Conclusion.....	256

Dans ce cinquième et dernier chapitre, les hétérostructures cœurs-coquilles sont formées par le dépôt d'un semiconducteur de type *p*, le SnS, sur des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur des substrats de verre/ITO. L'objectif final est d'intégrer ces hétérostructures cœurs-coquilles au sein de cellules solaires à absorbeur extrêmement mince (voir Chapitre 1, section 1.3.3). Le SnS est choisi comme coquille absorbante en raison de ses propriétés électroniques et optiques appropriées. Ces propriétés, ainsi que les cellules solaires intégrant le SnS rapportées dans la littérature seront présentées succinctement dans la première partie. Le SnS est élaboré par voie chimique en solution avec le procédé SILAR, qui bénéficie de multiples avantages du point de vue du coût et de la mise en oeuvre. Cette approche nécessite toutefois de protéger les nanofils de ZnO des solutions acides par une fine coquille de TiO<sub>2</sub> (<10 nm d'épaisseur) qui est déposée par ALD. Le dépôt de la coquille de SnS par le procédé SILAR est ensuite optimisée sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenues par croissance spontanée, puis est appliqué sur des hétérostructures similaires obtenues dans le cadre de la croissance localisée. Les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS ainsi formées sont caractérisées par différentes techniques incluant la DRX, la spectroscopie de diffusion Raman, l'imagerie MEB, TEM, HRTEM, des cartographies EDS-STEM et la spectroscopie UV-Vis. La dernière partie présente pour finir les caractéristiques photovoltaïques des premières cellules solaires à absorbeur extrêmement mince intégrant les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS, dans les cas spontané ou localisé. Ces dernières sont, pour ce faire, recouvertes d'un matériau organique transporteur de trous, le P3HT.

## 5.1 Le SnS pour le photovoltaïque

Les efforts actuels dédiés à la recherche de nouveaux matériaux pour la production de cellules solaires à large échelle et à bas coût se sont notamment portés sur les chalcogénures tels que  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , SnS, CuS, et  $\text{FeS}_2$  (voir Chapitre 1, section 1.3.3). En raison de sa bande d'énergie interdite relativement faible, comprise entre 1,1 eV et 1,8 eV, de son fort coefficient d'absorption dans le domaine visible, supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , et de sa conductivité électrique de type *p*, le SnS apparaît comme un candidat approprié pour jouer le rôle de couche absorbante au sein des nouvelles générations de cellules solaires de type couches minces ou nanostructurées [665]. C'est en outre un matériau composé d'éléments relativement abondants et non toxiques [43], pouvant être synthétisé par des méthodes d'élaboration bas coût et à faible température, typiquement par dépôt chimique en phase vapeur ou en solution [665, 666]. Le SnS est ainsi considéré comme une bonne alternative aux technologies actuelles utilisant d'autres matériaux absorbants comportant des éléments rares ou critiques tels que CdTe ou CIGS.

Nous présentons, dans cette section, les propriétés structurales et électro-optiques du SnS, suivies d'une brève description des cellules solaires rapportés dans la littérature combinant le SnS au ZnO. Nous nous intéresserons principalement à la phase cubique  $\pi$ -SnS, qui sera synthétisée par le procédé SILAR (dépôt de couches successives par adsorption et réaction) à la section suivante.

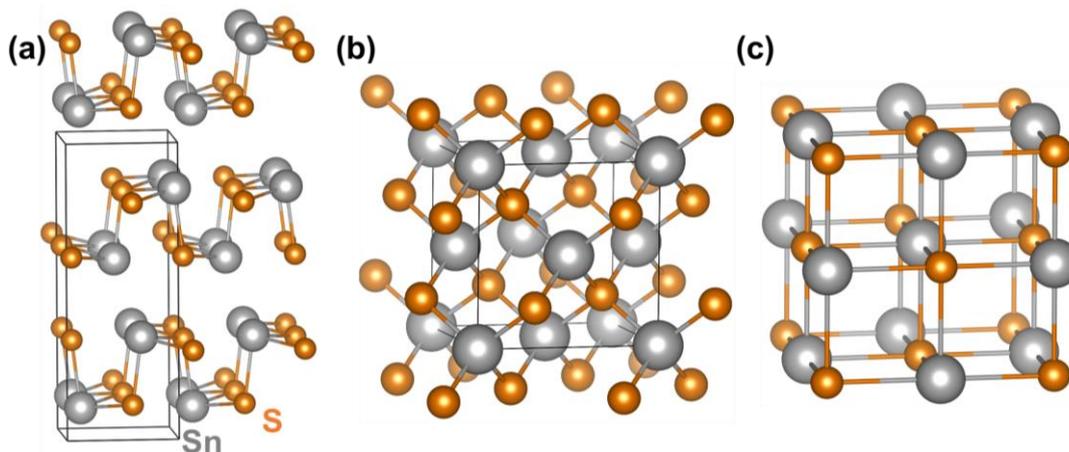
### 5.1.1 Propriétés structurales et électro-optiques

#### 5.1.1.1 La phase orthorhombique

Le SnS existe à l'état naturel sous la forme du minéral herzenbergite avec une structure cristalline de type orthorhombique (notée  $\alpha$ -SnS). Cette phase, de groupe d'espace *Pnma*, représentée schématiquement Figure 5.1a, est régulièrement rapportée dans la littérature et correspond à la phase de SnS la plus favorable thermodynamiquement [667, 668]. Les paramètres de maille associés sont, d'après la fiche ICDD N°39-0354,  $a=4,329 \text{ \AA}$ ,  $b=11,192 \text{ \AA}$ , et  $c=3,984 \text{ \AA}$ .

La phase  $\alpha$ -SnS présente une conductivité électrique intrinsèque de type *p* en raison de la faible énergie de formation des lacunes d'étain, permettant des concentrations de porteurs de charge de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [669]. Cette phase bénéficie également d'une bonne mobilité des trous typiquement comprise entre  $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $90 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [665]. De nombreuses études théoriques et expérimentales mettent en évidence une bande d'énergie interdite indirecte d'environ 1 eV à 1,1 eV, ainsi qu'une bande d'énergie interdite directe d'environ 1,3 eV à 1,4 eV [670–675]. Des calculs théoriques associés à des mesures expérimentales effectuées par Vidal *et al.* suggèrent une bande d'énergie interdite indirecte de 1,07 eV avec un seuil d'absorption effectif à 1,47 eV [671]. L'absorption dans  $\alpha$ -SnS apparaît ainsi dominée par des transitions directes comprises entre 1,3 eV et 1,5 eV [667, 671, 672]. Cela coïncide bien avec la bande d'énergie interdite optimale de 1,4 eV permettant de

maximiser le rendement de conversion photovoltaïque [667]. Le coefficient d'absorption reste par conséquent élevé dans le domaine visible, entre  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [671, 676]. Grâce à ces propriétés avantageuses, la phase  $\alpha$ -SnS est largement considérée pour la fabrication de cellules solaires [665, 669]. La formation de la phase  $\alpha$ -SnS est typiquement observée par pulvérisation cathodique [674, 677], évaporation thermique, MBE [678], PVD [673], ALD [679, 680], CVD [681], pyrolyse d'aérosol [682, 683], dépôt électrochimique [672], dépôt en bain chimique [684–688], et par SILAR [687, 689].



**Figure 5.1** Représentation schématique des structures (a) orthorhombique, (b) blende de zinc et (c) rocksalt du SnS. Les sphères grises et orange représentent les atomes d'étain et de soufre, respectivement.

### 5.1.1.2 Les phases cubiques

#### Les phases blende de zinc et rocksalt

Parmi les différents polytypes du SnS, les phases blende de zinc, de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , et rocksalt, de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , présentent également un intérêt pour le photovoltaïque [667]. Les structures correspondantes sont présentées respectivement Figure 5.1b et Figure 5.1c. La phase rocksalt du SnS a été identifiée pour la première fois par Mariano et Chopra par évaporation thermique de SnS sur un cristal de NaCl de structure rocksalt [690], tandis que la phase blende de zinc a été identifiée initialement par Greyson *et al.* sur des nano- et micro-cristaux de SnS formés par dépôt en bain chimique [691]. Par la suite, ces phases cubiques du SnS ont été rapportées expérimentalement à de nombreuses reprises par des techniques d'élaboration diverses incluant le dépôt en bain chimique [686, 692] et le procédé SILAR [693, 694]. L'attribution précise de la phase rocksalt ou blende de zinc reste toutefois difficile, puisque ces dernières forment chacune une phase cubique à face centrée avec un paramètre de maille similaire, typiquement compris entre 5,79 Å et 6,00 Å [690–692]. Ces deux phases ne peuvent par conséquent pas être distingués par DRX ou par spectroscopie de diffusion Raman [695].

Des calculs DFT effectués entre 2009 et 2012 par Ichimura [696], puis par Burton et Walsh [667], suggérant fortement que la phase blende de zinc n'est pas

thermodynamiquement stable, ont ensuite incité à restreindre la phase cubique du SnS observée expérimentalement à la structure rocksalt [676]. Il a toutefois été montré plus récemment, par des calculs DFT effectués par Skelton *et al.*, que la phase rocksalt est également instable dans des conditions normales, mais pourrait être stabilisée dans certaines conditions de pressions ou de contrainte épitaxiale [668]. Il faut également noter que les phases blende de zinc ou rocksalt de SnS ne permettent pas d'expliquer la présence de certains pics de diffractions observés sur les clichés de DRX collectés expérimentalement sur des couches minces ou des nano-cristaux de SnS [676, 691, 692].

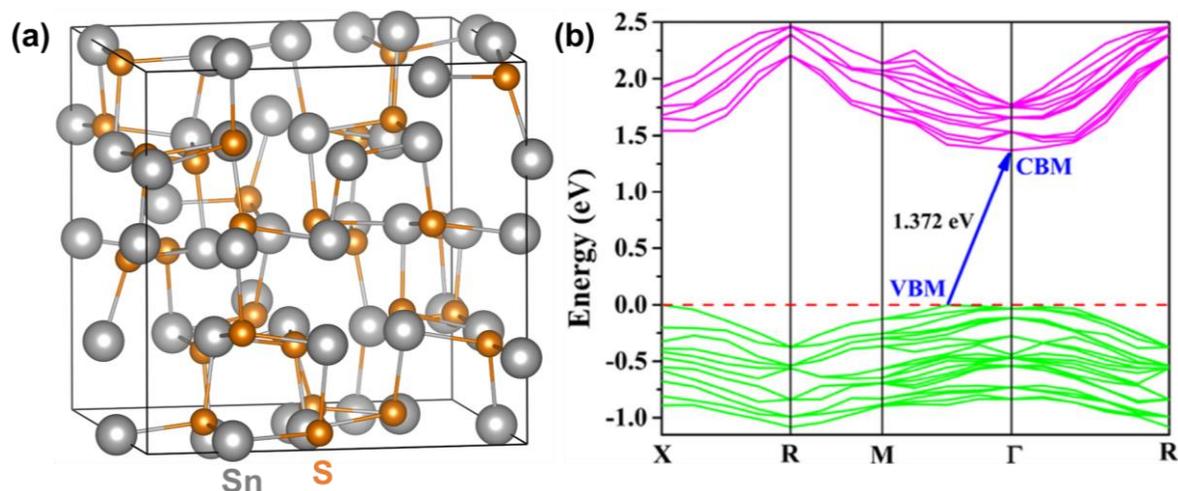
### La phase $\pi$ -SnS

Ces considérations théoriques et expérimentales ont finalement conduit Rabkin *et al.* par des mesures de diffraction des électrons [697], puis Abutbul *et al.* par des mesures de DRX [698], en 2015 et 2016, respectivement, à proposer une nouvelle structure cubique du SnS. Cette structure, présentée Figure 5.2a et notée  $\pi$ -SnS, est formée de 64 atomes disposés selon une maille cubique de paramètre de maille  $a=11,7$  Å, soit environ le double du paramètre de maille des structures rocksalt ou blende de zinc de SnS [697]. Les positions atomiques et la symétrie de cette phase, de groupe d'espace  $P2_13$ , sont identifiées dans les références [697, 698]. Des calculs DFT effectués par Abutbul *et al.* [699], puis par Skelton *et al.* [668], révèlent que la phase  $\pi$ -SnS est thermodynamiquement stable, avec une énergie de formation légèrement plus élevée que la phase  $\alpha$ -SnS. Des recuits thermiques effectués jusqu'à 350-400°C sous azote sur des couches minces de SnS ont permis de confirmer expérimentalement la stabilité de la phase  $\pi$ -SnS [692, 698]. Cette structure permet également d'attribuer sans équivoque la totalité des pics de diffraction observés expérimentalement sur les couches minces de SnS de phase cubique [676, 698]. La phase  $\pi$ -SnS a ainsi été obtenue par diverses techniques d'élaboration, telles que l'évaporation thermique [700], l'ALD [679, 680], la AA-CVD [701], la pyrolyse d'aérosol [702], le dépôt en bain chimique [688, 703-705] et le procédé SILAR [693].

La phase  $\pi$ -SnS fait partie d'une nouvelle classe de chalcogénures ayant fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années [706]. Outre la phase  $\pi$ -SnS, de nouvelles études ont permis également de synthétiser la phase  $\pi$ -SnSe [707], et prédisent théoriquement l'existence des phases  $\pi$ -GeS et  $\pi$ -GeSe [706]. En plus de l'aspect scientifique, ces phases présentent un intérêt applicatif pour les cellules solaires et les photo-détecteurs [706].

La phase  $\pi$ -SnS constitue un semiconducteur de type  $p$  avec une conductivité électrique limitée de l'ordre de  $6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [676]. La structure de bandes théorique de  $\pi$ -SnS, présentée Figure 5.2b, révèle une bande d'énergie interdite indirecte de l'ordre de 1,34 eV d'après Segev *et al.* [708] et de 1,37 eV d'après Rehman *et al.* [709]. Des calculs DFT effectués selon une autre approche par Skelton *et al.* mettent en évidence une bande d'énergie interdite directe de 1,74 eV [710]. La bande d'énergie indirecte reste toutefois à privilégier selon Abutbul *et al.* [706]. D'un point de vue expérimental, des mesures de spectroscopie UV-Vis ont révélées une bande d'énergie interdite indirecte de 1,53 eV [699] et directe comprise entre 1,64 eV et 1,75 eV [676, 679, 695, 705]. On note que ces mesures sont en accord avec les valeurs obtenues théoriquement à la fois pour les cas direct et indirect.

Quoiqu'il en soit, la phase  $\pi$ -SnS bénéficie d'un coefficient d'absorption élevé dans le domaine visible, supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [705], ce qui souligne son potentiel applicatif pour la fabrication de cellules solaires [676, 710].



**Figure 5.2** (a) Représentation schématique de la structure de la phase  $\pi$ -SnS. (b) Diagramme de bandes théorique de la phase  $\pi$ -SnS calculé par DFT. La ligne horizontale en pointillée représente le niveau de Fermi. D'après Rehman *et al.* [709].

### 5.1.2 Cellules solaires à base de SnS

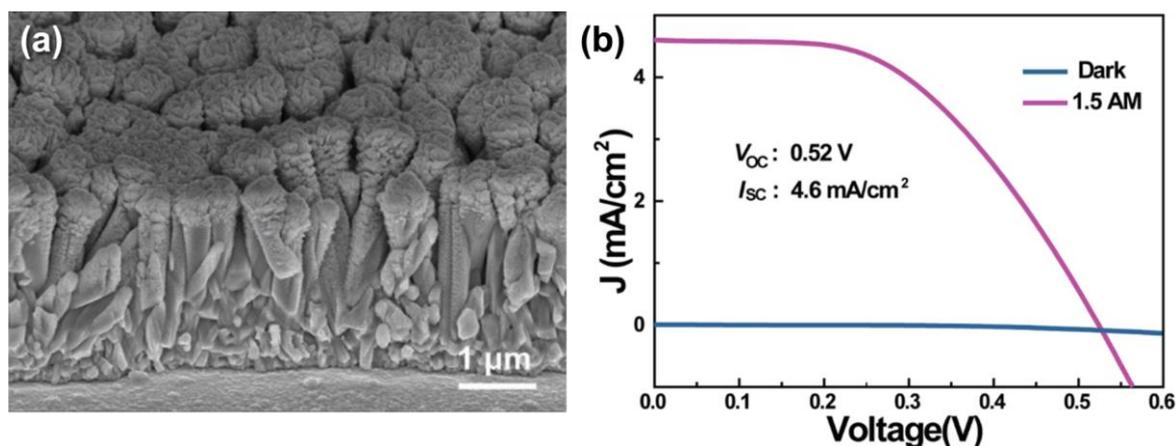
Le SnS dans sa phase  $\alpha$  a été intégré comme couche absorbante au sein de cellules solaires de type couches mince à de multiples reprises [665]. Un rendement de conversion limité à 2 % à d'abord été rapporté par Sinsermsuksakul *et al.* pour une cellule de type glass/Mo/ $\alpha$ -SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO [681]. L'optimisation complète des différentes interfaces et des propriétés électriques de la couche de SnS a par la suite permis de doubler les performances et d'atteindre un rendement de conversion maximal de 4,36 % en 2014 [669]. Une couche de SnS de 400 nm déposée par ALD est utilisée dans ce cas. Les cellules solaires intégrant la phase  $\alpha$ -SnS sont notamment limitées par la  $V_{oc}$  typiquement inférieure à 400 mV [676]. Cela a en partie été attribué aux propriétés physiques anisotropes de la phase  $\alpha$ -SnS liées à sa structure en couches par couches (Figure 5.1a) [710, 711].

La découverte récente de la phase cubique  $\pi$ -SnS offre de nouvelles perspectives pour une utilisation alternative du SnS au sein de cellules solaires [695, 710]. La bande d'énergie interdite plus élevée de la phase  $\pi$ -SnS pourrait permettre d'augmenter la  $V_{oc}$ , et la structure cubique présente par ailleurs un intérêt technologique par sa compatibilité avec d'autres substrats de structure cubique, tels que Si et GaAs [676, 706]. Les études sur les cellules solaires de type couches minces intégrant la phase  $\pi$ -SnS restent toutefois encore limitées à ce jour et concernent des hétérostructures SnS/SnSe et SnS/CdS [695, 712, 713]. Un rendement de conversion maximal de 1,28 % avec une  $V_{oc}$  de 470 mV est rapporté par Garcia-Angelmo *et al.* pour la structure acier/ $\pi$ -SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al [695].

La formation d'hétérojonctions combinant directement la phase  $\pi$ -SnS et le ZnO n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée dans la littérature. En revanche, des

hétérostructures de type bicouches formées par une hétérojonction  $p-n$  combinant directement le SnS de phase  $\alpha$  avec le ZnO ont été rapportées en 2008 et 2009 [666, 714]. La couche de SnS est synthétisée par dépôt électrochimique [714] ou par évaporation thermique [666]. Un effet photovoltaïque est mesuré dans les deux cas, mais le rendement de conversion ne dépasse pas 0,01 % [666, 714]. Les performances restent ainsi limitées et pourraient bénéficier de la nanostructuration de la cellule par l'emploi de nanofils de ZnO en remplacement d'une couche mince.

Des hétérostructures combinant des nanofils de ZnO recouverts d'un mélange de SnS<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> par dépôt en bain chimique avec un faible rendement de conversion de 0,1 % ont été rapportées par Bu [715]. L'unique publication à ce jour présentant des hétérostructures radiales à nanofils de ZnO/SnS est rapportée par Zhu *et al.* en 2017 [677]. Le SnS de phase  $\alpha$  est déposé sur les nanofils de ZnO par pulvérisation cathodique (Figure 5.3a). On note toutefois que la couche de SnS obtenue par cette méthode ne recouvre pas les nanofils de façon conforme et ne permet donc pas de bénéficier pleinement des avantages offerts par les architectures radiales à base de nanofils de ZnO. Un rendement de conversion intéressant de 1,2 % est obtenu, avec une  $V_{oc}$  de 520 mV et une  $J_{sc}$  de 4,6 mA.cm<sup>-2</sup> (Figure 5.3b).



**Figure 5.3** (a) Image MEB en vue inclinée d'hétérostructures radiales à nanofils de ZnO/SnS. (b) Courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G de la cellule solaire formée par les hétérostructures radiales à nanofils de ZnO/SnS. D'après Zhu *et al.* [677].

### 5.1.3 Synthèse par SILAR

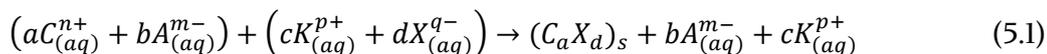
Le procédé SILAR est une technique d'élaboration de couches minces alternative au dépôt en bain chimique proposée pour la première fois par Ristov en 1985 dans le cadre du dépôt de Cu<sub>2</sub>O [716] et également développée par Nicolau par le dépôt de CdS et ZnS [717, 718]. C'est une technique de dépôt facile à mettre en place et bas coût permettant l'élaboration de couches minces à température ambiante sur de grandes surfaces, avec relativement peu de restrictions sur le type de substrat employé [719, 720]. En outre, contrairement au dépôt en bain chimique, le procédé SILAR permet de minimiser les phénomènes de précipitation en solution, réduisant ainsi les pertes en matière. C'est également une technique dépôt de type couche par couche, qui est en principe bien adaptée

à la formation de couches minces conformes sur des substrats nanostructurés, tels que les réseaux de nanofils de ZnO.

La possibilité d'élaborer des oxydes métalliques ou des chalcogénures tel que le SnS par le procédé SILAR est ainsi d'un grand intérêt technologique pour le développement de dispositifs opto-électroniques et photovoltaïques à large échelle [719]. Nous présentons dans cette partie le principe de fonctionnement du procédé SILAR ainsi qu'un bref résumé de la littérature rapportant la formation de SnS par SILAR.

### 5.1.3.1 Principe du SILAR

Le procédé SILAR est basé sur l'immersion successive d'un substrat au sein de béchers séparés contenant une solution de cations puis une solution d'anions avec des étapes intermédiaires de rinçage à l'eau déionisée. La formation de la couche mince est obtenue par les phénomènes séquentiels d'adsorption et de réaction chimique des espèces ioniques à l'interface liquide-solide située au niveau du substrat [719]. Les solutions de précurseurs sont typiquement obtenues par la dissolution de sels métalliques dans l'eau déionisée (e.g. SnCl<sub>2</sub>, SnSO<sub>4</sub> ou Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pour la solution de cations et Na<sub>2</sub>S pour la solution d'anions). La formation d'un composé solide de type C<sub>a</sub>X<sub>d</sub> (e.g. SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,...) par ce procédé se fait suivant la réaction [719] :



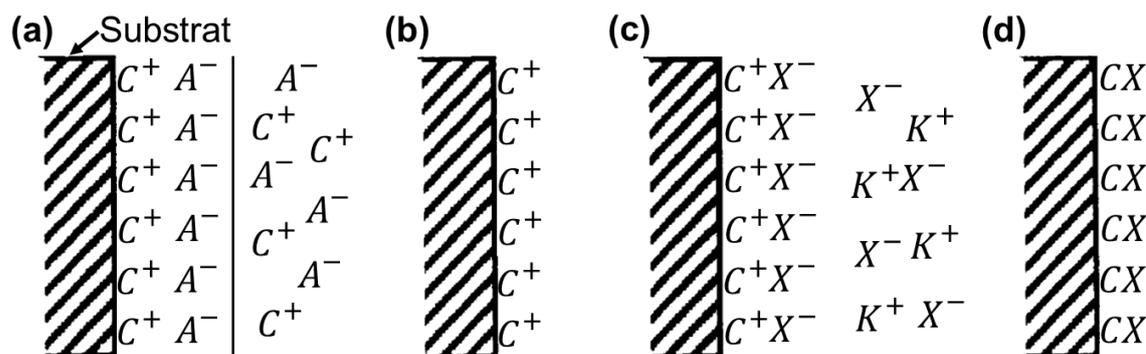
avec C<sub>(aq)</sub><sup>n+</sup> (e.g. Sn<sup>2+</sup>) et A<sub>(aq)</sub><sup>m-</sup> (e.g. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, ...) les ions contenus dans la solution du précurseur de cations, et, K<sub>(aq)</sub><sup>p+</sup> (e.g. Na<sup>2+</sup>) et X<sub>(aq)</sub><sup>q-</sup> (e.g. HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, ...), les ions contenus dans la solution du précurseur d'anions. Les paramètres *n*, *m*, *p*, *q* sont des constantes liées à la charge électrique des différents ions et *a*, *b*, *c*, *d*, les nombres de cations et d'anions correspondants impliqués dans la réaction.

Les différentes étapes de la formation d'une monocouche durant un cycle SILAR sont représentées Figure 5.4 :

- La première étape consiste à immerger le substrat dans la solution cationique, ce qui permet l'adsorption d'une couche de cations C<sup>n+</sup> à la surface du substrat (Figure 5.4a). L'adsorption a lieu en raison de forces de type Van-der Waals, des forces d'attraction chimique et des forces de cohésion [719]. Une double couche électrique est formée par l'addition d'une seconde couche composée d'anions A<sup>m-</sup>.
- La première étape de rinçage permet d'éliminer les cations en excès, ainsi que la couche d'anions présente à la surface du substrat (Figure 5.4b).
- L'étape de réaction consiste à introduire le substrat dans la solution contenant les anions X<sup>q-</sup>. Ces derniers diffusent vers l'interface liquide-solide jusqu'à ce que leur concentration au niveau de l'interface et dans la solution soit égale. La réaction chimique hétérogène entre les ions X<sup>q-</sup> et les cations A<sup>m-</sup> adsorbés permet alors la formation de la phase solide CX (Figure 5.4c). La précipitation de la phase solide CX

à la surface du substrat est liée à la faible stabilité des ions  $X^{q-}$  et  $A^{m-}$  au niveau de l'interface liquide-solide [719]. Celle-ci est liée à la sursaturation de la solution, contrôlée par les paramètres de concentration en précurseurs, de température, et de pH.

- La seconde étape de rinçage permet d'éliminer les espèces  $X^{q-}$  et  $K^{p+}$  en excès ainsi que les produits de la réaction (Figure 5.4d).



**Figure 5.4** Représentation schématique de la formation d'une couche mince par le procédé SILAR. (a) Adsorption des ions  $C^+$  et  $A^-$  avec la formation d'une double couche électrique, (b) rinçage des ions  $C^+$  et  $A^-$  non adsorbés, (c) réaction des ions  $X^-$  avec les ions  $C^+$  adsorbés pour former le produit  $CX$ , (d) rinçage des ions  $K^+$  et  $X^-$  en excès. D'après Pathan et Lokhande [719].

Ce procédé permet théoriquement de déposer une monocouche par cycle SILAR, ce qui offre ainsi la possibilité de contrôler précisément l'épaisseur finale de la couche en adaptant le nombre total de cycles. En pratique, l'obtention d'une couche mince de haute qualité structurale et homogène nécessite l'ajustement de différents paramètres, tels que la nature des précurseurs chimique, leur concentration, le pH des solutions, la température de dépôt, les temps de trempage, les temps de rinçage, ainsi que les vitesses d'insertion et de retrait du substrat [719]. Des temps de rinçage suffisants doivent notamment être prévus afin d'empêcher les phénomènes de précipitation homogène dans les solutions de réaction, ce qui peut nuire à la qualité de la couche formée.

### 5.1.3.2 Synthèse du SnS par SILAR

Un nombre conséquent d'articles ont rapporté la formation de SnS suivant le procédé SILAR [687, 693, 694, 721-724]. Le sulfate de sodium nonahydraté,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , est systématiquement utilisé pour préparer la solution d'anions, tandis que différents sels d'étain ont été utilisés pour la solution de cations. Les dépôts sont généralement effectués à température ambiante.

C'est d'abord la phase  $SnS_2$  qui a été obtenue par procédé SILAR sur des substrats de silicium et de verre en utilisant le précurseur  $SnCl_2$  [725, 726]. La phase SnS est rapportée pour la première fois en 2008 par Ghosh *et al.* [689]. Une solution de  $SnSO_4$  de 100 mM diluée dans une solution acide de  $H_2SO_4$  avec un pH de 1,8 et une solution de  $Na_2S$  de 100 mM sont utilisées. Une couche mince de SnS de phase  $\alpha$  avec une épaisseur de 200 nm est

obtenue après 125 à 150 cycles sur des substrats de verre ou de verre recouverts d'une couche mince d'ITO. La formation de la phase  $\alpha$ -SnS est également rapportée par Chaki *et al.* avec une solution de cations préparée à partir de SnCl<sub>2</sub> anhydre et d'une solution de Na<sub>2</sub>S, toutes deux d'une faible concentration de 1,25 mM [687]. La présence non négligeable de phases résiduelles non souhaitées de type SnS<sub>2</sub> est observée par DRX. La phase  $\pi$ -SnS est observée par Gao *et al.* (initialement attribuée à la phase blende de zinc) pour une couche mince de SnS déposée sur un substrat de verre à partir d'une solution de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et d'une solution de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O, de concentrations respectives de 10 mM et 5 mM [693]. L'épaisseur de la couche est d'environ 150 nm pour 45 cycles SILAR et sa conductivité électrique est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [693]. Les temps de trempage et de rinçage sont typiquement compris entre 10 secondes et 40 secondes pour toutes ces différentes préparations de SnS par SILAR. Celles-ci sont résumées dans le tableau suivant :

Solution d'étain	Solution de soufre	Ordre des bains et temps de trempage	Phase obtenue	Bande d'énergie interdite	Référence
SnCl <sub>2</sub> (200 mM, pH=2)	Na <sub>2</sub> S (100 mM, pH=9)	Sn <sup>2+</sup> (20 s) → H <sub>2</sub> O (10 s) → S <sup>2-</sup> (20 s) → H <sub>2</sub> O (10 s)	SnS <sub>2</sub>	2,6 eV (directe)	[725]
SnCl <sub>2</sub> (200 mM, pH=2) + triéthanolamine	Na <sub>2</sub> S (100 mM, pH=9)	Sn <sup>2+</sup> (20 s) → H <sub>2</sub> O (10 s) → S <sup>2-</sup> (20 s) → H <sub>2</sub> O (10 s)	SnS <sub>2</sub>	2,22 eV (directe)	[726]
SnSO <sub>4</sub> (100 mM, pH=1,8)	Na <sub>2</sub> S (100 mM, pH=12,5)	Sn <sup>2+</sup> (25 s) → H <sub>2</sub> O (25 s) → S <sup>2-</sup> (15 s) → H <sub>2</sub> O (10 s)	$\alpha$ -SnS	1,43 eV (directe)	[689]
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (10 mM, pH=1,8) + NH <sub>4</sub> Cl (50 mM)	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O (5 mM, pH=9,5)	Sn <sup>2+</sup> (20 s) → H <sub>2</sub> O (10 s) → S <sup>2-</sup> (20 s) → H <sub>2</sub> O (10 s)	$\pi$ -SnS	1,71 eV (directe)	[693]
SnCl <sub>2</sub> anhydre (1,25 mM)	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O (1,25 mM)	Sn <sup>2+</sup> (25 s) → H <sub>2</sub> O (25 s) → S <sup>2-</sup> (25 s) → H <sub>2</sub> O (25 s)	$\alpha$ -SnS et SnS <sub>2</sub>	1,31 eV (directe)	[687]
Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (250 mM) + triéthanolamine	Na <sub>2</sub> S (250 mM)	Sn <sup>2+</sup> (35 s) → H <sub>2</sub> O (35 s) → S <sup>2-</sup> (35 s) → H <sub>2</sub> O (35 s)	Mixture $\alpha$ -SnS et $\pi$ -SnS	1,89 eV (directe)	[694]
SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (100 mM, pH=1,8, à 40°C)	Na <sub>2</sub> S (100 mM, pH=12,5, à 40°C)	Sn <sup>2+</sup> (23 s) → H <sub>2</sub> O (23 s) → S <sup>2-</sup> (23 s) → H <sub>2</sub> O (23 s)	Mixture $\alpha$ -SnS et $\pi$ -SnS	1,73 eV (directe)	[724]

**Tableau 5.1** Conditions expérimentales de la préparation de SnS par procédé SILAR rapportées dans la littérature.

Nous voyons dans ce tableau que le procédé SILAR permet d'obtenir sans recuit des couches minces de SnS cristallisées en phase SnS<sub>2</sub> ou SnS, les deux polytypes  $\alpha$ -SnS et  $\pi$ -SnS pouvant être formés. Les conditions particulières provoquant la formation de l'une ou l'autre de ces différentes phases par procédé SILAR ne sont pas clairement établies. Il a été montré par Gao *et al.*, dans le cas du dépôt en bain chimique de SnS, que la phase  $\alpha$ -SnS est formée lorsque la température de la solution est de 60°C avec un pH de 5 ou de 6, tandis que la phase  $\pi$ -SnS est observée uniquement pour une température de 35°C et un pH de 5 [686, 688]. Un substrat de verre recouvert d'une fine couche de SnS de phase  $\pi$  déposée par SILAR est utilisée.

Le bain chimique est composé d'un mélange de  $\text{SnCl}_2$ , de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , de citrate d'ammonium et d'ammoniac [686, 688].

Le procédé et les conditions expérimentales mises en place au LMGP pour l'élaboration de la coquille de SnS par SILAR sur les réseaux de nanofils de ZnO sont présentées section 5.2.2. Le dépôt de couches minces directement sur un substrat de ZnO par le procédé SILAR peut toutefois se révéler impraticable en raison de l'instabilité chimique du ZnO dans les solutions acides et basiques. Par conséquent, nous avons choisi de suivre une stratégie similaire à celle mise en place par Romain Parize lors de sa thèse au LMGP (2017) pour le dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [727]. Cette approche consiste à recouvrir les nanofils de ZnO d'une fine couche protectrice de  $\text{TiO}_2$  déposée par ALD. L'optimisation du dépôt de la coquille de  $\text{TiO}_2$  par ALD est présentée en section 5.2.1.

## 5.2 Fabrication et caractérisations d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS

Cette partie présente les différentes étapes et optimisations menées dans le but de fabriquer des hétérostructures cœurs-coquilles originales à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS. La coquille de TiO<sub>2</sub> est d'abord déposée sur les nanofils de ZnO par ALD et sa cristallisation en phase anatase est obtenue par recuit thermique. La bonne conformité, l'uniformité et la qualité cristalline de la coquille de TiO<sub>2</sub> sont caractérisées par DRX, spectroscopie de diffusion Raman, imageries MEB, TEM et HRTEM.

Nous présentons ensuite le procédé mis en place pour l'élaboration du SnS par SILAR. Ce procédé est utilisé pour former les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS, obtenues soit par croissance spontanée, soit par croissance localisée en préparant le substrat de verre/ITO/couche d'amorce de ZnO par lithographie assistée par nano-impression. Les propriétés morphologiques, structurales, chimiques et optiques de ces hétérostructures pour différents conditions de dépôt sont analysées par DRX, spectroscopie de diffusion Raman, imageries MEB, TEM, HRTEM, cartographies EDS-STEM et spectroscopie UV-Vis.

### 5.2.1 Dépôt de la coquille de TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> en phase anatase, de groupe d'espace *I41/amd*, est un semiconducteur de type *n* présentant une large bande d'énergie interdite de 3,2 eV et des niveaux d'énergie du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction proches de ceux du ZnO [657, 728]. Les performances des cellules solaires à colorant ou des cellules solaires à absorbeur extrêmement mince utilisant le ZnO comme matériau transporteur d'électrons sont typiquement améliorées lorsque celui-ci est recouvert d'une fine couche de TiO<sub>2</sub> [87, 440, 729]. Par exemple, le rendement de conversion des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> augmente de 10<sup>-3</sup> % à 2,3 % lorsqu'une couche mince de TiO<sub>2</sub> d'une épaisseur de 8 nm est formée sur les nanofils de ZnO par ALD, avant le dépôt de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par pyrolyse d'aérosol [120]. La couche de TiO<sub>2</sub> permet, par un effet de passivation, d'améliorer significativement la séparation et l'extraction des porteurs de charge au niveau de l'interface avec l'absorbeur en réduisant les phénomènes de recombinaisons [440].

Le recouvrement des nanofils de ZnO par une fine couche de TiO<sub>2</sub> offre ainsi la possibilité de bénéficier des propriétés de surface et de la stabilité chimique du TiO<sub>2</sub> tout en gardant l'avantage de la haute mobilité électronique des nanofils de ZnO. Le recouvrement des nanofils de ZnO et de la couche d'amorce de ZnO par une fine couche très conforme de TiO<sub>2</sub> est possible par la technique d'ALD [120]. Cela permet notamment de bénéficier d'une protection complète du réseau de nanofils de ZnO dans les solutions acides et basiques,

offrant la voie à l'utilisation de techniques de dépôt alternatives par voie liquide pour la fabrication d'hétérostructures à nanofils de ZnO.

### 5.2.1.1 Le dépôt par couches atomiques

#### Principe

La technique d'ALD consiste à injecter de façon alternée des précurseurs gazeux sur la surface d'un substrat [730]. Une purge de la chambre de réaction est effectuée à l'aide d'un gaz inerte après l'injection de chaque précurseur de façon à ce que ceux-ci ne soient jamais simultanément présents dans la chambre. Le premier précurseur injecté dans la chambre est adsorbé à la surface du substrat jusqu'à saturation et forme une monocouche. Tous les précurseurs n'ayant pas réagi avec la surface sont évacués lors de la purge. Le second précurseur est ensuite injecté dans la chambre. Celui-ci réagit avec la couche précédemment adsorbée pour former une monocouche du composé solide désiré à la surface du substrat. Une purge finale permet d'évacuer les précurseurs en excès ainsi que les produits de la réaction. Ces quatre étapes constituent un cycle d'ALD. Le cycle peut être répété plusieurs dizaines voir centaines de fois pour atteindre l'épaisseur désirée. La qualité des couches déposées par ALD est typiquement liée au type de précurseurs utilisé, à la température du substrat, et aux temps d'injections et de purge.

La technique d'ALD est particulièrement prisée pour le recouvrement et la modification des propriétés de surface de substrats nanostructurés à haut facteur de forme [87, 731]. Cette technique permet de contrôler précisément, à l'échelle atomique, l'épaisseur des couches déposées, avec une excellente conformité et uniformité. Son principal inconvénient réside dans les temps de dépôt, qui peuvent rapidement dépasser plusieurs heures en fonction du nombre de cycles.

#### Conditions expérimentales

Le dépôt de TiO<sub>2</sub> est effectué sur les nanofils de ZnO dans un réacteur Fiji 200 de Ultratech situé dans la salle blanche de la PTA. Le tetrakis(diméthylamido)titanium (TDMAT) est utilisé comme source de titane et l'eau comme source d'oxygène. Le réservoir de TDMAT est constamment maintenu à une température de 75 °C.

Les conditions de dépôt, en ce qui concerne la température du substrat, les temps d'injection et les temps de purge ont été optimisées précédemment par Romain Parize dans le cadre de sa thèse afin d'obtenir un recouvrement complet de haute qualité du réseau de nanofils de ZnO [727]. La température de dépôt est fixée à 200°C avec une pression dans la chambre d'environ 110 mTorr. Un cycle est défini par les étapes successives d'injection de H<sub>2</sub>O pendant 0,1 s ; suivit d'une purge de 10 s ; puis de l'injection de TDMAT pendant 0,1 s ; et d'une purge finale de 10 s. Un nombre total de 150 cycles est réalisé afin de former une coquille de TiO<sub>2</sub> d'une épaisseur légèrement inférieure à 10 nm. La coquille de TiO<sub>2</sub> étant amorphe dans ces conditions, une étape de recuit thermique est nécessaire pour former la phase anatase.

### 5.2.1.2 Cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> par recuit thermique

L'optimisation de la cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> par recuit thermique est effectuée sur des réseaux de nanofils de ZnO formés par dépôt en bain chimique sur un substrat de verre recouvert d'une couche d'amorce de ZnO. La couche d'amorce est réalisée par un seul trempage avec une vitesse de retrait de 3,3 mm.s<sup>-1</sup> suivi d'un recuit à 300°C pendant 10 min puis à 500°C pendant 1 h. Le dépôt en bain chimique des nanofils est ensuite réalisé selon une croissance spontanée en suivant la procédure standard avec une concentration de 30 mM, une température de dépôt de 90°C et une durée de dépôt de 3 heures.

Les propriétés structurales et optiques des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> non recuites, puis recuites pendant 3 heures dans un four sous air à 250°C, 350°C ou 500°C ont été caractérisées par DRX et par spectroscopie de diffusion Raman. Les clichés de DRX ont été collectés en configuration Bragg-Brentano à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant la radiation CuK $\alpha$ . Les spectres de diffusion Raman ont été collectés à température ambiante entre 50 cm<sup>-1</sup> et 2000 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un faisceau laser Ar<sup>+</sup> incident d'une longueur d'onde de 488 nm. Celui-ci est localisé sur la surface du substrat à l'aide d'un objectif à grossissement x 100 avec une tache focale de moins de 1  $\mu$ m<sup>2</sup> et une puissance d'environ 2 mW. Un spectromètre Horiba/Jobin Yvon Labram équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide est utilisé. La calibration est effectuée à l'aide d'un échantillon de silicium de référence, à température ambiante, en fixant la position théorique du silicium à 520,7 cm<sup>-1</sup>.

Les clichés de DRX collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> non recuites et pour les différentes températures de recuit sont présentés Figure 5.5.

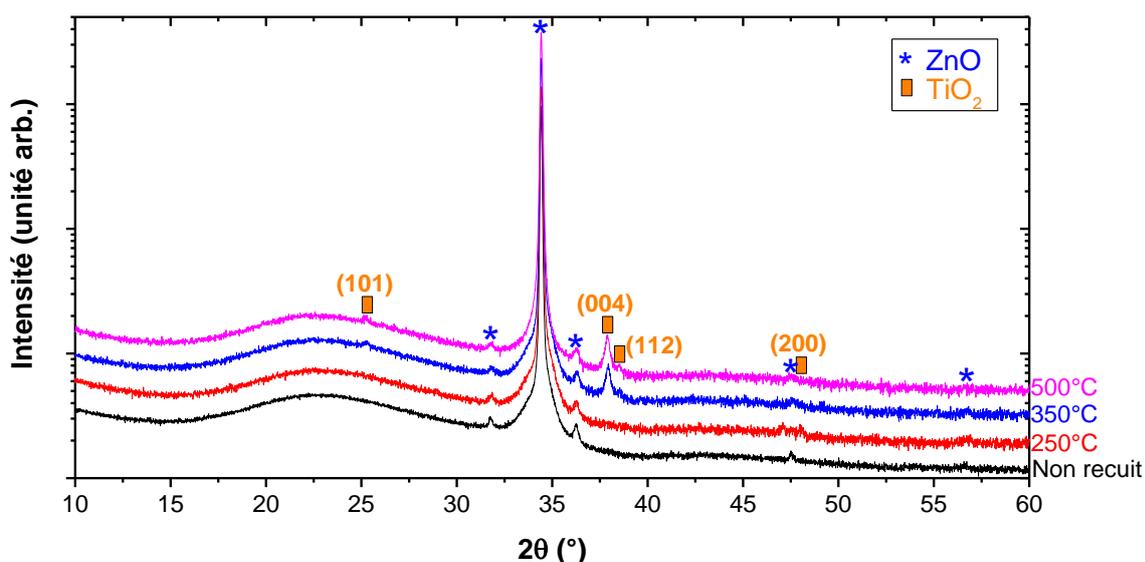
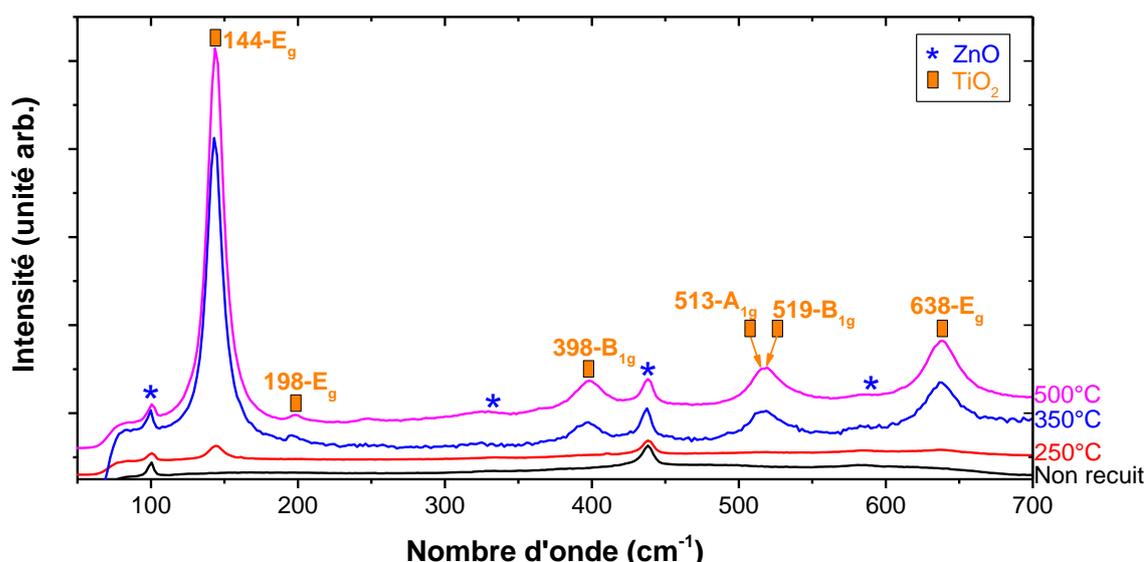


Figure 5.5 Clichés de DRX collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> non recuites, ou recuites à 250°C, 350°C ou 500°C pendant 3 heures sous air.

Quelle que soit la température de recuit, un pic de diffraction intense, observé à 34,4°, est attribué aux plans (002) des nanofils de ZnO, tandis que les pics de diffraction de plus faible intensité, observés à 31,8°, 36,3°, 47,6° et 56,8° correspondent aux plans (100), (101), (102), et (110) de la couche d'amorce de ZnO. L'absence de pics de diffraction additionnels pour la couche non recuite ou recuite à 250°C révèle le caractère majoritairement amorphe de la coquille de TiO<sub>2</sub>. Après un recuit à 350°C, un pic de diffraction d'intensité significative apparaît à 37,9°. Celui-ci correspond aux plans (004) de la phase anatase du TiO<sub>2</sub>, d'après la fiche ICDD N°00-021-1272. Des pics de diffraction de plus faible intensité correspondant aux plans (101), (112), et (200) du TiO<sub>2</sub> sont également observés respectivement à 25,3°, 38,5°, et 48,1°. Les mêmes pics de diffraction de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> sont observés avec une intensité similaire après le recuit à 500°C.

Les spectres de diffusion Raman correspondants collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> non recuites et pour les différentes températures de recuit sont présentés Figure 5.6.



**Figure 5.6** Spectres de diffusion Raman collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> non recuites, ou recuites à 250°C, 350°C ou 500°C pendant 3 heures sous air.

Les modes  $E_{2}^{low}$ ,  $E_{2}^{high}-E_{2}^{low}$ ,  $E_{2}^{high}$  et  $E_{1}(LO)$  du ZnO sont observés à 100  $cm^{-1}$ , 333  $cm^{-1}$ , 438  $cm^{-1}$  et 590  $cm^{-1}$  sur tous les spectres de diffusion Raman [232]. Une raie supplémentaire d'intensité moyenne apparaît à 144  $cm^{-1}$  après le recuit à 250°C. Cette raie est associée au mode  $E_g$  de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> [732] et indique ainsi le début de cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> dès 250°C. Cette observation montre que la spectroscopie de diffusion Raman est, dans ce cas, plus sensible que la DRX qui ne permet de détecter la cristallisation du TiO<sub>2</sub> qu'à partir de la température de recuit de 350°C. L'intensité de la raie identifiée à 144  $cm^{-1}$  augmente drastiquement pour le spectre collecté après le recuit à 350°C. Des raies additionnelles sont également observées à 198  $cm^{-1}$ , 398  $cm^{-1}$ , 513  $cm^{-1}$ , 519  $cm^{-1}$  et 638  $cm^{-1}$  après ce recuit [732]. Celles-ci sont attribuées respectivement aux modes  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ , et  $E_g$

de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> [732]. Tous les modes de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> dans la gamme de longueur d'onde de 100 cm<sup>-1</sup> à 700 cm<sup>-1</sup> sont ainsi identifiés après le recuit à 350°C. L'intensité de ces raies augmente légèrement après le recuit à 500°C.

Les clichés de DRX et les spectres de diffusion Raman révèlent ainsi tous deux la cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> en phase anatase par recuit thermique. La cristallisation débute vraisemblablement à une température légèrement inférieure à 250°C, et se poursuit jusqu'à 350°C. La cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> semble légèrement améliorée après un recuit à 500°C. Nous fixons toutefois pour la suite la température de recuit à 350°C afin d'éviter les phénomènes de diffusion des atomes de zinc au niveau de l'interface ZnO/TiO<sub>2</sub> pouvant mener à la formation de phases parasites de type Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> [733].

### 5.2.1.3 Caractérisations morphologiques et structurales

Le dépôt de la coquille de TiO<sub>2</sub> est ensuite effectué sur un réseau de nanofils de ZnO formé sur un substrat de verre/ITO recouvert d'une couche d'amorce de ZnO. Les conditions de dépôt de la coquille de TiO<sub>2</sub> par ALD, des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique, et de la couche d'amorce par trempage sont identiques aux conditions présentées dans la section précédente. Un recuit thermique de 350°C pendant 3 heures est réalisé sous air. Les propriétés morphologiques et structurales des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> sont caractérisées dans cette partie par imagerie MEB, TEM, et HRTEM.

#### Microscopie électronique à balayage

Des images MEB en vue de dessus et en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> sont présentées Figure 5.7a et b, respectivement. Celles-ci ont été collectées à l'aide d'un microscope Zeiss ULTRA Plus équipé d'un canon à électron à effet de champ.

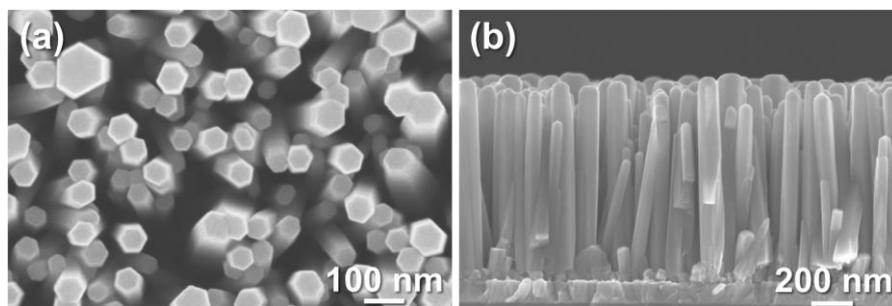


Figure 5.7 Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> déposées sur un substrat de verre/ITO et recuites à 350°C.

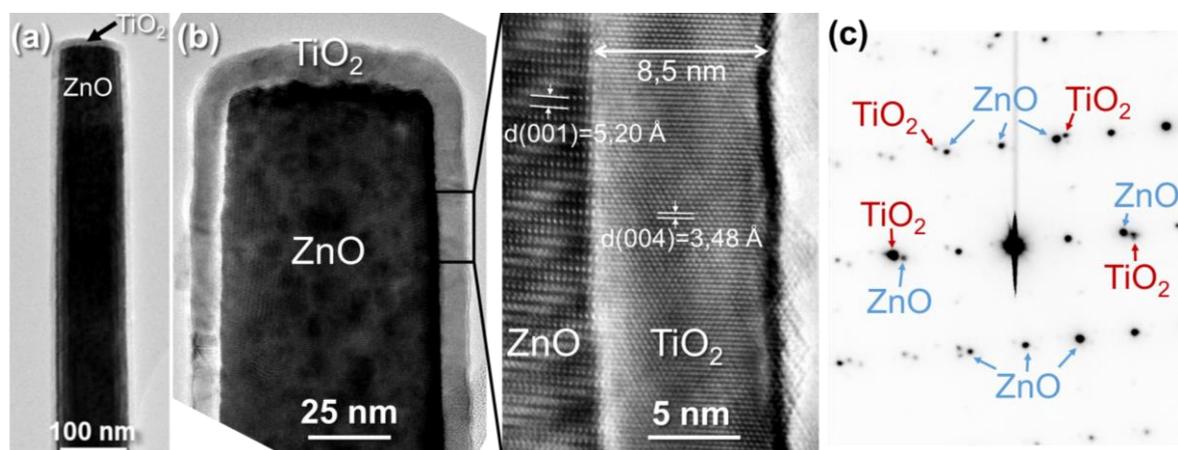
Les nanofils ont une longueur et un diamètre moyens de  $892 \pm 102$  nm et  $81 \pm 22$  nm, respectivement, avec une densité apparente de  $93 \pm 4$  nanofils par  $\mu\text{m}^2$ . La surface des nanofils observée sur l'image MEB en vue de dessus (Figure 5.7a) apparaît légèrement

rugueuse en raison de la présence de la couche polycristalline de TiO<sub>2</sub>. Le sommet des nanofils se révèle également légèrement arrondi sur l'image MEB en coupe transverse (Figure 5.7b).

### Microscopie électronique en transmission

Des images TEM et HRTEM ont été collectées sur une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/TiO<sub>2</sub> présentées Figure 5.8a et b, respectivement. Les échantillons utilisés pour l'analyse TEM ont été préparés en grattant les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> à l'aide d'une pointe diamant et en les plaçant sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Les images TEM et HRTEM ont été collectées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2010 LaB<sub>6</sub> avec une tension d'opération de 200 kV, et une résolution spatiale de 0,19 nm. Ces mesures ont été effectuées par Laetitia Rapenne (LMGP).

L'image TEM présentée Figure 5.8a révèle l'excellente conformité de la couche de TiO<sub>2</sub>, épousant la forme du nanofil sur toute sa longueur avec une épaisseur relativement constante de 8 nm à 9 nm. L'image HRTEM collectée à l'interface entre le TiO<sub>2</sub> et le ZnO, présentée Figure 5.8b, révèle les plans cristallin (002) du ZnO dans l'axe de croissance, et les plans (004) de la phase anatase du TiO<sub>2</sub>. Le cliché de diffraction des électrons collecté sur l'hétérostructure, présenté Figure 5.8c, permet d'identifier les phases wurtzite du ZnO et anatase du TiO<sub>2</sub>, confirmant de ce fait la bonne cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> lors du recuit thermique à 350°C, en accord avec les mesures de DRX et de spectroscopie de diffusion Raman.

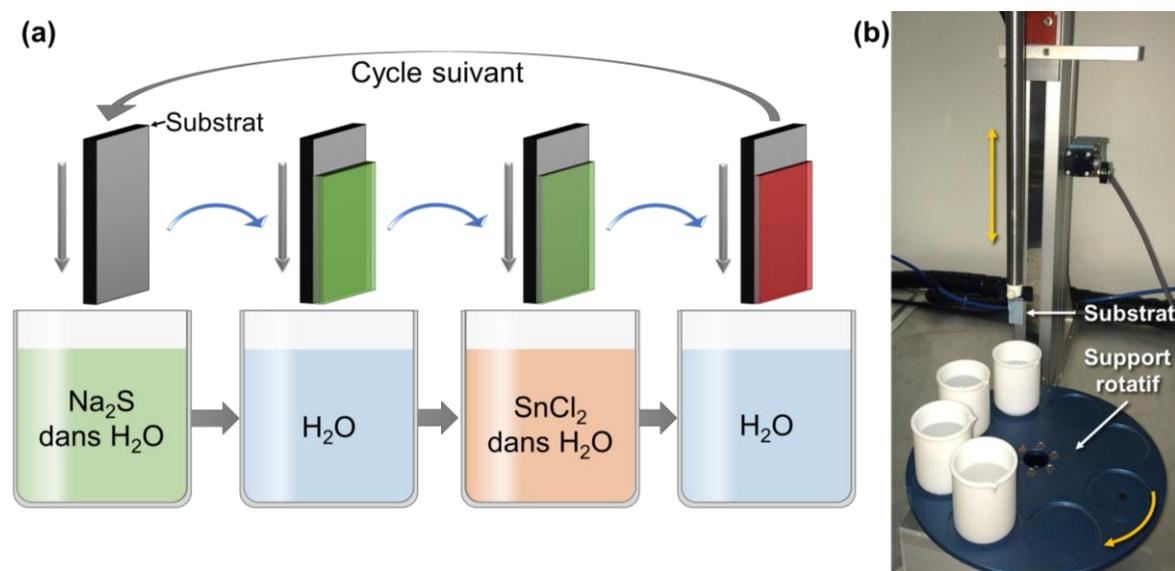


**Figure 5.8** (a) Image TEM d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/TiO<sub>2</sub>. (b) Image TEM à plus fort grandissement d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/TiO<sub>2</sub>. L'insert à droite présente une image HRTEM montrant l'interface entre le TiO<sub>2</sub> et le ZnO. (c) Cliché de diffraction des électrons collecté sur une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/TiO<sub>2</sub> montrant les phases wurtzite du ZnO et anatase du TiO<sub>2</sub>.

## 5.2.2 Synthèse du SnS par SILAR

Le procédé SILAR utilisé pour le dépôt de SnS est représenté schématiquement Figure 5.9a. Une photographie du système correspondant mis en place au LMGP est présentée Figure 5.9b. Quatre béchers en polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant les différentes solutions sont placés sur un support rotatif motorisé. Le substrat de verre/ITO recouvert de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> est placé sur un bras mécanique également motorisé. Les mouvements du support et du bras mécanique sont contrôlés automatiquement par ordinateur à l'aide du logiciel Perfect Motion. Le dépôt est effectué à température ambiante.

La première solution est préparée par dissolution du précurseur Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich) dans l'eau déionisée avec une concentration de 10 mM à 50 mM. Le pH des solutions correspondantes est compris entre 11,5 et 12. Dans ces conditions, les ions HS<sup>-</sup> sont majoritaires dans la solution [734]. Une seconde solution est préparée par dissolution du précurseur SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich) dans l'eau déionisée avec également une concentration de 10 mM à 50 mM. Le pH de ces solutions est légèrement supérieur à 2. Dans ces conditions, un précipité blanc est formé par hydrolyse des ions Sn<sup>2+</sup> selon la réaction  $Sn^{2+} + Cl^{-} + H_2O \rightleftharpoons SnOHCl_{(s)} + H^{+}$  (5.2) [735]. L'ajout de quelques gouttes de HCl dilué permet alors de rendre la solution transparente en stabilisant les ions Sn<sup>2+</sup>. Deux béchers contenant de l'eau déionisée sont employés pour les étapes intermédiaires de rinçage.



**Figure 5.9** (a) Représentation schématique du procédé SILAR utilisé pour le dépôt de SnS. (b) Photographie du système SILAR utilisé pour le dépôt de SnS au LMGP.

Le dépôt du SnS par SILAR débute par l'immersion du substrat dans la solution de Na<sub>2</sub>S pendant 20 secondes. Dans cette solution de pH 11,5-12, la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée positivement en raison de son PIE de 5,9 [736]. Cela favorise l'adsorption des anions HS<sup>-</sup> à la surface du TiO<sub>2</sub>. Un premier rinçage est effectué pendant 10 secondes afin d'éliminer les espèces HS<sup>-</sup> non adsorbés, ainsi que les cations Na<sup>+</sup> résiduels de la double couche électrique. Le substrat est ensuite immergé dans la solution de SnCl<sub>2</sub>, ce qui permet la formation de la

couche solide de SnS sur le substrat par la réaction des ions Sn<sup>2+</sup> avec les ions HS<sup>-</sup> adsorbés, selon la réaction chimique suivante :



Le substrat est maintenu dans la solution pendant une durée réduite afin de limiter la possible dégradation du ZnO, dans le cas d'un recouvrement incomplet du TiO<sub>2</sub>. Le rinçage final est effectué pendant 10 secondes afin d'éliminer les ions HS<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> résiduels.

Ces quatre opérations de trempage forment un cycle SILAR. Ce cycle est répété entre 10 et 40 fois afin de former une couche de SnS suffisamment épaisse sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>. Les solutions de rinçage sont régénérées régulièrement afin de réduire les phénomènes de précipitation en solution et les contaminations résultantes possibles. Le substrat est systématiquement inséré et retiré des solutions avec une vitesse respective de 10 mm.s<sup>-1</sup> et 30 mm.s<sup>-1</sup>. Après des essais préliminaires, nous avons remarqué que les paramètres de concentration des précurseurs et du nombre de cycle affectaient de façon bien plus significative la morphologie et l'épaisseur de la couche déposée que les autres paramètres (temps de trempage et de rinçage, vitesse d'insertion et de retrait). Ces derniers ont donc été fixés tandis que le nombre de cycle et la concentration est variée dans le but d'optimiser le dépôt de la coquille de SnS sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> par croissance spontanée

Le dépôt de la coquille de SnS est effectué sur des réseaux de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> formés sur un substrat de verre/ITO et recuits à 350°C pendant 3 heures, identiques à ceux présentés en section 5.2.1.3. Trois séries de dépôts de SnS ont été effectuées selon le protocole présenté ci-dessus en faisant varier i) le nombre de cycle, ii) la concentration de Na<sub>2</sub>S et SnCl<sub>2</sub> simultanément (*i.e.* conditions équimolaires), et iii) la concentration de Na<sub>2</sub>S (resp. SnCl<sub>2</sub>) pour une concentration de SnCl<sub>2</sub> (resp. Na<sub>2</sub>S) fixée (*i.e.* conditions non-équimolaires).

Les propriétés morphologiques et structurales des hétérostructures ont été caractérisées par MEB, DRX et spectroscopie de diffusion Raman. Ces mesures ont été effectuées à l'aide des équipements présentés en section 5.2.1.2. Les spectres de diffusion Raman ont été collectés à température ambiante entre 50 cm<sup>-1</sup> et 2000 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un faisceau laser He-Ne incident d'une longueur d'onde de 632,8 nm. Celui-ci est localisé sur la surface du substrat à l'aide d'un objectif à grossissement x 100 avec une tache focale de moins de 1 μm<sup>2</sup> et une faible puissance d'environ 0,1 mW permettant d'éviter toute photo-dégradation de la coquille sondée.

#### 5.2.3.1 Microscopie électronique à balayage

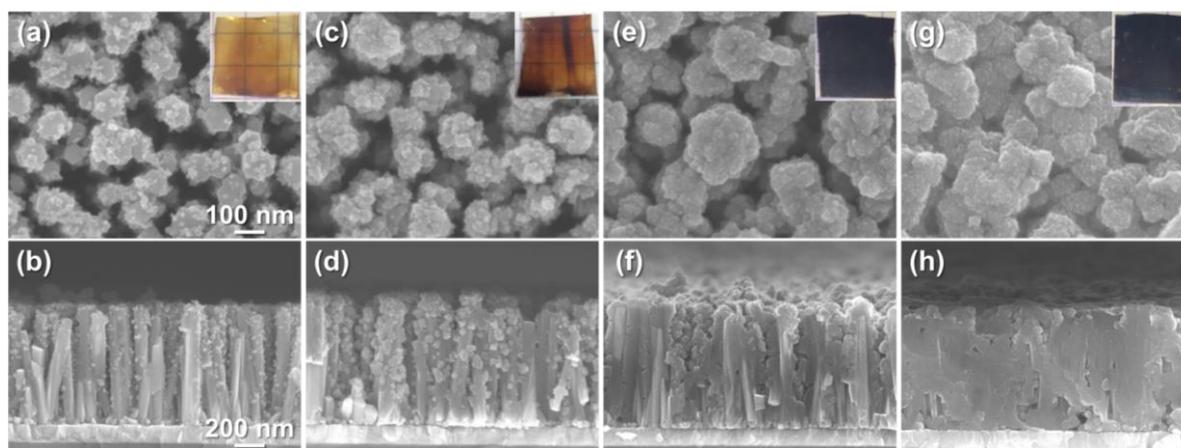
##### Variation du nombre de cycle

Les propriétés morphologiques des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS formées après 10, 20, 30 et 40 cycles SILAR pour une concentration de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> de 50 mM sont évaluées à l'aide des images MEB présentées Figure 5.10.

Après 10 cycles SILAR (Figure 5.10(a,b)), la formation d'agglomérats d'environ  $25 \pm 5$  nm avec une densité apparente approximative de  $21 \pm 5$  agglomérats par nanofil est observée. Ceux-ci sont distribués sur toute la longueur et sur le dessus des nanofils, révélant ainsi la présence de sites de nucléation préférentiels distribués de façon relativement homogène à la surface du TiO<sub>2</sub>. La présence d'agglomérats en bas des nanofils, jusqu'au niveau de la couche d'amorce de ZnO, met en évidence la pénétration efficace du réseau de nanofils par la technique SILAR.

Après 20 cycles SILAR (Figure 5.10(c,d)), les agglomérats sont toujours clairement visibles et dispersés sur toute la longueur des nanofils. La densité apparente approximative de  $18 \pm 3$  agglomérats par nanofil est similaire à celle observée après 10 cycles, tandis que leur taille moyenne de  $63 \pm 16$  nm est significativement plus grande. La croissance des agglomérats, et leur coalescence, semblent légèrement plus prononcées au niveau du sommet des nanofils, qui sont alors totalement recouverts, de telle sorte qu'on ne distingue plus la section hexagonale caractéristique des nanofils de ZnO sur l'image MEB en vue de dessus (Figure 5.10c).

La morphologie est sensiblement différente après 30 cycles SILAR, puisque les nanofils apparaissent entièrement recouverts par la couche déposée, de leur base jusqu'au sommet (Figure 5.10(e,f)). La croissance et la coalescence des agglomérats conduisent ainsi à la formation d'une coquille relativement continue et rugueuse. La conformité et l'uniformité n'est toutefois pas optimale en raison de la taille importante des agglomérats et de la densité importante des nanofils, qui provoquent des phénomènes de coalescence entre les nanofils adjacents. Finalement, après 40 cycles (Figure 5.10(g,h)), le réseau de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> apparaît entièrement rempli par la couche déposée, du sommet des nanofils jusqu'à la couche d'amorce de ZnO.



**Figure 5.10** Images MEB (a, c, e, g) en vue de dessus et (b, d, f, h) en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différents nombres de cycles SILAR. (a, b) 10 cycles, (c, d) 20 cycles, (e, f) 30 cycles, et (g, h) 40 cycles. Une concentration de 50 mM de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> est utilisée. Les inserts présentent les photographies des échantillons correspondants.

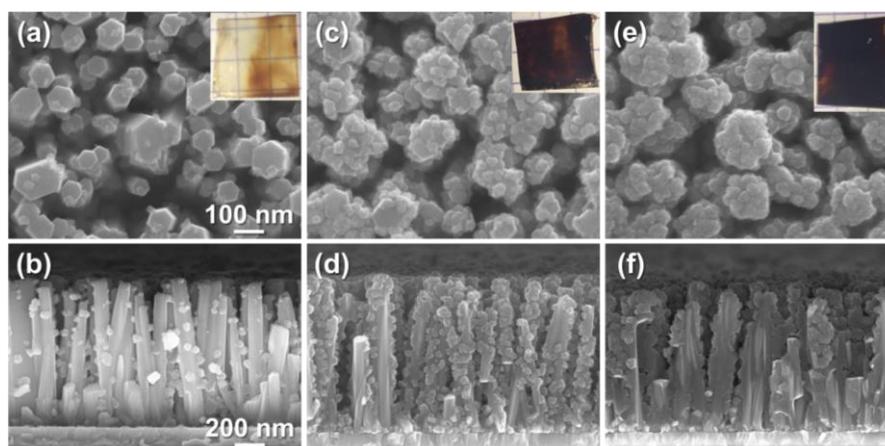
Les photographies des substrats correspondants sont présentées dans les inserts de la Figure 5.10. Les dépôts apparaissent relativement bien homogènes sur toute la surface des

substrats. La couleur du substrat devient de plus en plus sombre avec l'augmentation du nombre de cycles, passant d'une couleur orange et transparente pour 10 cycles à un dépôt noir et opaque après 40 cycles, révélant de ce fait les bonnes propriétés absorbantes de la couche déposée dans le domaine visible. En outre, la bonne stabilité des substrats de verre/ITO recouverts d'une couche d'amorce de ZnO et de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> dans la solution acide de SnCl<sub>2</sub> montre que la couche de TiO<sub>2</sub> déposée par ALD recouvre aussi bien les nanofils de ZnO que la couche d'amorce de ZnO.

Nous observons que la vitesse de dépôt est relativement importante pour une concentration équimolaire de 50 mM, ce qui conduit au remplissage du réseau de nanofils pour 40 cycles SILAR. Nous fixons par la suite le nombre de cycles à 40 afin d'observer l'effet d'une diminution de la concentration sur la morphologie du dépôt.

### Variation de la concentration de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> de façon simultanée

Les propriétés morphologiques des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS formées après 40 cycles SILAR pour une concentration de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> identique de 10 mM, 20 mM et 30 mM sont caractérisées à l'aide des images MEB présentées Figure 5.II.



**Figure 5.II** Images MEB (a, c, e) en vue de dessus et (b, d, f) en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différentes concentrations équimolaires de Na<sub>2</sub>S et SnCl<sub>2</sub>. (a, b) 10 mM, (c, d) 20 mM, et (e, f) 30 mM. Les dépôts sont effectués en 40 cycles SILAR. Les inserts présentent les photographies des échantillons correspondants.

Le dépôt effectué avec une faible concentration de 10 mM conduit à la formation d'agglomérats d'environ  $47 \pm 12$  nm dispersés le long des nanofils avec une faible densité apparente d'approximativement  $6 \pm 3$  agglomérats par nanofil (Figure 5.II(a,b)). L'augmentation de la concentration à 20 mM permet d'augmenter drastiquement la densité apparente des agglomérats, avec au moins  $18 \pm 2$  agglomérats par nanofil (Figure 5.II(c,d)). Ce phénomène est lié à l'augmentation du degré de sursaturation des solutions avec la concentration, conduisant à l'augmentation du taux de nucléation des agglomérats sur la surface du substrat [719]. La taille moyenne des agglomérats, d'environ  $50 \pm 12$  nm, reste en

revanche relativement constante. Enfin, lorsque la concentration des solutions est de 30 mM, les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> apparaissent entièrement recouverts par la couche déposée (Figure 5.11(e,f)). Bien que cette couche soit relativement rugueuse avec une uniformité relativement faible, elle épouse bien la forme allongée des nanofils et forme ainsi une coquille continue bien définie.

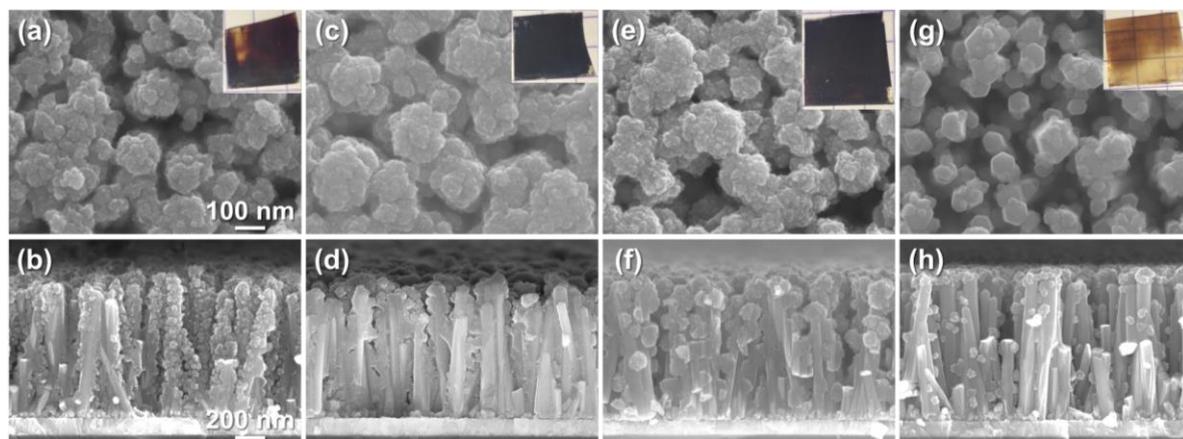
Ces observations suggèrent que la densité de nucléation des agglomérats est essentiellement contrôlée par la concentration équimolaire des solutions de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub>, tandis que leur taille moyenne dépend principalement du nombre de cycles. On note la pénétration remarquable du réseau de nanofils par la couche obtenue avec le procédé SILAR. Un nombre de cycles réduit compris entre 30 et 40, correspondant à un temps de dépôt compris entre 45 minutes et 1 heure, apparaît suffisant pour la formation d'une couche de SnS relativement épaisse, dense et compacte sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>. Dans la perspective d'intégration de ces hétérostructures au sein de dispositifs, il est toutefois préférable de ne pas remplir complètement le réseau de nanofils de façon à bénéficier de tous les avantages de la structure cœur coquille, en matière de gestion de la lumière par piégeage optique, et de gestion efficace des porteurs de charge (voir Chapitre 1, section 1.2.1).

#### **Variation de la concentration de Na<sub>2</sub>S (resp. SnCl<sub>2</sub>) pour une concentration de SnCl<sub>2</sub> (resp. Na<sub>2</sub>S) fixée**

Les images MEB en vue de dessus et en coupe transverse du dépôt de SnS effectué par SILAR sur des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour une concentration de Na<sub>2</sub>S (resp. SnCl<sub>2</sub>) de 10 mM puis de 30 mM avec une concentration de SnCl<sub>2</sub> (resp. Na<sub>2</sub>S) fixée à 50 mM sont présentées respectivement Figure 5.12(a,b) et (c,d) (resp. Figure 5.12(g,h) et (e,f)).

Pour une faible concentration de Na<sub>2</sub>S de 10 mM et une concentration de SnCl<sub>2</sub> de 50 mM, une densité apparente très importante d'au moins  $26 \pm 6$  agglomérats par nanofil est observée Figure 5.12(a,b). Leur taille moyenne est d'environ  $46 \pm 11$  nm. L'augmentation de la concentration de Na<sub>2</sub>S à 30 mM conduit à l'augmentation de la taille des agglomérats, formant par coalescence une couche recouvrant complètement les nanofils (Figure 5.12(c,d)). En revanche, pour une faible concentration de 10 mM de SnCl<sub>2</sub> et une concentration de Na<sub>2</sub>S de 50 mM, la densité apparente des agglomérats est bien plus faible avec environ  $7 \pm 1$  agglomérats par nanofil (Figure 5.12(g,h)). L'augmentation de la concentration de SnCl<sub>2</sub> de 10 mM à 30 mM est associée à une augmentation significative de la taille moyenne des agglomérats de  $62 \pm 17$  nm à  $98 \pm 21$  nm (Figure 5.12(e,f)). Il est intéressant de noter que les dépôts effectués pour une concentration de SnCl<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>S de 10 mM (Figure 5.11(a,b)) et pour une concentration de SnCl<sub>2</sub> de 10 mM et de Na<sub>2</sub>S de 50 mM (Figure 5.12(g,h)) conduisent à une morphologie et une densité apparente par nanofils des agglomérats très similaire. Cela suggère que la concentration de la solution de Na<sub>2</sub>S ne joue pas un rôle significatif sur le taux de nucléation des agglomérats. L'augmentation de la concentration de SnCl<sub>2</sub> apparaît au contraire fortement liée avec la densité d'agglomérats,

suggérant une interaction préférentielle des ions Sn<sup>2+</sup> par rapport aux ions HS<sup>-</sup> avec la surface du TiO<sub>2</sub>.



**Figure 5.12** Images MEB (a, c, e, g) en vue de dessus et (b, d, f, h) en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différentes concentrations non-équimolaires de Na<sub>2</sub>S et SnCl<sub>2</sub>. Les concentrations de Na<sub>2</sub>S et SnCl<sub>2</sub> utilisées sont respectivement (a, b) 10 mM et 50 mM, (c, d) 30 mM et 50 mM, (e, f) 50 mM et 30 mM, et (g, h) 50 mM et 10 mM. Le dépôt est effectué en 40 cycles SILAR. Les inserts présentent les photographies des échantillons correspondants.

### 5.2.3.2 Diffraction des rayons X

Les clichés de DRX collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS obtenues après 10, 20, 30 ou 40 cycles SILAR avec une concentration de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> de 50 mM sont présentées Figure 5.13.

Les pics de diffractions observés sur tous les clichés de DRX à 21,5°, 30,4°, 35,4°, 41,6°, 45,5°, 50,6°, 55,7°, 58,8°, 60,4° et 61,9° sont attribués à la couche d'ITO recouvrant le substrat de verre (fiche ICDD N°06-0416). Le pic observé à 37,6° peut être associé aux plans (411) de l'ITO (rapporté à 37,7° d'après la fiche ICDD N°06-0416), mais aussi aux plans (004) de la phase anatase de la coquille de TiO<sub>2</sub> (rapporté à 37,8° d'après la fiche ICDD N°21-1272). Le pic de diffraction le plus intense, identifié à 34,6°, est associé aux plan (002) des nanofils de ZnO, tandis que les pics de plus faible intensité observés à 36,4°, 47,5° et 63,0° correspondent respectivement aux plans (101), (102) et (103) des nanoparticules de ZnO composant la couche d'amorce (fiche ICDD N°36-1451).

Les nombreux autres pics de diffraction observés sur les différents clichés de DRX sont tous attribués à la phase cubique π-SnS. Les angles de Bragg de diffraction de la phase π-SnS ont été identifiés expérimentalement par Nair *et al.* sur une couche mince de SnS élaborée par dépôt en bain chimique [676]. En l'absence d'une fiche ICDD disponible de la phase π-SnS, ces mesures sont utilisées comme référence pour l'attribution des pics de diffraction observés sur la Figure 5.13. Les positions de l'ensemble des pics de DRX attribués à coquille de SnS déposée par procédé SILAR sont résumées dans le Tableau 5.2.

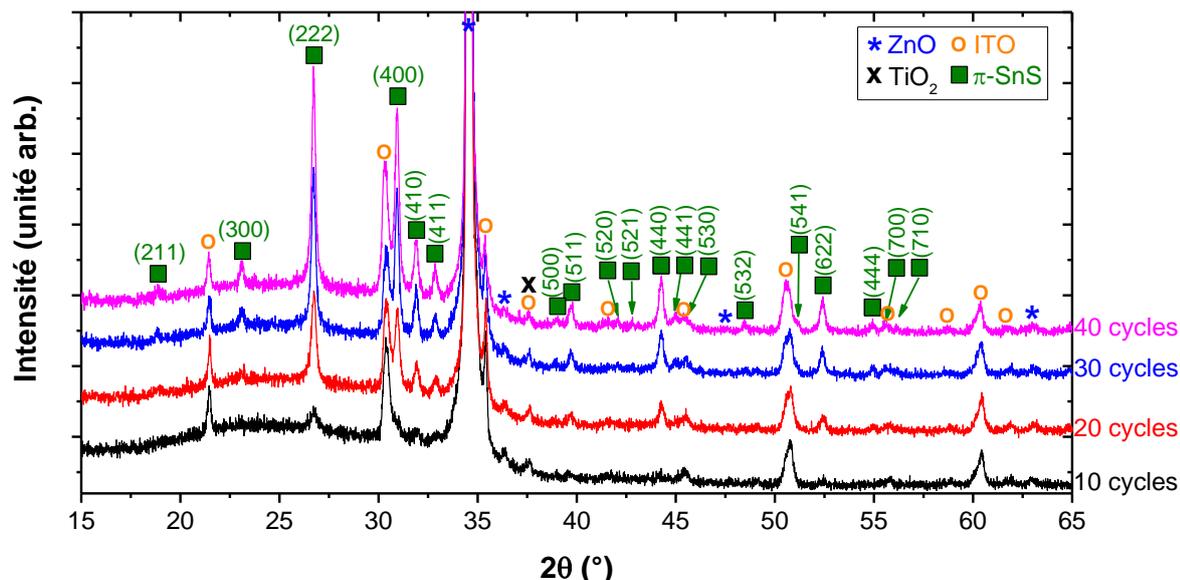


Figure 5.13 Clichés de DRX collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différents nombres de cycles SILAR. Une concentration équimolaire de 50 mM de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> est utilisée.

2θ (°)			2θ (°)		
SILAR	Ref. [676]	(hkl)	SILAR	Ref. [676]	(hkl)
18,9	18,74	(211)	44,3	44,18	(440)
23,1	23,01	(300)	45,0	44,90	(441)
26,7	26,63	(222)	45,6	45,61	(530)
30,9	30,84	(400)	48,5	48,38	(532)
31,9	31,82	(410)	51,1	51,04	(541)
32,9	32,76	(411)	52,4	52,33	(622)
38,9	38,83	(500)	54,9	54,85	(444)
39,7	39,63	(511)	55,6	55,47	(700)
42,1	41,95	(520)	56,1	56,08	(710)
42,8	42,71	(521)			

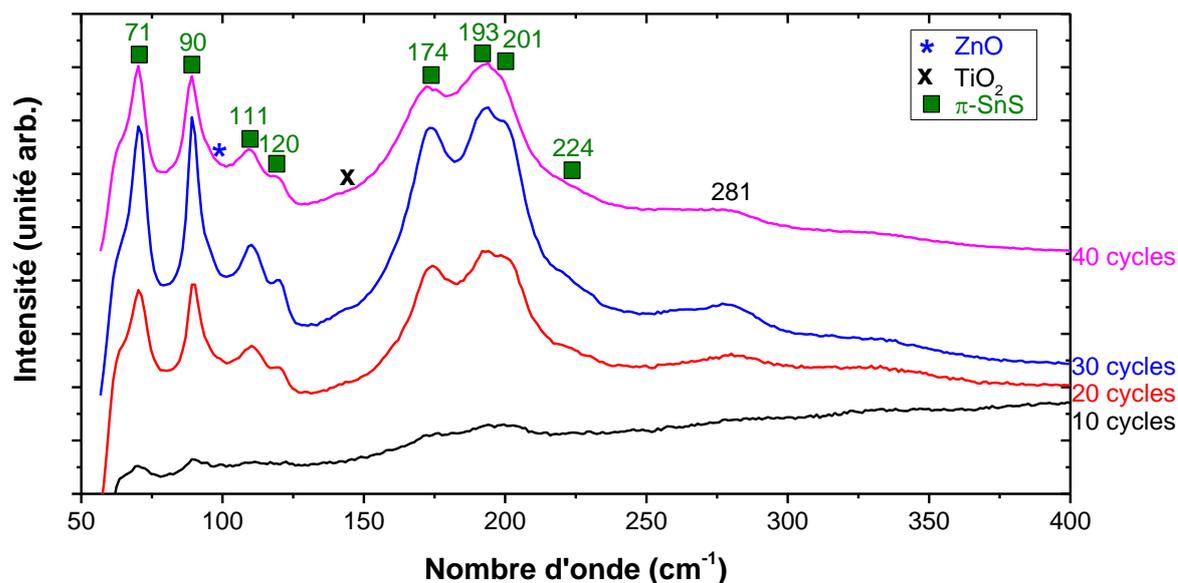
Tableau 5.2 Positions des pics de DRX correspondant à la coquille de SnS déposée par procédé SILAR sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>, par rapport aux positions des pics de DRX de la phase π-SnS mesurées expérimentalement par Nair *et al.* [676].

Le cliché de DRX collecté après le dépôt de 10 cycles révèle des pics de diffraction d'intensité faible à 26,7°, 31,9°, 32,9°, 39,7° et 52,4°. L'intensité de ces derniers augmente ensuite pour 20, 30 et 40 cycles en raison de la plus grande quantité de SnS déposée sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>, ce qui permet également de distinguer de nouveaux pics. Le pic de diffraction le plus intense, observé à 26,7°, est associé aux plans (222) de la phase π-SnS. Les trois pics d'intensité significative identifiés à 30,9°, 31,9° et 32,9° correspondent respectivement aux plans (400), (410) et (411) de la phase π-SnS. Ces trois pics sont caractéristiques de la phase π-SnS et permettent d'exclure les phases cubiques rocksalt ou blende de zinc de SnS [698]. Les pics restant, d'intensité plus faible, observés à 18,9°, 23,1°, 38,9°, 39,7°, 42,1°, 42,8°, 44,3°, 45,0°, 45,6°, 48,5°, 51,1°, 52,4°, 54,9°, 55,6° et 56,1° sont

attribués respectivement aux plans (211), (300), (500), (511), (520), (521), (440), (441), (530), (532), (541), (622), (444), (700), et (710) de la phase  $\pi$ -SnS (Tableau 5.2). Aucun autre pic de diffraction pouvant indiquer la présence significative de phases parasites, telles que la phase  $\alpha$ -SnS (fiche ICDD N°039-0354), SnS<sub>2</sub> (fiche ICDD N°23-0677), Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (fiche ICDD N°14-0619) ou SnO<sub>2</sub> (fiches ICDD N°01-080-3912 et N°04-012-0773), n'est observé sur ces clichés de DRX.

### 5.2.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS obtenues après 10, 20, 30 ou 40 cycles SILAR pour une concentration équimolaire de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> de 50 mM sont présentés Figure 5.14. Les mesures sont effectuées avec un laser d'une faible puissance de 0,1 mW afin d'éviter de provoquer la formation de la phase SnS<sub>2</sub> [699].



**Figure 5.14** Spectres de diffusion Raman collectés sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différents nombres de cycles SILAR. Une concentration équimolaire de 50 mM de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> est utilisée.

Des raies Raman sont déjà observées à 71 cm<sup>-1</sup>, 90 cm<sup>-1</sup>, 174 cm<sup>-1</sup>, et autour de 195 cm<sup>-1</sup> sur le spectre collecté pour un dépôt de 10 cycles SILAR. Celles-ci apparaissent bien plus intenses dans le cas des dépôts de 20, 30 et 40 cycles SILAR. On remarque alors que la raie large observée autour de 195 cm<sup>-1</sup> est composée de deux raies centrées autour de 193 cm<sup>-1</sup> et 201 cm<sup>-1</sup> qui se chevauchent. Des raies Raman de plus faible intensité sont également observées à 111 cm<sup>-1</sup> et 120 cm<sup>-1</sup>, et une raie relativement large est identifiée à 224 cm<sup>-1</sup>. Les positions de toutes ces raies correspondent très bien aux modes Raman de la phase  $\pi$ -SnS mesurés expérimentalement par Abutbul *et al.* à 59 cm<sup>-1</sup>, 71 cm<sup>-1</sup>, 90 cm<sup>-1</sup>, 112 cm<sup>-1</sup>, 123 cm<sup>-1</sup>, 176 cm<sup>-1</sup>, 192 cm<sup>-1</sup>, 202 cm<sup>-1</sup> et 224 cm<sup>-1</sup> (voir Tableau 5.3) [699]. On note également que la forme générale des spectres de diffusion Raman présentés Figure 5.14 ainsi que les intensités

relatives de ces différents modes sont similaires aux spectres mesurés par Abutbul *et al.* [699]. Certains modes Raman de la phase  $\pi$ -SnS, identifiés à 71 cm<sup>-1</sup>, 174 cm<sup>-1</sup>, 193 cm<sup>-1</sup> et 224 cm<sup>-1</sup> sont typiquement proches des modes Raman de la phase  $\alpha$ -SnS de symétries A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub> et B<sub>3g</sub> (voir Tableau 5.3), tandis que les autres raies sont spécifiques à la phase  $\pi$ -SnS.

D'après Skelton *et al.*, la phase  $\pi$ -SnS présente 189 modes optiques de symétrie A, E (deux fois dégénérés) et T (trois fois dégénérés) selon la représentation irréductible  $\Gamma_{opt} = 16A + 16E + 47T$  (5.4) [737]. Les positions des modes Raman correspondants calculées théoriquement sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (voir Tableau 5.3) [737]. L'attribution des symétries aux différents modes Raman reste toutefois une question ouverte.

Phase	Modes Raman [cm <sup>-1</sup> ] (symétrie)									
$\alpha$ -SnS [699]	-	69 (B <sub>1g</sub> )	97 (A <sub>g</sub> )	-	-	165 (B <sub>3g</sub> )	194 (A <sub>g</sub> )	-	221 (A <sub>g</sub> )	-
$\pi$ -SnS [699]	59	71	90	112	123	176	192	202	224	-
$\pi$ -SnS [737]	59 (E)	66 (A)	83 (A)	109 (A/E)	119 (A)	175 (A)	187 (A/E)	203 (A/E/T)	221 (A)	-
SILAR	-	71	90	111	120	174	193	201	224	281

**Tableau 5.3** Comparaison des modes Raman de la phase  $\alpha$ -SnS et de la phase  $\pi$ -SnS observés expérimentalement par Abutbul *et al.* [699], calculés théoriquement par Skelton *et al.* [737], par rapport aux modes Raman correspondants à la coquille de SnS déposée par procédé SILAR sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>.

Des raies Raman larges et de faible intensité observés à 99 cm<sup>-1</sup> et 144 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribués au substrat avec respectivement le mode E<sub>2</sub><sup>low</sup> du ZnO [232] et E<sub>g</sub> du TiO<sub>2</sub> [732]. Une dernière raie relativement large centrée à 281 cm<sup>-1</sup> n'est pas clairement identifiée. Celle-ci pourrait correspondre à un mode A<sub>g</sub> ou B<sub>2g</sub> de la phase  $\alpha$ -SnS rapporté respectivement à 260 cm<sup>-1</sup> [738] et 288 cm<sup>-1</sup> [739]. Une raie de forme similaire est toutefois observée à environ 275 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de diffusion Raman collecté sur une couche mince de SnS identifié comme étant de phase  $\pi$  [740]. Enfin, l'absence de modes à 307 cm<sup>-1</sup>, 312 cm<sup>-1</sup> et 632 cm<sup>-1</sup> rejette la possibilité des phases Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> [701].

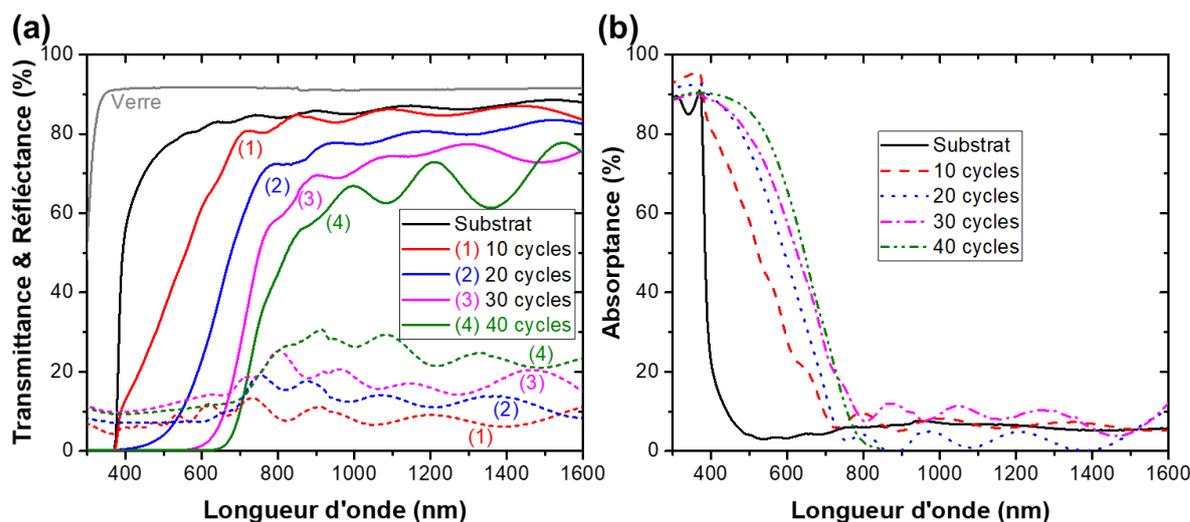
Ainsi, d'après les mesures de DRX et de spectroscopie de diffusion Raman, les coquilles de SnS formés par procédé SILAR sont cristallisés selon la phase  $\pi$ . Les deux techniques suggèrent une haute cristallinité du SnS, ce qui est remarquable compte tenu du fait que le dépôt est effectué à température ambiante, sans recuit post-dépôt. On souligne également l'absence de phases parasites significatives, telles que  $\alpha$ -SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> qui sont susceptibles d'être observés au sein des couches de SnS déposée par SILAR [687, 724].

#### 5.2.3.4 Spectroscopie UV-Vis

Des mesures de spectroscopie UV-Vis ont ensuite été effectuées afin d'évaluer la transmittance (*T*) et la réflectance (*R*) optique des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS déposées sur verre/ITO. Les spectres obtenus pour un dépôt

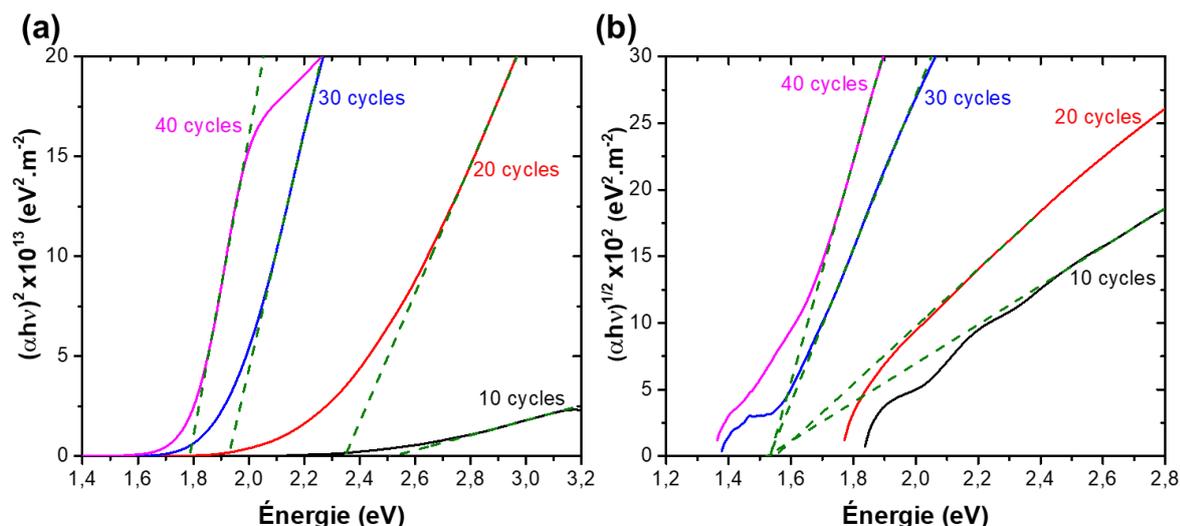
effectué par procédé SILAR de 10, 20, 30 et 40 cycles, avec une concentration de 50 mM, sont présentées Figure 5.15a. Ces mesures ont été effectuées entre 250 nm et 2500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950 équipé d'une sphère intégrante. Les spectres d'absorptance optique ( $A$ ) correspondant sont ensuite déterminés par  $A = 100 \% - T - R$  (5.5) et présentés Figure 5.15b. La transmittance et l'absorptance du substrat formé par des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> sur verre/ITO sont également présentés à titre de référence Figure 5.15a et Figure 5.15b, respectivement.

L'effet significatif d'absorption de la lumière visible par la coquille de SnS est observé à partir de 10 cycles avec le décalage des spectres d'absorptance optique vers les longueurs d'ondes plus élevées par rapport au spectre d'absorptance du substrat (Figure 5.15b). L'absorptance de ce dernier est supérieur à 85 % en dessous de 375 nm, puis chute brutalement en dessous de 10 % à partir de 440 nm. En revanche pour 40 cycles SILAR, l'absorptance optique est supérieure à 85 % jusqu'à 500 nm puis diminue plus graduellement à moins de 10 % pour les longueurs d'ondes supérieures à 760 nm.



**Figure 5.15** (a) Mesures de transmittance (lignes pleines) et de réflectance (lignes pointillées) optiques effectuées sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différents nombres de cycles SILAR. La mesure de transmittance du substrat formé par les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> sur verre/ITO est également présentée. (b) Mesures d'absorptance correspondantes.

La bande d'énergie interdite du SnS de phase  $\pi$  est estimée par la méthode de Tauc suivant la formule (4.3). Le coefficient d'absorption est évalué par l'analyse « double passage » de façon à prendre en compte la réflexion à l'interface entre la coquille de TiO<sub>2</sub> et la coquille de SnS (voir Chapitre 4, section 4.2.2.6). Les courbes de Tauc obtenues sont présentées Figure 5.16a dans le cas d'une transition directe ( $n=2$ ) et Figure 5.16b dans le cas d'une transition indirecte ( $n=1/2$ ). L'intersection de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abscisses donne une estimation de la valeur de la bande d'énergie interdite.



**Figure 5.16** Diagrammes de Tauc des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS pour différents nombres de cycles SILAR. (a) Pour une bande d'énergie interdite directe ( $n=2$ ) et (b) pour une bande d'énergie interdite indirecte ( $n=1/2$ ). Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est calculé par une analyse « double passage ».

Que ce soit pour les transitions directes ( $n=2$ ) ou pour les transitions indirectes ( $n=1/2$ ), le tracé de  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $h\nu$  présente une partie linéaire. Cela permet d'obtenir une valeur de la bande d'énergie interdite pour les deux types de transitions. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 5.4 suivant :

Type de transition	10 cycles	20 cycles	30 cycles	40 cycles
Directe [eV]	2,52	2,34	1,92	1,79
Indirecte [eV]	1,52	1,55	1,53	1,53

**Tableau 5.4** Valeurs de la bande d'énergie interdite estimées par la méthode de Tauc avec une analyse « double passage » dans le cas d'une transition directe ou indirecte pour la coquille de SnS formée après différents nombres de cycles SILAR sur un substrat composé d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> déposées sur verre/ITO.

Les valeurs des transitions directes diminuent de 2,52 eV à 1,79 eV pour une coquille de SnS formée après 10 cycles et 40 cycles respectivement, probablement en raison du recouvrement incomplet des nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> par la couche de SnS pour les dépôts inférieurs à 40 cycles. La bande d'énergie interdite de 1,79 eV calculée dans ce dernier cas est relativement bien en accord avec les mesures expérimentales rapportées dans la littérature pour la phase  $\pi$ -SnS, compris entre 1,64 eV et 1,75 eV [676, 679, 695, 705]. On note que ces estimations sont typiquement effectuées en négligeant la première réflexion de la couche de SnS avec le substrat, ce qui peut expliquer en partie les valeurs légèrement inférieures à 1,79 eV rapportées dans la littérature [741]. La bande d'énergie interdite indirecte, estimée entre 1,52 eV et 1,55 eV, est également en très bon accord avec la valeur de 1,53 eV rapportée par Abutbul *et al.* pour des nanoparticules de phase  $\pi$ -SnS [699].

Les mesures de DRX, de spectroscopie de diffusion Raman, et de spectroscopie UV-Vis ont également été effectuées sur les autres séries d'échantillons, élaborés par procédé SILAR en fixant le nombre de cycles et en variant la concentration de SnCl<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>S de façon équimolaire ou non-équimolaire. Les clichés de DRX et les spectres de diffusion Raman apparaissent globalement identiques aux résultats présentés ci-dessus et la phase  $\pi$ -SnS est identifiée. Les valeurs de la bande d'énergie interdite sont également similaires à ce qui a été présenté pour les échantillons élaborés en faisant varier le nombre de cycles SILAR.

#### 5.2.4 Nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> par croissance localisée

Suite à l'optimisation du dépôt de la coquille de SnS sur des réseaux de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenus par une croissance spontanée standard, le dépôt de SnS par SILAR est effectué sur un réseau de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> localisé, élaboré suivant l'approche présentée au Chapitre 3.

Les nanofils de ZnO localisés sont formés sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'amorce de ZnO déposée par trempage et préparée par lithographie assistée par nano-impulsion. La couche d'amorce est réalisée par un seul trempage avec une vitesse de retrait de 3,3 mm.s<sup>-1</sup> suivi d'un recuit à 300°C pendant 10 min, puis à 500°C pendant 1 h. La lithographie assistée par nano-impulsion est effectuée selon le protocole présenté au Chapitre 3, section 3.2 de façon à former un motif hexagonal avec une période de trou d'environ 1  $\mu$ m et un diamètre de trou moyen d'environ 130 nm dans la résine de PMMA recouvrant la couche d'amorce. Le dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO est ensuite effectué avec une concentration de 30 mM, une température de dépôt de 90°C et un temps de dépôt de 3 heures. Le PMMA résiduel est ensuite éliminé par une gravure plasma oxygène. Le dépôt de la coquille de TiO<sub>2</sub> par ALD, suivi du recuit thermique de cristallisation, est effectué selon le protocole établi en section 5.2.1. Le dépôt de la coquille de SnS par SILAR est finalement effectué selon le protocole présenté en section 5.1.3.2 avec une concentration équimolaire de Na<sub>2</sub>S et de SnCl<sub>2</sub> de 50 mM et un nombre total de 40 cycles.

##### 5.2.4.1 Dépôt de la coquille de SnS

La morphologie des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> localisées utilisées comme substrat pour le dépôt de SnS par SILAR est présentée Figure 5.17(a,b) par des images MEB en vue de dessus et en coupe transverse, respectivement. La croissance localisée des nanofils, permettant de contrôler leur densité, est bien observée. La longueur et le diamètre moyens des nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> est de 2717  $\pm$  185 nm et 301  $\pm$  34 nm, respectivement.

Les images MEB en vue de dessus et en coupe transverse collectées suite au dépôt du SnS par SILAR sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> localisés sont présentées respectivement Figure 5.17(c,d) et Figure 5.17(e,f). Ces images mettent en évidence la formation d'une couche compacte, continue et rugueuse qui enrobe les nanofils avec une bien meilleure conformité et uniformité que les couches de SnS formées sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenus par une

croissance spontanée. L'image MEB en coupe transverse à fort grandissement, présentée Figure 5.17f, souligne la bonne conformité de la coquille de SnS jusqu'à la base des nanofils.

La faible densité des nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> localisés, et leurs dimensions plus importantes que celles des nanofils spontanés standard, semblent faciliter le contrôle du dépôt de la coquille de SnS par SILAR. Le diamètre moyen de  $379 \pm 35$  nm de ces hétérostructures suggère que l'épaisseur de la couche de SnS est de l'ordre de 40 nm. Cela correspond typiquement à l'épaisseur optimale déterminée dans le cas d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CdTe par simulation optique [143, 346].

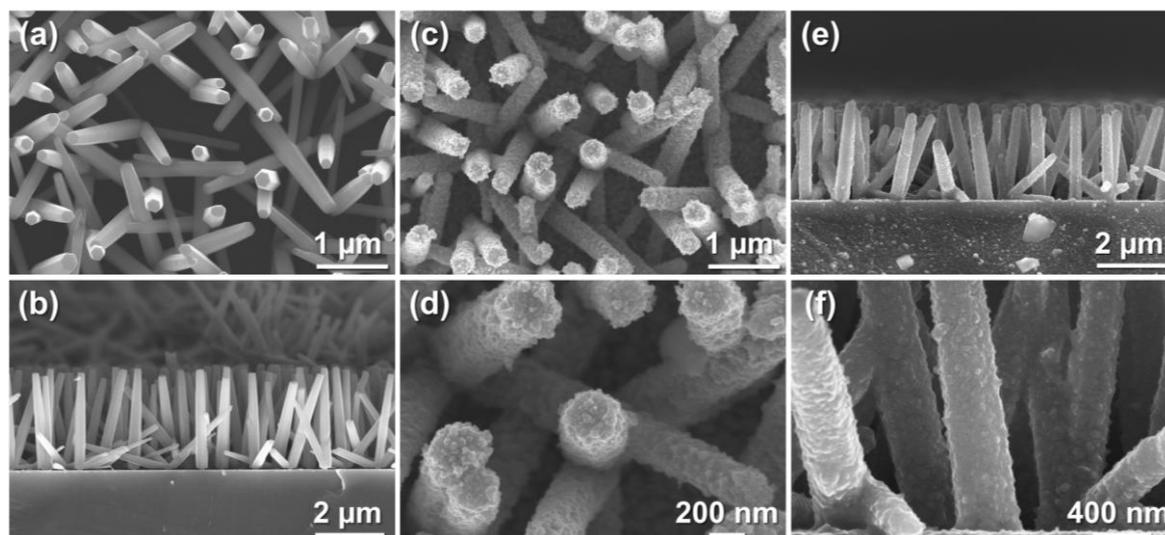


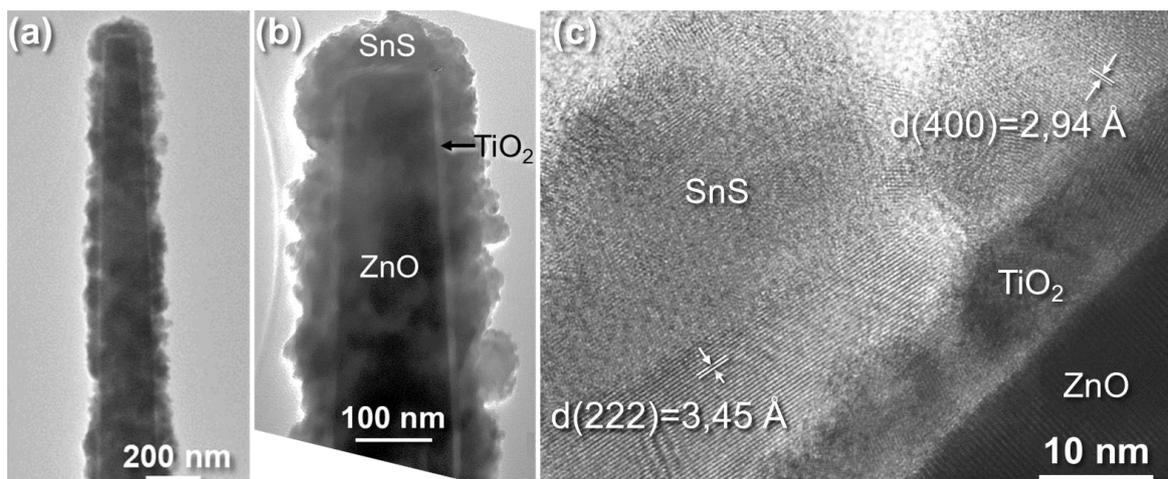
Figure 5.17 Images MEB (a, c, e) en vue de dessus et (b, d, e) en coupe transverse des hétérostructures cœurs-coquilles localisées à nanofils de (a, b) ZnO/TiO<sub>2</sub> et (c-f) ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS.

#### 5.2.4.2 Caractérisations structurales et chimiques

Les propriétés structurales et chimiques des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS ont ensuite été caractérisées à l'échelle locale par imagerie TEM, HRTEM et EDS-STEM.

##### Microscope électronique à transmission

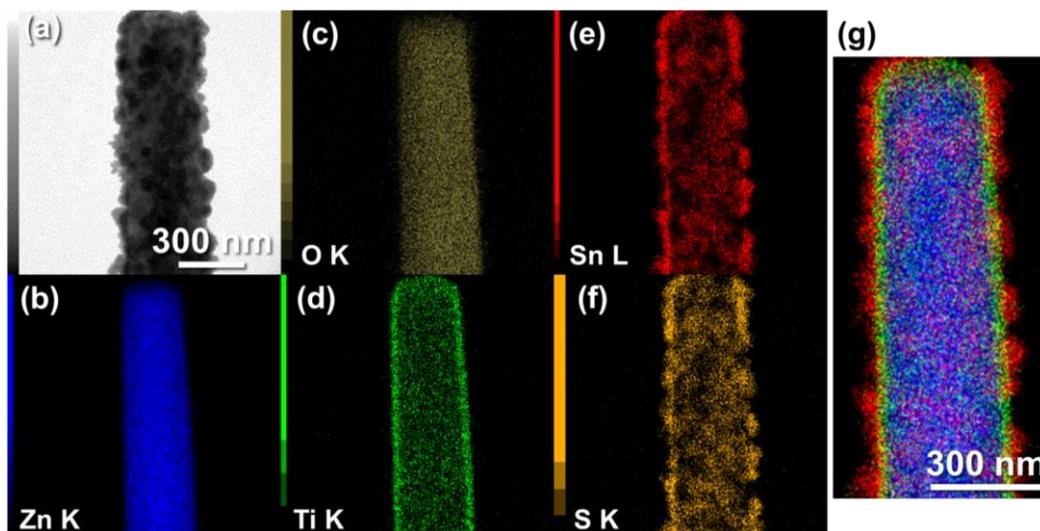
Les images TEM collectées sur une hétérostructure cœur-coquille à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS, présentées Figure 5.18(a,b), confirment la bonne conformité de la coquille de SnS de la base jusqu'au sommet du nanofil. L'épaisseur moyenne de la coquille est estimée à  $56 \pm 9$  nm, ce qui correspond à une vitesse de dépôt de 1,4 nm par cycle. Une image HRTEM, présentée Figure 5.18c, montrant les trois interfaces, ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS, confirme la bonne cristallisation de la couche de SnS. Les distances interplanaires de 3,45 Å et de 2,94 Å mesurées sur cette image peuvent être respectivement associées aux plans (222) et (400) de la phase  $\pi$ -SnS. La distance entre ces plans est estimée respectivement à 3,35 Å et 2,90 Å par Nair *et al.* [676].



**Figure 5.18** (a) Image TEM d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS. (b) Image TEM correspondante à plus fort grandissement au niveau du dessus du nanofil. (c) Image HRTEM montrant l'interface entre la coquille de SnS, de TiO<sub>2</sub>, et le nanofil de ZnO.

### Cartographies EDS-STEM

Des cartographies EDS ont été collectées par STEM à l'intérieur d'un microscope JEOL 2100F FEG présentant une tension d'opération de 200 kV et une résolution spatiale de 0,2 nm dans le mode de balayage. Un détecteur SDD Centurio avec un angle solide allant jusqu'à 0,98 steradians est utilisé. Ces mesures ont été effectuées par Laetitia Rapenne (LMGP).



**Figure 5.19** Image STEM en champ clair d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofil de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS. (b-f) Cartographies EDS-STEM correspondantes des éléments (b) Zn, (c) O, (d) Ti, (e) Sn, et (f) S. (g) Superposition des cartographies EDS-STEM des éléments Zn, Ti, et Sn. La barre d'échelle de 300 nm est valide pour les images (a-f).

Les cartographies EDS-STEM des éléments chimiques Zn, O, Ti, Sn, et S montrant leur distribution spatiale au sein d'une hétérostructure cœur-coquille à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS sont présentées Figure 5.19(b,c,d,e,f), respectivement. Le signal des éléments Zn et O est clairement résolu au cœur de l'hétérostructure, tandis que le signal

correspondant aux éléments Ti, S et Sn est significativement plus intense aux extrémités de l'hétérostructure correspondant aux différentes coquilles. La superposition des cartographies des éléments Zn, Ti, et Sn présentée Figure 5.19g permet de reconstruire l'hétérostructure complète et confirme la bonne conformité et uniformité de la coquille de TiO<sub>2</sub> et de la coquille de SnS sur le nanofils de ZnO.

## 5.3 Cellules solaires à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS

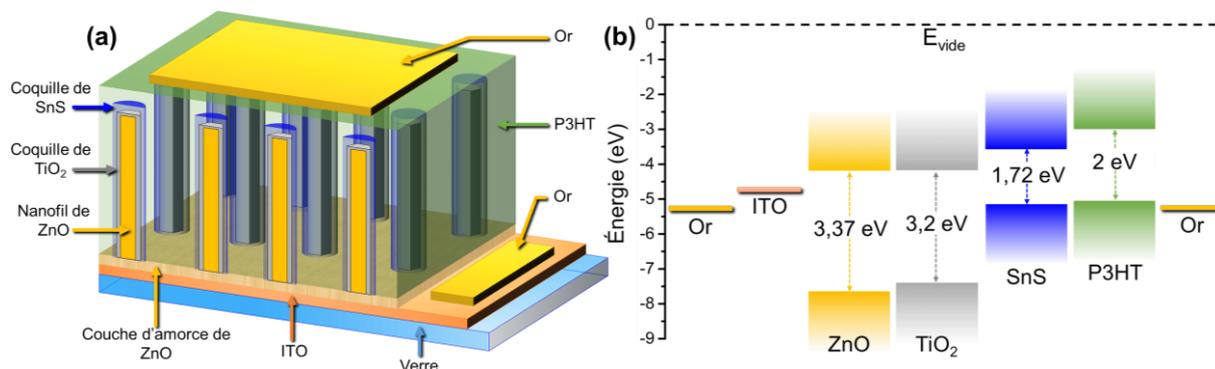
L'intégration du SnS au sein de cellules solaires par formation d'une hétérojonction *p-n* avec le ZnO est rapportée uniquement dans le cas de la phase  $\alpha$ , pour des hétérostructures de type bicouches avec un rendement de conversion de 0,01 % [714], et pour des hétérostructures radiales à nanofils de ZnO avec un rendement de conversion de 1,2 % [677]. La possibilité originale de combiner la phase  $\pi$ -SnS avec les nanofils de ZnO, de façon à former des hétérostructures radiales de type cœurs-coquilles, rapporté dans la section précédente, offre de nouvelles perspectives quant à l'intégration du SnS au sein de dispositifs fonctionnels, notamment en tant qu'alternative à la phase  $\alpha$ -SnS.

Dans cette section, les performances des cellules solaires composées d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/ $\pi$ -SnS sont évaluées. Pour ce faire, ces hétérostructures sont recouvertes d'un matériau transporteur de trous, le P3HT, par dépôt par trempage. Les cellules complètes sont préparées en déposant un contact d'or par évaporation thermique sur une surface circulaire de 0,8 mm<sup>2</sup>. Les courbes J-V sont mesurées sous obscurité, puis sous illumination à l'aide d'un multimètre Keithley 2400 au LMGP. Un simulateur solaire Newport AAA 96000 d'Oriel Instruments est utilisé pour la mesure sous illumination. La puissance optique est calibrée à 100 mW.cm<sup>-2</sup> (AM 1,5G) à l'aide d'une photodiode en silicium de référence

### 5.3.1 Structure de la cellule solaire

La structure complète de la cellule solaire est représentée schématiquement Figure 5.20a. L'absorption des photons incidents du spectre solaire a lieu principalement au niveau de la coquille de SnS en raison de sa bande d'énergie interdite adaptée et de son coefficient d'absorption élevé dans le domaine visible. La séparation des paires électrons-trous photo-générées s'effectue alors principalement au niveau de l'interface TiO<sub>2</sub>/SnS. Les électrons sont transportés vers le contact d'ITO à travers les nanofils de ZnO, tandis que les trous sont transportés vers le contact d'or à travers le P3HT.

Le diagramme des bandes d'énergie correspondant aux différentes couches composant cette cellule solaire est présenté Figure 5.20b. Les affinités électroniques de 3,4 eV de la phase  $\pi$ -SnS mesurée expérimentalement par XPS [742] et d'environ 4,2 eV du TiO<sub>2</sub> en phase anatase [657] sont favorables à la séparation efficace des porteurs de charge photo-générées à l'interface par la formation d'une hétérojonction de type II. Le transfert efficace des électrons du TiO<sub>2</sub> vers les nanofil de ZnO est également favorisé par l'affinité électronique de 4,2 eV du ZnO, proche de celle du TiO<sub>2</sub> [657]. Enfin, le transfert des trous de la coquille de SnS vers le P3HT est également permis par la formation d'une hétérojonction de type II, avec des niveaux d'énergie très proches entre le maximum de la bande de valence du SnS et le niveau HOMO (*highest occupied molecular orbital*) du P3HT, positionnés respectivement à 5,1 eV et 5 eV par rapport au niveau du vide [742, 743].



**Figure 5.20** (a) Représentation schématique d'une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince basée sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS. (b) Diagramme de bandes d'énergie correspondant.

### 5.3.2 Dépôt du P3HT

Le P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S) est un semiconducteur organique de type *p* avec une bande d'énergie interdite équivalente de l'ordre de 2 eV typiquement utilisé comme matériau transporteur de trous au sein de cellules solaires à absorbeur extrêmement mince [120] ou de type pérovskites [744]. Celui-ci peut également être directement utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaires hybrides [729], ou dans les cellules solaires organiques à configuration inversée [745].

Dans les cellules à absorbeur extrêmement mince intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO, l'utilisation d'une couche de P3HT s'avère souvent nécessaire. Il peut être en effet difficile dans ce type de cellules à haut facteur de forme d'extraire et de collecter efficacement les trous photo-générés en déposant directement le contact métallique par évaporation thermique sur les hétérostructures [746]. L'utilisation d'une couche de P3HT permet dans ce cas de remplir complètement le réseau de nanofils en améliorant ainsi l'extraction des trous photo-générés sur toute la longueur des nanofils. Nous présentons ci-dessous le protocole utilisé pour le dépôt d'une couche de P3HT sur des réseaux de nanofils de ZnO obtenus par croissance spontanée ou bien par croissance localisée.

#### 5.3.2.1 Protocole expérimental

Une solution de P3HT régiorégulier (Sigma Aldrich) dilué dans le chlorobenzène avec une concentration de 23 mg.mL<sup>-1</sup> est d'abord préparée. Le bécher est ensuite scellé et maintenu sous obscurité en l'entourant d'une couche de papier en aluminium.

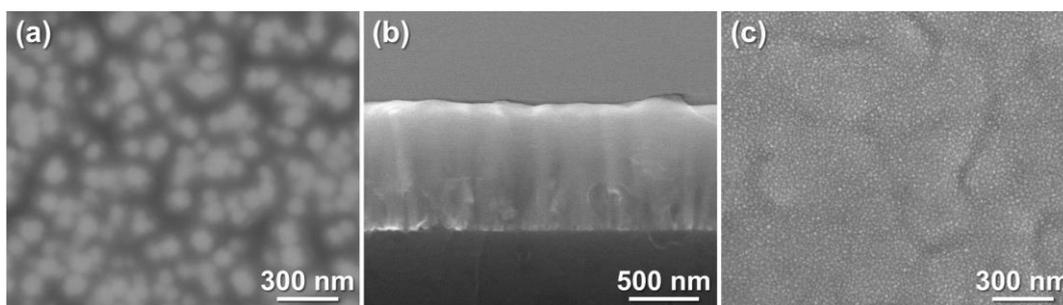
Le dépôt de P3HT est effectué sur les nanofils de ZnO par trempage. Le substrat est d'abord chauffé à 110°C pendant 5 minutes afin d'évaporer l'eau éventuellement condensée à sa surface. Celui-ci est ensuite placé avec le bécher contenant la solution de P3HT dans une chambre dont le taux d'hygrométrie est contrôlé (<15 %). Le trempage est alors effectué avec une vitesse d'insertion et de retrait du substrat de quelques millimètres par seconde. Le substrat recouvert de P3HT est alors séché à 50°C sur une plaque chauffante. Un recuit final

est effectué à l'intérieur d'un four tubulaire placé sous vide et chauffé à 170°C pendant 5 minutes.

### Nanofils de ZnO spontanés

La morphologie du dépôt de P3HT effectué sur un substrat de silicium recouvert de nanofils de ZnO standard obtenus par croissance spontanée est caractérisée par les images MEB en vue de dessus et en coupe transverse présentées Figure 5.21(a,b), respectivement. On remarque que le P3HT forme une couche relativement uniforme qui remplit entièrement le réseau de nanofils de ZnO, jusqu'à la couche d'amorce de ZnO. Grâce à cette couche de P3HT, le dépôt du contact d'or par évaporation thermique, présenté par l'image MEB en vue de dessus Figure 5.21c, forme une couche continue qui permet alors de collecter efficacement les trous photo-générés.

Il est crucial pour ce type de dispositifs de bien contrôler l'uniformité des propriétés morphologiques de la couche de P3HT [747], ainsi que le remplissage du réseau de nanofils de façon à obtenir un contact intime entre le ZnO et le P3HT [748]. Des traitements de surface du ZnO, ainsi que des traitements post-dépôt du P3HT, sont en outre susceptibles d'améliorer le contact entre le ZnO et le P3HT et donc les performances globales des dispositifs [729, 747, 749].



**Figure 5.21** Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe transverse du dépôt de P3HT effectué sur des nanofils de ZnO obtenus par croissance spontanée sur un substrat de silicium. (c) Image MEB correspondante en vue de dessus du contact d'or déposé par évaporation thermique sur le P3HT.

### Nanofils de ZnO localisés

Le dépôt de P3HT est ensuite effectué par trempage sur des nanofils de ZnO localisés formés sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'amorce de ZnO et préparé par lithographie assistée par nano-impression. Les images MEB en vue de dessus et en coupe transverse correspondantes, Figure 5.22(a,b), respectivement, révèlent que cette approche ne permet pas de remplir suffisamment le réseau de nanofil, en raison de la faible densité des nanofils et de leur dimensions relativement importantes. La couche de P3HT n'est déposée qu'au niveau de la base des nanofils. Le dépôt d'un contact métallique continu par évaporation thermique permettant de collecter efficacement les trous n'est pas possible sur ce type de structure.

Une méthode de dépôt alternative consistant à déposer quelques gouttes de la solution de P3HT directement sur le substrat à l'aide d'une pipette est alors employée pour ce type de

nanofils. Les images MEB présentées Figure 5.22(c,d) montrent qu'avec cette approche, le P3HT remplit complètement le réseau de nanofils de ZnO localisés et forme une couche de surface relativement uniforme, adaptée à la bonne formation du contact d'or.

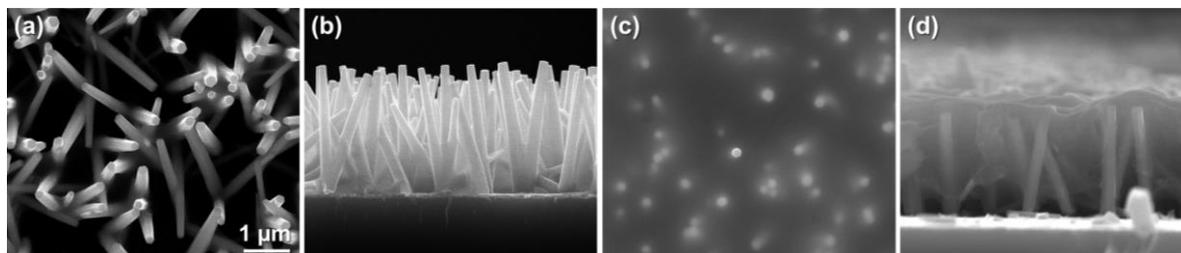


Figure 5.22 Image MEB (a, c) en vue de dessus et (b, d) en coupe transverse du dépôt de P3HT effectué (a, b) par trempage ou (c, d) par dépôt de gouttes sur des nanofils de ZnO obtenus par croissance localisée sur un substrat de silicium.

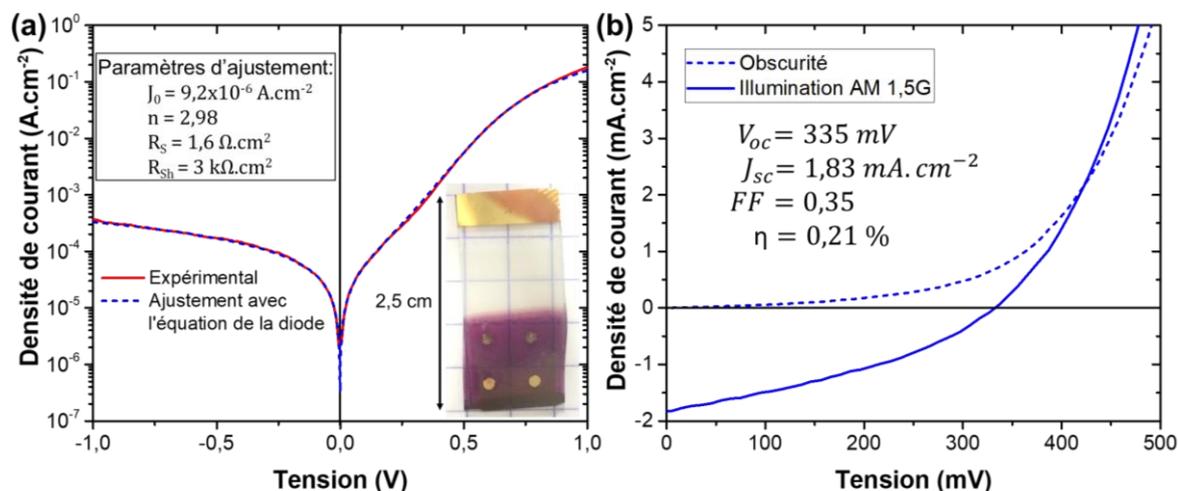
### 5.3.2.2 Caractérisation d'une cellule solaire à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> recouverts de P3HT suivant une croissance spontanée

Des caractérisations J-V ont d'abord été effectuées sur un dispositif formé sur un substrat de verre/ITO/couche d'amorce de ZnO et composé de l'empilement nanofils de ZnO, coquille de TiO<sub>2</sub>, couche de P3HT et contact d'or. Ceci afin de s'assurer des bonnes propriétés électriques de la couche de P3HT élaborée selon le protocole expérimental présenté ci-dessus.

Une courbe J-V d'un tel dispositif mesuré sous obscurité, ainsi que son ajustement à l'aide de l'équation de la diode (équation (I.19)) sont présentés Figure 5.23a. On observe bien un comportement rectificateur, indiquant la formation d'une hétérojonction *p-n* avec un facteur de rectification entre la densité de courant à +1 V et celle à -1 V d'environ 490. Le facteur d'idéalité de 2,98 extrait de l'ajustement est relativement élevé, ce qui suggère l'existence de phénomènes de recombinaisons significatifs, avec possiblement des court-circuit liés à une mauvaise conformité locale de la couche de P3HT [747]. La résistance parallèle de 3  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  est relativement faible, ce qui semble confirmer la formation de chemins de recombinaison préférentiels. La résistance série non négligeable de 1,6  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  peut être associée en partie à la coquille de TiO<sub>2</sub>, dont l'épaisseur d'environ 8 nm reste significative, et à la couche de P3HT dont les propriétés de transport électrique n'ont pas été étudiées ou optimisées dans le cadre de cette étude.

La courbe J-V mesurée sur le dispositif correspondant sous illumination, présentée Figure 5.23b, révèle une  $V_{oc}$  de 335 mV avec une  $J_{sc}$  de 1,83  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , un facteur de forme de 0,35 et un rendement de conversion de 0,21 %. Ces performances suggèrent que la succession des alignements de bandes des hétérojonctions ZnO/TiO<sub>2</sub>/P3HT permet de séparer et de transporter de façon relativement efficace les porteurs de charge photo-générés dans la couche de P3HT. Des performances du même ordre de grandeur ont été rapportées pour des dispositifs identiques [120, 729]. La valeur du facteur de forme s'avère toutefois plus faible,

ce qui peut suggérer, à nouveau, l'existence de phénomènes de recombinaisons significatifs au sein de la cellule.



**Figure 5.23** (a) Courbe J-V mesurée sous obscurité pour une cellule solaire intégrant des hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/P3HT. L'insert présente une photographie du dispositif correspondant. (b) Courbes J-V correspondantes mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G. Les nanofils de ZnO sont élaborés par croissance spontanée.

### 5.3.3 Caractérisation des cellules solaires à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS

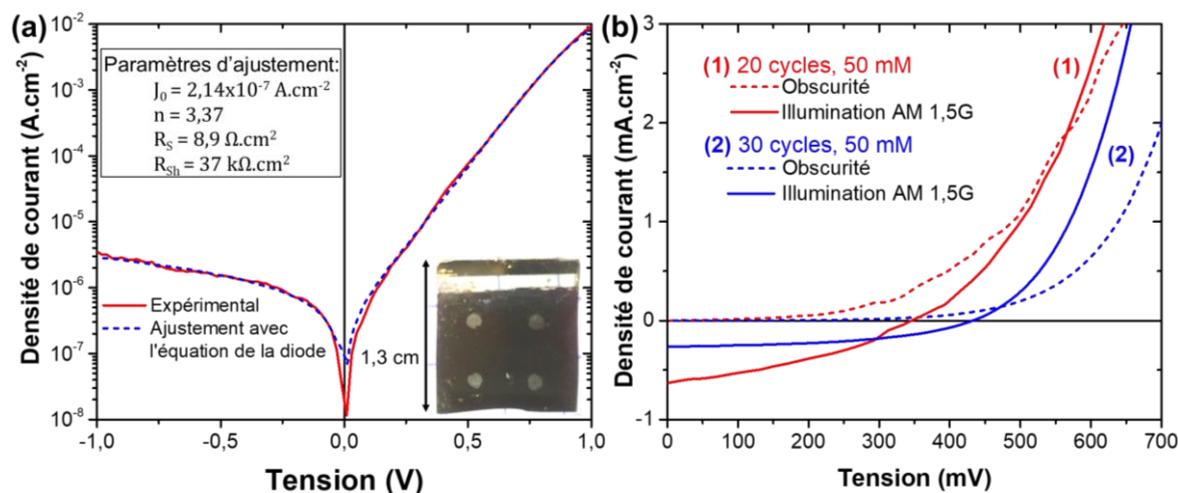
Dans cette partie, les performances photovoltaïques des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS élaborées successivement, par dépôt en bain chimique, ALD, et SILAR sur un substrat de verre/ITO recouvert d'une couche d'amorce de ZnO sont caractérisées. Le dépôt en bain chimique des nanofils est effectué soit dans le cas standard d'une croissance spontanée des nanofils, soit dans le cas d'une croissance localisée. Les dépôts des la couches de TiO<sub>2</sub> et de P3HT sont effectué suivant les protocoles établis précédemment.

#### 5.3.3.1 Nanofils spontanés

Les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS obtenues par croissance spontanée ont été caractérisées dans le cas d'une coquille de SnS déposée par SILAR dans les conditions suivantes (1) 20 cycles et une concentration de 50 mM et (2) 30 cycles et une concentration de 50 mM. Les images MEB correspondant à ces différentes conditions de dépôt sont présentées respectivement Figure 5.10(c,d), et Figure 5.10(e,f).

Une courbe J-V typique mesurée sous obscurité, ainsi que son ajustement correspondant à l'aide de l'équation de la diode (équation (1.19)), sont présentés Figure 5.24a. Le comportement rectificateur, associé à la formation d'une hétérojonction p-n au niveau de l'interface entre la coquille de TiO<sub>2</sub> et celle de SnS, est bien observée. Un facteur de

rectification significatif d'environ 2680 est calculé entre la densité de courant mesurée à +1 V et celle mesurée à -1 V. La résistance série de 8,9 Ω.cm<sup>-2</sup> extraite de l'ajustement est du même ordre que celle déterminée dans le cas d'hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/P3HT sans la coquille de SnS, ce qui suggère que cette dernière n'est pas la couche qui limite le transport électrique des charges au sein de ce dispositif. En revanche, le facteur d'idéalité de 3,37 est significativement plus élevé dans le cas d'hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS/P3HT, ce qui peut indiquer des phénomènes de recombinaisons significatifs et additionnels au niveau des interfaces TiO<sub>2</sub>/SnS et SnS/P3HT.



**Figure 5.24** (a) Courbe J-V typique mesurée sous obscurité pour une cellule solaire intégrant des hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS/P3HT. L'insert présente une photographie d'un des dispositifs mesuré correspondant. (b) Courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G pour des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS/P3HT. La coquille de SnS est élaborée par SILAR dans différentes conditions : (1) 20 cycles et une concentration de 50 mM et (2) 30 cycles et une concentration de 50 mM.

Les courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G pour les deux dispositifs sont présentées Figure 5.24b. Les performances photovoltaïques correspondantes sont résumées dans le Tableau 5.5. Des rendements de conversion relativement faible de 0,05 % à 0,08 % sont mesurés. La  $V_{oc}$  apparaît typiquement supérieure à celle mesurée pour les hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/P3HT sans la coquille de SnS. En outre, la  $V_{oc}$  augmente de 347 mV pour un dépôt de 20 cycles SILAR, à 433 mV pour un dépôt de 30 cycles SILAR. Ces deux situations correspondent, respectivement, aux cas où la coquille de SnS recouvre partiellement et totalement les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> (voir les images MEB Figure 5.10(c,d) et (e,f), respectivement). Cela justifie ainsi la cohérence de l'empilement ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS/P3HT et suggère que la formation d'hétérostructures de type II aux interfaces TiO<sub>2</sub>/SnS et SnS/P3HT a bien lieu.

En revanche, la valeur de  $J_{sc}$  est typiquement plus faible que celle mesurée pour les hétérostructures ZnO/TiO<sub>2</sub>/P3HT sans la coquille de SnS. La diminution de  $J_{sc}$  de 0,63 mA.cm<sup>-2</sup> à 0,26 mA.cm<sup>-2</sup>, lorsque le nombre de cycles augmente de 20 à 30, respectivement, suggère notamment l'existence de phénomènes de recombinaisons significatifs au niveau des interfaces TiO<sub>2</sub>/SnS et SnS/P3HT. Des mesures de photoconductivité menées par Garcia-

Angelmo *et al.* ont, de plus, montré que les propriétés physiques du SnS sont limitées par le temps de vie très faible des porteurs de charge photo-générés qui se recombinent avant leur séparation, ce qui pourrait être amélioré par des recuits [695]. La présence de phases minoritaires et parasites de type SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pourrait aussi limiter les performances [737]. Celles-ci ne sont toutefois pas détectées par DRX et par spectroscopie de diffusion Raman dans les coquilles de SnS déposées par SILAR (section 5.2.3). On note qu'il est également possible que la couche de TiO<sub>2</sub> ne recouvre pas totalement les nanofils et la couche d'amorce de ZnO, provoquant la dégradation à l'échelle locale du ZnO dans le bain acide lors du dépôt de la coquille de SnS. Cela peut typiquement favoriser la formation de courts-circuits au sein de la cellule.

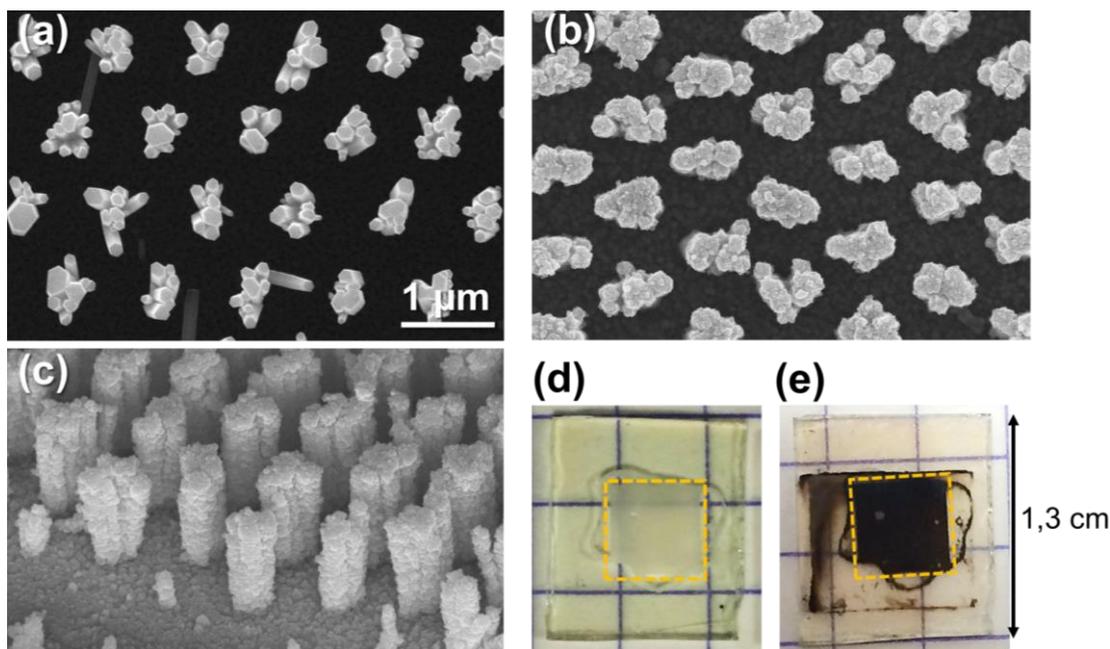
Échantillon	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA.cm <sup>-2</sup> ]	FF	η [%]
(1) 20 cycles, 50 mM	347	0,63	0,36	0,08
(2) 30 cycles, 50 mM	433	0,26	0,48	0,05

**Tableau 5.5** Caractéristiques des cellules solaires intégrant des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS recouvertes de P3HT.

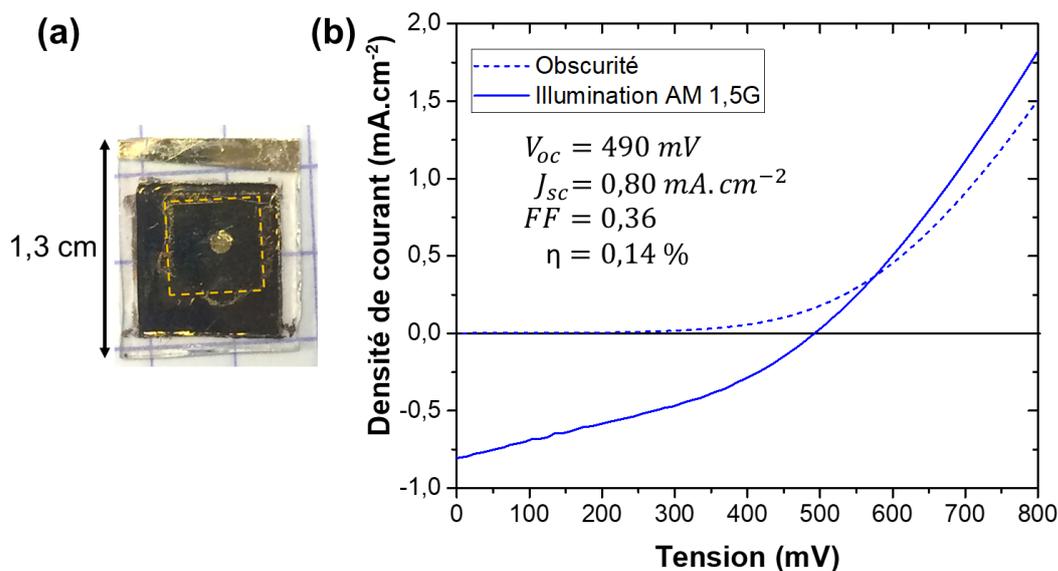
### 5.3.3.2 Nanofils localisés

Pour finir, une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince a été fabriquée et caractérisée en combinant le SnS de phase  $\pi$  à un réseau de nanofils de ZnO localisés. Les nanofils de ZnO localisés sont élaborés sur un substrat de verre/ITO recouvert d'une couche d'amorce de ZnO déposée par trois trempages successifs et préparée par lithographie assistée par nano-impression. Un motif hexagonal avec une période de trous de 1  $\mu$ m est utilisé. La croissance des nanofils de ZnO est effectuée par dépôt en bain chimique avec une concentration de 30 mM, pour une durée de 2h15 et une température de 90°C. Une image MEB en vue de dessus du réseau de nanofils de ZnO localisés obtenu est présentée Figure 5.25a.

On constate que les nanofils sont bien ordonnés selon un arrangement hexagonal et présentent une bonne verticalité. Le dépôt de la coquille de TiO<sub>2</sub> est ensuite effectué selon le protocole présentée section 5.2.1. La coquille de SnS est déposée par SILAR suivant les conditions : 60 cycles et une concentration de 50 mM. Les images MEB en vue de dessus et en vue inclinée à 45° présentées Figure 5.25(b,c), respectivement, soulignent la formation d'une coquille de SnS d'une très bonne uniformité, recouvrant les nanofils de ZnO de leur base jusqu'à leur sommet. Des photographies de l'échantillon avant et après dépôt de la coquille de SnS sont présentées Figure 5.25(a,b) et une photographie de la cellule complète, prise après le dépôt de la couche de P3HT et du contact d'or, est présentée Figure 5.26a.



**Figure 5.25** Images MEB des hétérostructures localisées cœurs-coquilles à nanofils de (a) ZnO/TiO<sub>2</sub> et (b, c) ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS. (a, b) Images MEB en vue de dessus et (c) en vue inclinée à 45°. (d, e) Photographie du substrat (d) avant et (e) après le dépôt de la coquille de SnS.



**Figure 5.26** (a) Photographie d'un échantillon composé d'hétérostructures localisées cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS recouvertes de P3HT et formées sur une couche d'amorce de ZnO déposée sur un substrat de verre/ITO. Un contact d'or circulaire d'une aire de surface de 0,8 mm<sup>2</sup> est déposé par évaporation thermique. (b) Courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination AM 1,5G pour une cellule solaire à absorbeur extrêmement mince intégrant des hétérostructures localisées ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS recouvertes de P3HT.

Les courbes J-V mesurées sous obscurité et sous illumination UV des hétérostructures localisées cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS sont présentées Figure 5.26b. Le rendement de conversion de 0,14 % est légèrement supérieur au rendement typiquement mesuré précédemment sur les hétérostructures similaires obtenues par croissance

spontanée. Cette amélioration est due à l'augmentation de la  $V_{oc}$  et de la  $J_{sc}$ , qui sont dans ce cas de l'ordre de 490 mV et 0,80 mA.cm<sup>-2</sup>, respectivement. Ces légères améliorations peuvent s'expliquer par la bonne uniformité et conformité de la coquille de SnS formée sur les nanofils de ZnO localisée. Le recouvrement de la coquille de TiO<sub>2</sub> semble également de meilleure qualité sur les réseaux de nanofils localisés, ce qui permet leur meilleure stabilité chimique dans la solution acide de SnCl<sub>2</sub> lors du dépôt de la coquille de SnS par procédé SILAR.

Les performances des cellules solaires composées d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/π-SnS restent, à ce stade, modestes. On note toutefois que celles-ci sont améliorées par rapport aux hétérostructures bicouches intégrant la phase α-SnS avec le ZnO, d'un rendement de conversion de 0,01 % [666, 714], tout en restant inférieures au rendement de conversion de 1,2 % mesuré sur des hétérostructures radiales à nanofils de ZnO/α-SnS [677]. L'originalité de cette étude est surtout soulignée par le fait que nous montrons pour la première fois la combinaison de la phase π-SnS avec les nanofils de ZnO, ainsi que l'intégration des hétérostructures correspondantes au sein de cellules solaires fonctionnelles. Nous avons également formé une des premières cellules solaires à absorbeur extrêmement mince intégrant des nanofils de ZnO localisés. La  $V_{oc}$  maximale d'une valeur de 490 mV s'avère relativement élevée et confirme la pertinence de l'empilement ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS. Les performances sont principalement limitées par le facteur de forme de 0,36 ainsi que la faible valeur de  $J_{sc}$  de 0,80 mA.cm<sup>-2</sup>. L'absorption optique élevée de la coquille de SnS dans le domaine visible, supérieure à 80 % jusqu'à ~500-550 nm (Figure 5.15b), correspond pourtant bien à l'intensité maximale du spectre solaire, rapportée à 504 nm. La faible  $J_{sc}$  mesurée suggère alors que, bien qu'une quantité importante de paires électrons-trous soit photo-générée dans la coquille de SnS, très peu d'entre elles sont séparées et collectées efficacement. L'amélioration des performances de cellules solaires basées sur les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/π-SnS/P3HT nécessite dès lors une optimisation des différentes interfaces TiO<sub>2</sub>/SnS/P3HT, par exemple par des traitements post-dépôt. Il faudrait également étudier et optimiser le dépôt et les propriétés électriques de la couche de P3HT, de façon à améliorer le transport et la collecte des trous.

## 5.4 Conclusion

Nous avons étudié, dans ce chapitre, le dépôt par SILAR d'une phase émergente du SnS, la phase  $\pi$ -SnS, sur des réseaux de nanofils de ZnO de façon à former des hétérostructures cœurs-coquilles originales composées de matériaux relativement abondants, prometteuses pour le photovoltaïque.

Pour ce faire, les nanofils de ZnO ont d'abord été recouverts d'une fine coquille de TiO<sub>2</sub> protectrice par ALD. Le recuit thermique a été optimisé afin de cristalliser le TiO<sub>2</sub> en phase anatase. La stabilité chimique du TiO<sub>2</sub> permet la protection des nanofils de ZnO dans les bains acides et basiques utilisés lors du dépôt du SnS par SILAR. Les conditions de dépôt du SnS ont été optimisées de façon à former une coquille relativement conforme sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> formés par croissance spontanée sur un substrat de verre/ITO recouvert d'une couche d'amorce de ZnO. Une coquille de SnS présentant une excellente uniformité et conformité peut de plus être obtenue sur des nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> élaborés par croissance localisée, en préparant la couche d'amorce de ZnO par lithographie assistée par nano-impulsion.

Les clichés de DRX et les spectres de diffusion Raman collectés sur ces hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/SnS indiquent que le SnS est cristallisé selon la phase cubique  $\pi$ -SnS. Aucune autres phases parasite telles que les phases  $\alpha$ -SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ou SnO<sub>2</sub> ne sont détectées par ces deux techniques. Les mesures de spectroscopie UV-Vis révèlent en outre que la coquille de SnS peut être utilisée comme couche absorbante efficace dans le domaine visible. L'évaluation de la bande d'énergie interdite par l'approche de Tauc révèle l'existence de transitions électroniques indirectes à 1,53 eV et de transitions directes à 1,79 eV, en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux rapportés pour cette phase.

Finalement, les hétérostructures cœurs-coquilles combinant les nanofils de ZnO à la phase  $\pi$ -SnS sont recouvertes d'un matériau transporteur de trous, le P3HT, et sont intégrées pour la première fois au sein de cellules solaires. La tension de circuit ouvert maximale d'une valeur de 490 mV est prometteuse, mais les performances globales restent modestes, avec un rendement de conversion maximal de 0,14 %. La faible densité de courant de court-circuit de 0,80 mA.cm<sup>-2</sup> souligne la nécessité d'optimiser les différentes interfaces composant ces hétérostructures, ainsi que l'extraction et la collecte des trous par le P3HT. La possibilité de former une coquille de SnS de phase  $\pi$  d'une bonne conformité sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> par procédé SILAR, à température ambiante, offre ainsi de nouvelles opportunités quant à l'intégration du SnS au sein de dispositifs fonctionnels pour le photovoltaïque et l'opto-électronique.





# Conclusion générale & perspectives

Cette thèse a été consacrée au développement du ZnO, semiconducteur à bande d'énergie interdite directe, biocompatible et composé d'éléments abondants, sous forme de nanofils élaborés par dépôt en bain chimique, une technique de synthèse chimique facile à mettre en œuvre, bas coût et opérant à basse température. Nous avons cherché à comprendre l'effet de la polarité sur la croissance et les propriétés des nanofils de ZnO ; à mettre en place des techniques de lithographie permettant de maîtriser l'uniformité des propriétés structurales des réseaux de nanofils sur des monocristaux pour des études fondamentales et sur des couches d'amorce polycristallines pour des études applicatives, et, enfin ; à combiner ces derniers avec des semiconducteurs de type *p* originaux, dans le but de fabriquer des hétérostructures radiales de type coeurs-coquilles pour les domaines de l'optoélectronique et de l'énergie.

Suite à une étude bibliographique approfondie rapportée au Chapitre 1, nous avons tout d'abord établi au Chapitre 2 un protocole expérimental adapté à des études fondamentales poussées, permettant de former des réseaux de nanofils de ZnO localisés présentant une excellente uniformité en termes de propriétés structurales et de polarité sur une large gamme de dimensions. Il s'agissait de combiner le dépôt en bain chimique et la lithographie assistée par faisceau d'électrons sur des monocristaux de ZnO de polarité O ou de polarité Zn fournis par l'entreprise CrysTec. Les propriétés morphologiques des réseaux de nanofils de ZnO formés sur ces deux types de monocristaux dans des conditions identiques ont été analysées précisément et couplées à une modélisation du dépôt en bain chimique, considérant les phénomènes compétitifs de transport diffusif et de réaction des réactifs à la surface des plans  $\pm c$  des nanofils lors de leur développement. L'effet de la polarité sur le mécanisme de croissance (*i.e.* allongement) des nanofils a été directement mis en évidence par la détermination de la vitesse de réaction à la surface des plans  $\pm c$  des nanofils, qui est significativement plus grande pour les nanofils de polarité Zn que pour ceux de polarité O. Cette différence a été associée à l'effet de la polarité sur la configuration des liaisons pendantes à la surface des plans  $\pm c$  des nanofils, ainsi qu'à leurs interactions spécifiques avec les espèces ioniques en solution aqueuse. Ces résultats et interprétations pourraient être soutenus et précisés par des simulations de type Monte-Carlo cinétique, associées à des expériences complémentaires permettant une meilleure connaissance du front de croissance au niveau des surfaces de polarité O et de polarité Zn, à la fois lors de la nucléation et au cours de la croissance.

La mesure statistique individuelle des propriétés de résistivité électrique effectuée sur 43 nanofils de ZnO par deux méthodes quatre pointes complémentaires a ensuite révélé une conduction en volume dans la gamme de diamètre investiguée. Une conductivité électrique élevée et moyenne de  $10,2 \text{ S.cm}^{-1}$  et  $90,9 \text{ S.cm}^{-1}$  a été respectivement déduite pour les nanofils de ZnO de polarité Zn et de polarité O. Le rôle majeur de l'hydrogène dans la forte conductivité électrique résiduelle de type  $n$  de ces nanofils a été mis en évidence par des mesures de spectroscopie de diffusion Raman et de cathodoluminescence à 5 K, révélant la présence de modes phonons et de transitions radiatives (*i.e.*  $I_4, I_5, \dots$ ) associés à des défauts ou complexes de défauts de type  $H_{BC}$ ,  $H_O$  et  $V_{Zn} - H_n$ . La nature exacte des défauts impliqués ainsi que leur densité reliée varient selon la polarité du nanofil, ce qui pourrait être précisé par des mesures complémentaires de résonance paramagnétique électronique ou bien par des protocoles affinés faisant intervenir divers traitements post-dépôt des nanofils.

Ces deux études ont ainsi révélé qu'il est critique de prendre en compte l'effet de la polarité sur la croissance et les propriétés électriques et optiques des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Ces effets devraient notamment être considérés dans le cas de nanofils de ZnO formés sur des couches d'amorce polycristallines de ZnO composées de nanoparticules de polarité mixte. Ces réseaux sont susceptible d'être composés d'un mélange de nanofils de ZnO de polarité O et de polarité Zn, introduisant dès lors des inhomogénéités électriques et optiques, ce qui peut être largement préjudiciable au bon fonctionnement des dispositifs. La question du contrôle de la polarité des couches d'amorces de ZnO apparaît donc essentielle pour les applications futures des nanofils de ZnO.

Dans le cadre du Chapitre 3, la technique de lithographie assistée par nano-impression, adaptée à des études applicatives, a été mise en place afin de contrôler la position, la densité et l'arrangement des nanofils de ZnO sur des couches d'amorce polycristallines de ZnO déposées par procédé sol-gel ou par PI-MOCVD sur un substrat de silicium. Par cette approche, des réseaux de nanofils de ZnO localisés ont pu être formés sur de grandes surfaces avec une bonne uniformité et un coût réduit. Cela permet d'envisager la possibilité de les intégrer au sein de dispositifs à grande échelle, avec des perspectives d'amélioration des performances par rapport aux réseaux de nanofils de ZnO obtenus par croissance spontanée. Les propriétés structurales de ces réseaux n'ont toutefois pas pu être encore entièrement optimisées. Les problèmes soulevés par la nucléation de plusieurs nanofils par trou, et par la présence de nanofils fortement inclinés constituent notamment des challenges technologiques importants. L'ajustement des conditions de croissance durant le dépôt en bain chimique pourrait typiquement permettre de diminuer ces inhomogénéités.

Nous avons en outre étudié le dépôt en bain chimique du ZnO sur des monocristaux de ZnO d'orientations semipolaires  $(10\bar{1}2)$  et  $(10\bar{1}\bar{2})$ . La formation de nanostructures et de nanofils de ZnO homoépitaxiés, et uniformément inclinés selon l'axe  $c$ , a été mise en évidence par imagerie MEB, HRDRX, figures de pôles de rayons X, et spectroscopie de diffusion Raman. La préparation de la surface de plan  $(20\bar{2}1)$  par lithographie assistée par faisceau d'électrons a permis de former des nanofils de ZnO localisés bien définis, très fortement inclinés par rapport à la surface du substrat, et présentant une excellente

uniformité structurale. La possibilité de former des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique sur des surfaces semipolaires originales est remarquable d'un point de vue fondamental. Cela a en effet permis une compréhension plus approfondie de leurs mécanismes de croissance sur les couches d'amorce polycristallines de ZnO composées de nanoparticules d'orientations polaires, semipolaires, et non-polaires. La question de la continuité de la polarité des nanofils formés sur les substrats semipolaires reste encore ouverte. D'un point de vue plus applicatif, l'utilisation de surfaces de nucléation semipolaire pour contrôler finement l'inclinaison des nanofils de ZnO pourrait aussi s'avérer intéressante pour le domaine de la photonique et pour les dispositifs piézoélectriques. Pour ce faire, il faudrait notamment développer l'élaboration de couches d'amorce de ZnO texturées et composées majoritairement de grains d'orientation semipolaire.

Nous nous sommes intéressés par la suite, dans le cadre du Chapitre 4 et du Chapitre 5, à la fabrication de dispositifs fonctionnels pour le domaine de l'optoélectronique, incluant les photo-détecteurs UV autoalimentés et les cellules solaires à absorbeur extrêmement mince. Ces dispositifs ont été fabriqués sur des substrats de verre/ITO en recouvrant les nanofils de ZnO par des coquilles semiconductrices de type *p*, composées d'éléments relativement abondants et non toxiques, pour former des hétérostructures radiales de type cœurs-coquilles à fort potentiel optique et électrique. Des méthodes d'élaboration chimiques relativement faciles à mettre en œuvre, à température faible ou modérée, et extensible en surface, ont été principalement employées afin de réduire les coûts de fabrication.

Une coquille de  $\text{CuCrO}_2$ , semiconducteur de type *p* à bande d'énergie interdite directe de 2,8-3,2 eV, a d'abord été déposée par AA-CVD sur un réseau de nanofils de ZnO formé par croissance spontanée, dans le but de fabriquer des photo-détecteurs UV autoalimentés. Les caractérisations de DRX, de spectroscopie de diffusion Raman, et d'imagerie TEM ont révélé que le  $\text{CuCrO}_2$  cristallise selon la phase délafossite et recouvre les nanofils avec une bonne conformité et une épaisseur d'environ 35 nm. Les cartographies ASTAR ont montré que la coquille de  $\text{CuCrO}_2$  est composée de nano-grains présentant une forme colonnaire au niveau du sommet des nanofils, sur les plans *c*, tandis que des grains plus petits sans forme bien définie sont formés sur les parois verticales des nanofils, de plans *m*. L'hétérojonction *p-n* ainsi formée par les hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/ $\text{CuCrO}_2$  présente un excellent comportement rectificateur avec des performances prometteuses pour la photo-détection UV autoalimentée. La mesure de réponse spectrale a notamment mis en évidence une valeur maximale de  $5,87 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  à 395 nm pour une tension d'opération nulle, ainsi qu'une bonne sélectivité UV-Vis de 106. Des temps de réponse en montée et en descente respectifs de 32  $\mu\text{s}$  et 35  $\mu\text{s}$  ont été mesurés, ce qui se trouve dans la gamme de valeurs de ce qui se fait de mieux dans la littérature pour les dispositifs intégrant des nanofils de ZnO. Ces hétérostructures cœurs-coquilles originales présentent donc un fort potentiel applicatif. Des améliorations significatives peuvent être attendues, notamment en ce qui concerne l'intensité de la réponse, par l'optimisation de l'épaisseur de la coquille de  $\text{CuCrO}_2$  et des dimensions des nanofils de ZnO. Il faudrait également étudier précisément l'effet des caractéristiques différentes des surfaces de plan *m* et de plan *c* du ZnO sur les propriétés de l'interface ZnO/ $\text{CuCrO}_2$ . Nous avons en effet suggéré que ces dernières sont susceptibles

d'être à l'origine des performances améliorées de l'hétérojonction  $p-n$  observée dans le cas des hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/CuCrO<sub>2</sub> par rapport aux hétérostructures similaires en configuration bicouche.

Dans la dernière étude, les nanofils de ZnO ont été combinés à une coquille de SnS, semiconducteur à bande d'énergie interdite plus petite, déposée par procédé SILAR, dans le but de fabriquer des cellules solaires à absorbeur extrêmement mince. Pour ce faire, les nanofils et la couche d'amorce de ZnO ont d'abord été recouverts par ALD d'une fine couche protectrice de TiO<sub>2</sub> cristallisée en phase anatase par un recuit thermique post-dépôt. L'optimisation des conditions de dépôt du SnS par SILAR a permis de former une coquille de SnS relativement conforme sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenus par croissance spontanée et bien plus conforme et uniforme sur les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> obtenus par croissance localisée en utilisant la technique de lithographie assistée par nano-impression développée au Chapitre 3. Les caractérisations de DRX et de spectroscopie de diffusion Raman ont mis en évidence la formation préférentielle de la phase cubique  $\pi$ -SnS, très récemment identifiée dans la littérature. La spectroscopie UV-Vis a révélé une bande d'énergie interdite indirecte de 1,53 eV et directe de 1,79 eV, avec une bonne absorption dans le domaine visible. La formation à température ambiante, par procédé SILAR, d'une coquille de phase pure  $\pi$ -SnS sur les nanofils de ZnO est remarquable et offre de nouvelles perspectives pour l'intégration du SnS au sein de dispositifs fonctionnels. Nous avons montré ainsi pour la première fois la formation d'hétérostructures cœurs-coquilles à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/ $\pi$ -SnS et leur intégration au sein de cellules solaires avec un rendement de conversion maximal modéré de 0,14 %. Les nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/ $\pi$ -SnS, élaborés par croissance spontanée ou localisée sur des substrats de verre/ITO/couche d'amorce de ZnO, ont été, pour ce faire, recouverts de P3HT. Ces cellules bénéficient d'une bonne  $V_{oc}$  atteignant jusqu'à 490 mV, mais souffrent d'un facteur de forme et d'une  $J_{sc}$  faibles. L'étude de la dynamique de séparation et de recombinaisons des porteurs de charge photo-générés aux différentes interfaces TiO<sub>2</sub>/SnS/P3HT apparaît comme une étape indispensable pour comprendre et améliorer les performances de ces dispositifs.

Ainsi, ces deux études applicatives soulignent le fort intérêt des nanofils de ZnO comme brique élémentaire de base pour la fabrication de dispositifs fonctionnels dans les domaines de l'opto-électronique et de l'énergie. Les méthodes de dépôt chimiques bas coût utilisées pour l'élaboration des différentes couches, composées principalement de matériaux abondants et non toxiques, constituent l'élément clé du potentiel applicatif de ces hétérostructures. De manière plus large, nous pouvons noter l'importance, dans le cadre des nanofils de ZnO dont la littérature demeure très vaste, de coupler des études fondamentales poussées à des études applicatives, afin d'améliorer les performances des dispositifs fonctionnels visés par une compréhension plus fine des phénomènes basiques mis en jeu.

# Bibliographie

- 1 V. Smil, *World History and Energy*, in *Encyclopedia of Energy*, 6, Elsevier, 2004, 549–561.
- 2 C. M. Cipolla, *Sources d'énergie et Histoire de l'Humanité*, **Ann. Hist. Sci. Soc.**, 3, 521–534, (1961).
- 3 G. Carbonnier and J. Grinevald, *Energie et développement*, **Rev. Int. Polit. développement**, 2, 9–28, (2011).
- 4 F. Krausmann, S. Gingrich, N. Eisenmenger, K.-H. Erb, H. Haberl, and M. Fischer-Kowalski, *Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century*, **Ecol. Econ.**, 68, 10, 2696–2705, (2009).
- 5 M. Lepetit, *XIe - XIIIe siècle, la première transition énergétique française*, *Le Monde des Moulins* n°59, Jan-2017.
- 6 J. Gimpel, *La Révolution industrielle au Moyen Âge*. Points, 2002.
- 7 M. Bloch, *Avènement et Conquêtes du Moulin à Eau*, **Ann. d'histoire économique Soc.**, 7, 36, 538–563, (1935).
- 8 British Petroleum, *BP Statistical Review of World Energy 2017*, **Br. Pet.**, 66, 1–52, (2017).
- 9 D. I. Stern, *The role of energy in economic growth*, **Ann. N. Y. Acad. Sci.**, 1219, 26–51, (2011).
- 10 J.-M. Jancovici, *L'énergie, de quoi s'agit-il exactement?*, 2017. [Online]. Available: <https://jancovici.com/transition-energetique/l-energie-et-nous/lenergie-de-quoi-sagit-il-exactement>. [Accessed: 30-Apr-2018].
- 11 M. Höök, J. Li, K. Johansson, and S. Snowden, *Growth Rates of Global Energy Systems and Future Outlooks*, **Nat. Resour. Res.**, 21, 1, 23–41, (2012).
- 12 G. Tverberg, *World Energy Consumption Since 1820 in Charts*, 2012. [Online]. Available: <https://ourfinitemworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts>. [Accessed: 29-Apr-2018].
- 13 S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, A. Brandt, and R. Miller, *Global oil depletion: A review of the evidence*, **Energy Policy**, 38, 9, 5290–5295, (2010).
- 14 P. Aghion and P. Howitt, *The economics of growth*. The MIT Press, 2009.
- 15 B. Jean-Louis, N. Hervé, and S. Claude, *L'énergie dans le monde: bilan et perspectives*, 2e édition. EDP Sciences, 2007.
- 16 A. Maddison, *Statistics on World Population, GDP, and Per Capita GDP 1-2008 AD*, Groningen, Netherlands, (2008).
- 17 N. Armaroli and V. Balzani, *The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities*, **Angew. Chemie Int. Ed.**, 46, 1–2, 52–66, (2007).
- 18 I. Chapman, *The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials*, **Energy Policy**, 64, 93–101, (2014).
- 19 M. Höök and X. Tang, *Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review*, **Energy Policy**, 52, 797–809, (2013).
- 20 N. Gagnon, C. Hall, and L. Brinker, *A Preliminary Investigation of Energy Return on*

- 21 *Energy Investment for Global Oil and Gas Production*, **Energies**, 2, 3, 490–503, (2009).
- 22 C. Hall, S. Balogh, and D. Murphy, *What is the Minimum EROI that a Sustainable Society Must Have?*, **Energies**, 2, 1, 25–47, (2009).
- 23 A. Euzen, *Le Développement durable à découvert*. Cnrs, 2013.
- 24 E. Laurent, *La face caché du pétrole*. Plon, 2006.
- 25 P. Le Billon, *The geopolitical economy of “resource wars,”* **Geopolitics**, 9, 1, 1–28, (2004).
- 26 P. Moriarty and D. Honnery, *What energy levels can the Earth sustain?*, **Energy Policy**, 37, 7, 2469–2474, (2009).
- 27 O. Ellabban, H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, *Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 39, 748–764, (2014).
- 28 N. Kannan and D. Vakeesan, *Solar energy for future world: - A review*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 62, 1092–1105, (2016).
- 29 B. J. M. de Vries, D. P. van Vuuren, and M. M. Hoogwijk, *Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach*, **Energy Policy**, 35, 4, 2590–2610, (2007).
- 30 A. Slaoui, *Électricité photovoltaïque - Matériaux et marchés*, **Tech. l'Ingénieur**, (2016).
- 31 N. S. Lewis, *Toward cost-effective solar energy use*, **Science**, 315, 5813, 798–801, (2007).
- 32 J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, *Pathways for solar photovoltaics*, **Energy Environ. Sci.**, 8, 4, 1200–1219, (2015).
- 33 G. Lepasant, *La transition énergétique face au défi des métaux critiques*. Ifri, 2018.
- 34 SolarPower Europe, *Global Market Outlook for Solar Power 2017-2021*, (2017).
- 35 I. E. Agency, *World Energy Outlook 2016 Part B: special focus on renewable energy*, OECD Publishing, (2016).
- 36 V. Smil, *Examining energy transitions: A dozen insights based on performance*, **Energy Res. Soc. Sci.**, 22, 194–197, (2016).
- 37 P. Moriarty and D. Honnery, *What is the global potential for renewable energy?*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 16, 1, 244–252, (2012).
- 38 A. Feltrin and A. Freundlich, *Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics*, **Renew. Energy**, 33, 2, 180–185, (2007).
- 39 P. Bihouix and B. De Guillebon, *Quel futur pour les métaux?*, **Géologues**, 170, 23–25, (2011).
- 40 G. Pitron, *La guerre des Métaux Rares*. Les liens qui libèrent, 2018.
- 41 C. Hocquard and S. M. Act, *Les défis des métaux «critiques»*, **Géologues**, 170, 7–14, (2010).
- 42 B. Goffé, *Les Matériaux Stratégiques pour l'Énergie*, in *Chimie et enjeux énergétiques*, Édition Diffusion Presse Sciences, 2013.
- 43 D. P. van Vuuren, B. J. Strengers, and H. J. M. De Vries, *Long-term perspectives on world metal use—a system-dynamics model*, **Resour. Policy**, 25, 4, 239–255, (1999).
- 44 C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, *Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment*, **Environ. Sci. Technol.**, 43, 6, 2072–2077, (2009).
- 45 M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, and E. Worrell, *Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals*, **Resour. Conserv. Recycl.**, 93, 1–8, (2014).
- 46 M. A. Green, *Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost*, **Prog. Photovoltaics Res. Appl.**, 9, 2, 123–135, (2001).
- 47 G. F. Brown and J. Wu, *Third generation photovoltaics*, **Laser Photonics Rev.**, 3, 4, 394–405, (2009).
- 48 R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A.

- Sherif, and N. H. Karam, *40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells*, **Appl. Phys. Lett.**, 90, 18, 183516, (2007).
- 48 D.-T. Nguyen, L. Lombez, F. Gibelli, S. Boyer-Richard, A. Le Corre, O. Durand, and J.-F. Guillemoles, *Quantitative experimental assessment of hot carrier-enhanced solar cells at room temperature*, **Nat. Energy**, 3, 3, 236–242, (2018).
- 49 X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*, **Chem. Soc. Rev.**, 42, 1, 173–201, (2013).
- 50 R. D. Schaller and V. I. Klimov, *High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion*, **Phys. Rev. Lett.**, 92, 18, 186601, (2004).
- 51 M. C. Beard, J. M. Luther, and A. J. Nozik, *The promise and challenge of nanostructured solar cells*, **Nat. Nanotechnol.**, 9, 12, 951–954, (2014).
- 52 T. Dittrich, A. Belaidi, and A. Ennaoui, *Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 95, 6, 1527–1536, (2011).
- 53 E. C. Garnett, M. L. Brongersma, Y. Cui, and M. D. McGehee, *Nanowire Solar Cells*, **Annu. Rev. Mater. Res.**, 41, 1, 269–295, (2011).
- 54 P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, *Electron Mobility and Injection Dynamics in Mesoporous ZnO, SnO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> Films Used in Dye-Sensitized Solar Cells*, **ACS Nano**, 5, 6, 5158–5166, (2011).
- 55 D. Van Dam, N. J. J. Van Hoof, Y. Cui, P. J. Van Veldhoven, E. P. A. M. Bakkers, J. Gómez Rivas, and J. E. M. Haverkort, *High-Efficiency Nanowire Solar Cells with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned Indium-Tin-Oxide Mie Scatterers*, **ACS Nano**, 10, 12, 11414–11419, (2016).
- 56 Y. Liu, Y. Li, H. Kang, T. Jin, and L. Jiao, *Design, synthesis, and energy-related applications of metal sulfides*, **Mater. Horizons**, 3, 5, 402–421, (2016).
- 57 Z. L. Wang, *Self-Powered Nanosensors and Nanosystems*, **Adv. Mater.**, 24, 2, 280–285, (2012).
- 58 A. Nechibvute, A. Chawanda, and P. Luhanga, *Piezoelectric Energy Harvesting Devices: An Alternative Energy Source for Wireless Sensors*, **Smart Mater. Res.**, 2012, 1–13, (2012).
- 59 F. K. Shaikh and S. Zeadally, *Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 55, 1041–1054, (2016).
- 60 E. Fadel, V. C. Gungor, L. Nassef, N. Akkari, M. G. A. Malik, S. Almasri, and I. F. Akyildiz, *A survey on wireless sensor networks for smart grid*, **Comput. Commun.**, 71, 22–33, (2015).
- 61 W. Tian, Y. Wang, L. Chen, and L. Li, *Self-Powered Nanoscale Photodetectors*, **Small**, 1701848, 1701848, (2017).
- 62 J. Levasseur, *Le zinc, propriétés et applications*, **Matériaux Tech.**, 81, 6, 43–52, (1993).
- 63 J. M. Hau, *Métallurgie du zinc*, **Tech. l'ingénieur**, 33, (2010).
- 64 C. Klingshirn, *ZnO: From basics towards applications*, **Phys. status solidi**, 244, 9, 3027–3073, (2007).
- 65 A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*, **Reports Prog. Phys.**, 72, 12, 126501, (2009).
- 66 D. C. Look, *Recent advances in ZnO materials and devices*, **Mater. Sci. Eng. B**, 80, 1–3, 383–387, (2001).
- 67 Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, *ZnO: growth, doping & processing*, **Mater. Today**, June 2004, 34–40, (2004).
- 68 Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, **J. Appl. Phys.**, 98, 4, 041301, (2005).
- 69 S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Recent progress in*

- processing and properties of ZnO, **Prog. Mater. Sci.**, 50, 3, 293–340, (2005).
- 70 C. Klingshirn, ZnO: Material, Physics and Applications, **ChemPhysChem**, 8, 6, 782–803, (2007).
- 71 Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects, **Proc. IEEE**, 98, 7, 1255–1268, (2010).
- 72 J. Zhou, N. S. Xu, and Z. L. Wang, Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures, **Adv. Mater.**, 18, 18, 2432–2435, (2006).
- 73 S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, **Phys. Rev. B**, 63, 7, 075205, (2001).
- 74 D. C. Look and B. Claflin, P-type doping and devices based on ZnO, **Phys. Status Solidi**, 241, 3, 624–630, (2004).
- 75 C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, and A. Walsh, Microscopic origins of electron and hole stability in ZnO, **Chem. Commun.**, 47, 12, 3386, (2011).
- 76 K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide*, 104. Springer, 2008.
- 77 A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, **Mater.**, 7, 4, 2833–2881, (2014).
- 78 P. Yang, R. Yan, and M. Fardy, Semiconductor nanowire: Whats Next?, **Nano Lett.**, 10, 5, 1529–1536, (2010).
- 79 D. Lincot, Solution growth of functional zinc oxide films and nanostructures, **MRS Bull.**, 35, October, 778–790, (2010).
- 80 A. I. Hochbaum and P. Yang, Semiconductor Nanowires for Energy Conversion, **Chem. Rev.**, 110, 1, 527–546, (2010).
- 81 A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, and X. Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications, **Prog. Quantum Electron.**, 34, 4, 191–259, (2010).
- 82 B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, and Y. Deng, Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications, **Nanoscale**, 2, 9, 1573, (2010).
- 83 S. Xu and Z. L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties, **Nano Res.**, 4, 11, 1013–1098, (2011).
- 84 J. L. Gomez and O. Tigli, Zinc oxide nanostructures: from growth to application, **J. Mater. Sci.**, 48, 2, 612–624, (2013).
- 85 J. Zúñiga-Pérez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, and G. Feuillet, Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices, **Appl. Phys. Rev.**, 3, 4, 041303, (2016).
- 86 R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, H. S. Nalwa, A. Kumar, and M. S. Akhtar, Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells, **J. Mater. Sci.**, 52, 9, 4743–4795, (2017).
- 87 M. Laurenti, S. Stassi, G. Canavese, and V. Cauda, Surface Engineering of Nanostructured ZnO Surfaces, **Adv. Mater. Interfaces**, 4, 2, 1600758, (2017).
- 88 Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, **J. Phys. Condens. Matter**, 16, 25, R829–R858, (2004).
- 89 Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton, and J. R. LaRoche, ZnO nanowire growth and devices, **Mater. Sci. Eng. R Reports**, 47, 1–2, 1–47, (2004).
- 90 G.-C. Yi, C. Wang, and W. Il Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, **Semicond. Sci. Technol.**, 20, 4, S22–S34, (2005).
- 91 A. B. Djurišić and Y. H. Leung, Optical Properties of ZnO Nanostructures, **Small**, 2, 8–9, 944–961, (2006).
- 92 L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, ZnO - nanostructures, defects, and

- devices, **Mater. Today**, 10, 5, 40–48, (2007).
- 93 I. Gonzalez-Valls and M. Lira-Cantu, *Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review*, **Energy Environ. Sci.**, 2, 1, 19–34, (2008).
- 94 Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, *ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells*, **Adv. Mater.**, 21, 41, 4087–4108, (2009).
- 95 S. Baruah and J. Dutta, *Hydrothermal growth of ZnO nanostructures*, **Sci. Technol. Adv. Mater.**, 10, 1, 013001, (2009).
- 96 M. A. Vergès, A. Mifsud, and C. J. Serna, *Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions*, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 86, 6, 959, (1990).
- 97 L. Vayssieres, *Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions*, **Adv. Mater.**, 15, 5, 464–466, (2003).
- 98 L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds*, **Nano Lett.**, 5, 7, 1231–1236, (2005).
- 99 L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, *Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays*, **Angew. Chemie**, 115, 26, 3139–3142, (2003).
- 100 M. Skompska and K. Zarebska, *Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates-a review*, **Electrochim. Acta**, 127, 467–488, (2014).
- 101 Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, *Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells*, **Small**, 6, 2, 307–312, (2010).
- 102 M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, *Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique*, **Chem. Phys. Lett.**, 363, September, 123–128, (2002).
- 103 J.-J. Wu and S.-C. Liu, *Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition*, **Adv. Mater.**, 14, 3, 215–218, (2002).
- 104 W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, and G. C. Yi, *Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods*, **Appl. Phys. Lett.**, 80, 22, 4232–4234, (2002).
- 105 P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H.-J. Choi, *Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties*, **Adv. Funct. Mater.**, 12, 5, 323, (2002).
- 106 X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, **J. Appl. Phys.**, 95, 6, 3141–3147, (2004).
- 107 Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Q. Feng, *Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach*, **Appl. Phys. Lett.**, 78, 4, 407–409, (2001).
- 108 S. C. Lyu, Y. Zhang, C. J. Lee, H. Ruh, and H. J. Lee, *Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Array by a Simple Physical Vapor-Deposition Method*, **Chem. Mater.**, 15, 17, 3294–3299, (2003).
- 109 Y. Sun, G. M. Fuge, and M. N. R. Ashfold, *Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods*, **Chem. Phys. Lett.**, 396, 1–3, 21–26, (2004).
- 110 M. H. Huang, *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*, **Science**, 292, 5523, 1897–1899, (2001).
- 111 P.-C. Chang, Z. Fan, C.-J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, and J. G. Lu, *High-performance ZnO nanowire field effect transistors*, **Appl. Phys. Lett.**, 89, 13, 133113, (2006).
- 112 V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemin, F. Donatini, I.-C.

- Robin, J. Kioseoglou, and F. Robaut, *Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity*, **ACS Nano**, **8**, 5, 4761–4770, (2014).
- 113 C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. a. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, *CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions*, **Adv. Mater.**, **17**, 12, 1512–1515, (2005).
- 114 C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang, *ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain*, **Nano Lett.**, **7**, 4, 1003–1009, (2007).
- 115 X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, *Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves*, **Science**, **316**, 5821, 102–105, (2007).
- 116 M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K. J. Choi, J.-H. Lee, and S.-H. Hong, *Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor*, **Appl. Phys. Lett.**, **93**, 26, 263103, (2008).
- 117 J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Nanowire-based dye-sensitized solar cells*, **Appl. Phys. Lett.**, **86**, 5, 053114, (2005).
- 118 M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*, **Nat. Mater.**, **4**, 6, 455–459, (2005).
- 119 J. A. Anta, E. Guillén, and R. Tena-Zaera, *ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells*, **J. Phys. Chem. C**, **116**, 21, 11413–11425, (2012).
- 120 R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Rapenne, H. Roussel, E. Kärber, E. Appert, M. Krunks, and V. Consonni, *ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Core-Shell Nanowire Heterostructure for Extremely Thin Absorber Solar Cells*, **J. Phys. Chem. C**, **121**, 18, 9672–9680, (2017).
- 121 K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, and E. S. Aydil, *Photosensitization of ZnO Nanowires with CdSe Quantum Dots for Photovoltaic Devices*, **Nano Lett.**, **7**, 6, 1793–1798, (2007).
- 122 D.-Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, and N.-G. Park, *11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System*, **J. Phys. Chem. C**, **118**, 30, 16567–16573, (2014).
- 123 H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches*, **Adv. Mater.**, **14**, 2, 158–160, (2002).
- 124 S. M. Hatch, J. Briscoe, and S. Dunn, *A Self-Powered ZnO-Nanorod/CuSCN UV Photodetector Exhibiting Rapid Response*, **Adv. Mater.**, **25**, 6, 867–871, (2013).
- 125 Z. L. Wang, *Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays*, **Science**, **312**, 5771, 242–246, (2006).
- 126 G. Zhu, R. Yang, S. Wang, and Z. L. Wang, *Flexible High-Output Nanogenerator Based on Lateral ZnO Nanowire Array*, **Nano Lett.**, **10**, 8, 3151–3155, (2010).
- 127 Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, *Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors*, **Appl. Phys. Lett.**, **84**, 18, 3654–3656, (2004).
- 128 K. J. Choi and H. W. Jang, *One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues*, **Sensors**, **10**, 4, 4083–4099, (2010).
- 129 J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, and L. Vayssieres, *Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications*, **Nanotechnology**, **17**, 19, 4995–4998, (2006).
- 130 H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, *Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods*, **Appl. Phys. Lett.**, **86**, 24, 243503, (2005).
- 131 W. I. Park and G.-C. Yi, *Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN*, **Adv. Mater.**, **16**, 1, 87–90, (2004).
- 132 S. Xu, C. Xu, Y. Liu, Y. Hu, R. Yang, Q. Yang, J.-H. Ryou, H. J. Kim, Z. Lochner, S. Choi, R. Dupuis, and Z. L. Wang, *Ordered Nanowire Array Blue/Near-UV Light Emitting Diodes*, **Adv. Mater.**, **22**, 42, 4749–4753, (2010).

- 133 C. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. M. Meng, C. S. Lee, S. S. Fan, Y. Lifshitz, and S. T. Lee, *High-Density, Ordered Ultraviolet Light-Emitting ZnO Nanowire Arrays*, **Adv. Mater.**, 15, 10, 838–841, (2003).
- 134 J. Goldberger, D. J. Sirbully, M. Law, and P. Yang, *ZnO Nanowire Transistors*, **J. Phys. Chem. B**, 109, 1, 9–14, (2005).
- 135 X. Wang, J. Zhou, J. Song, J. Liu, N. Xu, and Z. L. Wang, *Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire*, **Nano Lett.**, 6, 12, 2768–2772, (2006).
- 136 J. Zang, C. M. Li, X. Cui, J. Wang, X. Sun, H. Dong, and C. Q. Sun, *Tailoring Zinc Oxide Nanowires for High Performance Amperometric Glucose Sensor*, **Electroanalysis**, 19, 9, 1008–1014, (2007).
- 137 P.-H. Yeh, Z. Li, and Z. L. Wang, *Schottky-Gated Probe-Free ZnO Nanowire Biosensor*, **Adv. Mater.**, 21, 48, 4975–4978, (2009).
- 138 H. Y. Yue, S. Huang, J. Chang, C. Heo, F. Yao, S. Adhikari, F. Gunes, L. C. Liu, T. H. Lee, E. S. Oh, B. Li, J. J. Zhang, T. Q. Huy, N. Van Luan, and Y. H. Lee, *ZnO Nanowire Arrays on 3D Hierarchical Graphene Foam: Biomarker Detection of Parkinson's Disease*, **ACS Nano**, 8, 2, 1639–1646, (2014).
- 139 J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, and K. V. Rao, *p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices*, **Prog. Mater. Sci.**, 58, 6, 874–985, (2013).
- 140 R. Salazar, A. Delamoreanu, C. Levy-Clement, and V. Ivanova, *ZnO/CdTe and ZnO/CdS core-shell nanowire arrays for extremely thin absorber solar cells*, **Energy Procedia**, 10, 122–127, (2011).
- 141 P.-N. Ni, C.-X. Shan, S.-P. Wang, X.-Y. Liu, and D.-Z. Shen, *Self-powered spectrum-selective photodetectors fabricated from n-ZnO/p-NiO core-shell nanowire arrays*, **J. Mater. Chem. C**, 1, 29, 4445, (2013).
- 142 Y. Q. Bie, Z. M. Liao, H. Z. Zhang, G. R. Li, Y. Ye, Y. B. Zhou, J. Xu, Z. X. Qin, L. Dai, and D. P. Yu, *Self-powered, ultrafast, visible-blind UV detection and optical logical operation based on ZnO/GaN nanoscale p-n junctions*, **Adv. Mater.**, 23, 5, 649–653, (2011).
- 143 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**, 26, 7, 075401, (2015).
- 144 Y. Q. Bie, W. Wu, R. Guo, D. Yuan, S. Das, and Z. L. Wang, *Wafer-Scale High-Throughput Ordered Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays*, **Nano Lett.**, 10, 9, 3414–3419, (2010).
- 145 H. Morkoç and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- 146 H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger, and C. R. Hubbard, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS Research Associateship*, **Powder Diffr.**, 1, 02, 64–77, (1986).
- 147 C. R. A. Catlow and A. M. Stoneham, *Ionicity in solids*, **J. Phys. C Solid State Phys.**, 16, 22, 4321–4338, (1983).
- 148 P. W. Tasker, *The stability of ionic crystal surfaces*, **J. Phys. C Solid State Phys.**, 12, 22, 4977–4984, (1979).
- 149 J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera, *Polarity of oxide surfaces and nanostructures*, **Reports Prog. Phys.**, 71, 1, 016501, (2008).
- 150 C. Noguera, *Polar oxide surfaces*, **J. Phys. Condens. Matter**, 12, 31, R367–R410, (2000).
- 151 B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*, **Phys. status solidi**, 241, 2, 231–260, (2004).

- 152 C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- 153 L. Ding, C. Yang, H. He, J. Wang, Z. Tang, B. A. Foreman, F. Jiang, and W. Ge, *Verification of Gamma-7 symmetry assignment for the top valence band of ZnO by magneto-optical studies of the free A exciton state*, **New J. Phys.**, 15, 3, 033015, (2013).
- 154 W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer, *Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 65, 7, 075207, (2002).
- 155 M. R. Wagner, J.-H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, A. Hoffmann, C. Rauch, A. V. Rodina, B. K. Meyer, U. Röder, and K. Thonke, *Gamma-7 valence band symmetry related hole fine splitting of bound excitons in ZnO observed in magneto-optical studies*, **Phys. Rev. B**, 80, 20, 205203, (2009).
- 156 M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, R. Kirste, A. Hoffmann, A. V. Rodina, A. Schleife, F. Bechstedt, and M. R. Phillips, *Effects of strain on the valence band structure and exciton-polariton energies in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 88, 23, 235210, (2013).
- 157 A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. Hoffmann, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 69, 12, 125206, (2004).
- 158 D. C. Reynolds and T. C. Collins, *Emission from Excited Terminal States of Bound Exciton Complexes*, **Zeitschrift für Naturforsch. A**, 24, 9, 1311–1316, (1969).
- 159 S. Adachi, K. Hazu, T. Sota, S. Chichibu, G. Cantwell, D. C. Reynolds, and C. W. Litton, *Biexcitons and their dephasing processes in ZnO*, **Phys. status solidi**, 2, 2, 890–895, (2005).
- 160 S. F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton, *Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal*, **J. Appl. Phys.**, 93, 1, 756–758, (2003).
- 161 D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Valence-band ordering in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 60, 4, 2340–2344, (1999).
- 162 Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization*, **J. Appl. Phys.**, 84, 7, 3912–3918, (1998).
- 163 A. Mang, K. Reimann, and S. Rübenacke, *Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure*, **Solid State Commun.**, 94, 4, 251–254, (1995).
- 164 T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, *Band gap engineering based on  $Mg_xZn_{1-x}O$  and  $Cd_yZn_{1-y}O$  ternary alloy films*, **Appl. Phys. Lett.**, 78, 9, 1237–1239, (2001).
- 165 B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping*, **Phys. Rev. B**, 37, 17, 10244–10248, (1988).
- 166 K. J. Kim and Y. R. Park, *Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 78, 4, 475–477, (2001).
- 167 S. V. Bhat and F. L. Deepak, *Tuning the bandgap of ZnO by substitution with  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$* , **Solid State Commun.**, 135, 6, 345–347, (2005).
- 168 J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He, and B. H. Zhao, *Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films*, **J. Appl. Phys.**, 101, 8, 083705, (2007).
- 169 B. Wei, K. Zheng, Y. Ji, Y. Zhang, Z. Zhang, and X. Han, *Size-Dependent Bandgap Modulation of ZnO Nanowires by Tensile Strain*, **Nano Lett.**, 12, 9, 4595–4599, (2012).
- 170 L. Kuna, J. Mangeri, P.-X. Gao, and S. Nakhmanson, *Stress-Induced Shift of Band Gap in ZnO Nanowires from Finite-Element Modeling*, **Phys. Rev. Appl.**, 8, 3, 034031, (2017).

- 171 K. Lin, H. Cheng, H. Hsu, and W. Hsieh, *Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots*, **Appl. Phys. Lett.**, **88**, 26, 263117, (2006).
- 172 A. M. Smith and S. Nie, *Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering*, **Acc. Chem. Res.**, **43**, 2, 190–200, (2010).
- 173 A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Native point defects in ZnO*, **Phys. Rev. B**, **76**, 16, 165202, (2007).
- 174 Y. Tsur and I. Riess, *Self-compensation in semiconductors*, **Phys. Rev. B**, **60**, 11, 8138–8146, (1999).
- 175 F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, and G. Kresse, *Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study*, **Phys. Rev. B**, **77**, 24, 245202, (2008).
- 176 D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Electrical properties of bulk ZnO*, **Solid State Commun.**, **105**, 6, 399–401, (1998).
- 177 D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Residual Native Shallow Donor in ZnO*, **Phys. Rev. Lett.**, **82**, 12, 2552–2555, (1999).
- 178 F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, and I. Tanaka, *Energetics of native defects in ZnO*, **J. Appl. Phys.**, **90**, 2, 824–828, (2001).
- 179 F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, *Point defects in ZnO: an approach from first principles*, **Sci. Technol. Adv. Mater.**, **12**, 3, 034302, (2011).
- 180 M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *Defects in ZnO*, **J. Appl. Phys.**, **106**, 7, 071101, (2009).
- 181 S. Lany and A. Zunger, *Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides*, **Phys. Rev. Lett.**, **98**, 4, 045501, (2007).
- 182 Y.-S. Kim and C. H. Park, *Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping*, **Phys. Rev. Lett.**, **102**, 8, 086403, (2009).
- 183 S. J. Clark, J. Robertson, S. Lany, and A. Zunger, *Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals*, **Phys. Rev. B**, **81**, 11, 115311, (2010).
- 184 L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.-K. Xue, and X. Du, *Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO*, **Phys. Rev. B**, **93**, 23, 235305, (2016).
- 185 J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, M. R. Farrow, A. J. Logsdail, D. O. Scanlon, T. W. Keal, P. Sherwood, S. M. Woodley, A. A. Sokol, and A. Walsh, *Deep vs shallow nature of oxygen vacancies and consequent n-type carrier concentrations in transparent conducting oxides*, **Phys. Rev. Mater.**, **2**, 5, 054604, (2018).
- 186 A. Boonchun and W. R. L. Lambrecht, *Electronic structure of defects and doping in ZnO: Oxygen vacancy and nitrogen doping*, **Phys. status solidi**, **250**, 10, 1–11, (2013).
- 187 K. Ellmer and A. Bikowski, *Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys*, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, **49**, 41, 413002, (2016).
- 188 C. G. Van De Walle, *Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide*, **Phys. Rev. Lett.**, **85**, 5, 1012–1015, (2000).
- 189 D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*, **Phys. Rev. Lett.**, **88**, 4, 045504, (2002).
- 190 E. V. Lavrov, *Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO*, **Phys. B Condens. Matter**, **340–342**, 195–200, (2003).
- 191 E. V. Lavrov, *Hydrogen in ZnO*, **Phys. B Condens. Matter**, **404**, 23–24, 5075–5079, (2009).
- 192 R. Heinhold, A. Neiman, J. V. Kennedy, A. Markwitz, R. J. Reeves, and M. W. Allen, *Hydrogen-related excitons and their excited-state transitions in ZnO*, **Phys. Rev. B**, **95**, 5, 1–13, (2017).
- 193 C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Hydrogen In Semiconductors*, **Annu. Rev.**

- Mater. Res.**, 36, 1, 179–198, (2006).
- 194 L.-Q. Wang, X.-D. Zhou, G. J. Exarhos, L. R. Pederson, C. Wang, C. F. Windisch, and C. Yao, *Proton dynamics in ZnO nanorods quantified by in situ solid-state  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy*, **Appl. Phys. Lett.**, 91, 17, 173107, (2007).
- 195 T. Minami, S. Hirotsuchi, H. Nanto, and S. Takata, *Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 24, 10, L871–L874, (1985).
- 196 B. V. Avrutin, D. J. Silversmith, and H. Morkoç, *Doping asymmetry problem in ZnO: Current status and outlook*, **Proc. IEEE**, 98, 7, 1269–1280, (2010).
- 197 M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *Sources of n-type conductivity in ZnO*, **Phys. B Condens. Matter**, 401–402, 355–357, (2007).
- 198 H. von Wenckstern, M. Brandt, H. Schmidt, G. Biehne, R. Pickenhain, H. Hochmuth, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Donor-like defects in ZnO substrate materials and ZnO thin films*, **Appl. Phys. A**, 88, 1, 135–139, (2007).
- 199 S. Brochen, M. Lafossas, I.-C. Robin, P. Ferret, F. Gemain, J. Pernot, and G. Feuillet, *Residual and intentional n-type doping of ZnO thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy on sapphire and ZnO substrates*, **J. Appl. Phys.**, 115, 11, 113508, (2014).
- 200 S. Brochen, C. Granier, G. Feuillet, and J. Pernot, *Role of deep and shallow donor levels on n-type conductivity of hydrothermal ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 100, 5, 052115, (2012).
- 201 J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, and K. F. Brennan, *High field electron transport properties of bulk ZnO*, **J. Appl. Phys.**, 86, 12, 6864–6867, (1999).
- 202 K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method*, **Semicond. Sci. Technol.**, 20, 4, S49–S54, (2005).
- 203 D. Ehrentraut, K. Maeda, M. Kano, K. Fujii, and T. Fukuda, *Next-generation hydrothermal ZnO crystals*, **J. Cryst. Growth**, 320, 1, 18–22, (2011).
- 204 K. Ellmer, *Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 34, 21, 3097–3108, (2001).
- 205 E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stöver, *Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals*, **Phys. Status Solidi**, 66, 2, 635–648, (1981).
- 206 T. Minami, *Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes*, **Thin Solid Films**, 516, 17, 5822–5828, (2008).
- 207 Y. Liu, Y. Li, and H. Zeng, *ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing*, **J. Nanomater.**, 2013, Cvd, 1–9, (2013).
- 208 A. Lyubchik, A. Vicente, B. Soule, P. U. Alves, T. Mateus, M. J. Mendes, H. Águas, E. Fortunato, and R. Martins, *Mapping the Electrical Properties of ZnO-Based Transparent Conductive Oxides Grown at Room Temperature and Improved by Controlled Postdeposition Annealing*, **Adv. Electron. Mater.**, 2, 1, 1500287, (2016).
- 209 C. H. Lee and D. W. Kim, *Preparation of Al doped ZnO thin films by MOCVD using ultrasonic atomization*, **J. Electroceramics**, 33, 1–2, 12–16, (2014).
- 210 H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda, *Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition*, **Thin Solid Films**, 445, 2, 263–267, (2003).
- 211 C. H. Park, S. B. Zhang, and S.-H. Wei, *Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective*, **Phys. Rev. B**, 66, 7, 073202, (2002).
- 212 M. R. Wagner, T. P. Bartel, R. Kirste, A. Hoffmann, J. Sann, S. Lautenschläger, B. K. Meyer, and C. Kisielowski, *Influence of substrate surface polarity on homoepitaxial growth of ZnO layers by chemical vapor deposition*, **Phys. Rev. B**, 79, 3, 035307, (2009).
- 213 B. K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M. R. Wagner, and A. Hoffmann, *Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 76, 18, 184120, (2007).

- 214 M. D. Fontana, D. Chapron, T. H. Kauffmann, and P. Bourson, *Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux*, **Tech. l'ingénieur**, (2017).
- 215 J. Barbillat, D. Bougeard, M. Delhaye, and F. Fillaux, *Spectrométrie Raman*, **Tech. l'ingénieur**, (2017).
- 216 M. A. Stroschio and M. Dutta, *Phonons in Nanostructures*. Cambridge University Press, 2001.
- 217 R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, **Adv. Phys.**, 13, 52, 423–482, (1964).
- 218 D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Normal mode determination in crystals*, **J. Raman Spectrosc.**, 10, 1, 253–290, (1981).
- 219 T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Raman Effect in Zinc Oxide*, **Phys. Rev.**, 142, 2, 570–574, (1966).
- 220 A. Calzolari and M. B. Nardelli, *Dielectric properties and Raman spectra of ZnO from a first principles finite-differences/finite-fields approach*, **Sci. Rep.**, 3, 1, 2999, (2013).
- 221 C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals*, **Phys. Rev.**, 181, 3, 1351–1363, (1969).
- 222 M. R. Wagner, *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO: A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields*, Technische Universität Berlin, 2010.
- 223 B. H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. V. Toporov, and E. Ziegler, *Raman study of the phonon halfwidths and the phonon—plasmon coupling in ZnO*, **Phys. Status Solidi**, 119, 1, 227–234, (1983).
- 224 E. V. Lavrov, F. Herklotz, and J. Weber, *Identification of two hydrogen donors in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 79, 16, 165210, (2009).
- 225 F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta, J.-C. Chervin, and A. Polian, *High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO*, **Phys. Rev. B**, 65, 9, 092101, (2002).
- 226 T. A. Harriman, Z. Bi, Q. X. Jia, and D. A. Lucca, *Frequency shifts of the E<sub>2</sub> high Raman mode due to residual stress in epitaxial ZnO thin films*, **Appl. Phys. Lett.**, 103, 12, 121904, (2013).
- 227 L. Bergman, M. Dutta, C. Balkas, R. F. Davis, J. A. Christman, D. Alexson, and R. J. Nemanich, *Raman analysis of the E<sub>1</sub> and A<sub>1</sub> quasi-longitudinal optical and quasi-transverse optical modes in wurtzite AlN*, **J. Appl. Phys.**, 85, 7, 3535–3539, (1999).
- 228 L. Bergman, X.-B. Chen, J. Huso, J. L. Morrison, and H. Hoek, *Raman scattering of polar modes of ZnO crystallites*, **J. Appl. Phys.**, 98, 9, 093507, (2005).
- 229 A. Souissi, C. Sartel, A. Sayari, A. Meftah, A. Lusson, P. Galtier, V. Sallet, and M. Oueslati, *Zn- and O-polar surface effects on Raman mode activation in homoepitaxial ZnO thin films*, **Solid State Commun.**, 152, 9, 794–797, (2012).
- 230 C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li*, **Appl. Phys. Lett.**, 83, 10, 1974, (2003).
- 231 F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, and A. H. Romero, *Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides*, **J. Appl. Phys.**, 97, 5, 053516, (2005).
- 232 R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibanez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, and M. J. Callahan, *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 75, 16, 165202, (2007).
- 233 C. Noguera and J. Goniakowski, *Polarity in oxide nano-objects*, **Chem. Rev.**, 113, 6, 4073–4105, (2013).
- 234 C. Wöll, *The chemistry and physics of zinc oxide surfaces*, **Prog. Surf. Sci.**, 82, 2–3, 55–120, (2007).
- 235 D. Mora-Fonz, T. Lazauskas, M. R. Farrow, C. R. A. Catlow, S. M. Woodley, and A. A. Sokol, *Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable?*, **Chem. Mater.**, 29, 12, 5306–5320,

- (2017).
- 236 F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*, **Phys. Rev. B**, 56, 16, R10024–R10027, (1997).
- 237 Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, P. D’Arco, and R. Dovesi, *Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches*, **Phys. Rev. B**, 65, 1, 014111, (2001).
- 238 S.-K. Hong, T. Hanada, H.-J. Ko, Y. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, M. Shinohara, K. Saitoh, and M. Terauchi, *Control of crystal polarity in a wurtzite crystal: ZnO films grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on GaN*, **Phys. Rev. B**, 65, 11, 115331, (2002).
- 239 Y. Sun, D. J. Riley, and M. N. R. Ashfold, *Mechanism of ZnO Nanotube Growth by Hydrothermal Methods on ZnO Film-Coated Si Substrates*, **J. Phys. Chem. B**, 110, 31, 15186–15192, (2006).
- 240 A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and N. M. Harrison, *Stability of Polar Oxide Surfaces*, **Phys. Rev. Lett.**, 86, 17, 3811–3814, (2001).
- 241 M. Kunat, S. Gil Girol, T. Becker, U. Burghaus, and C. Wöll, *Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering*, **Phys. Rev. B**, 66, 8, 081402, (2002).
- 242 Z. L. Wang, X. Y. Kong, and J. M. Zuo, *Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces*, **Phys. Rev. Lett.**, 91, 18, 185502, (2003).
- 243 O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse, *Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn*, **Phys. Rev. Lett.**, 90, 1, 016102, (2003).
- 244 B. Meyer and D. Marx, *Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces*, **Phys. Rev. B**, 67, 3, 035403, (2003).
- 245 G. Kresse, O. Dulub, and U. Diebold, *Competing stabilization mechanism for the polar ZnO(0001)-Zn surface*, **Phys. Rev. B**, 68, 24, 245409, (2003).
- 246 Y. Wang, Q. Y. Xu, X. L. Du, Z. X. Mei, Z. Q. Zeng, Q. K. Xue, and Z. Zhang, *Determination of the polarity of ZnO thin films by electron energy-loss spectroscopy*, **Phys. Lett. A**, 320, 4, 322–326, (2004).
- 247 B. Meyer, *First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen*, **Phys. Rev. B**, 69, 4, 045416, (2004).
- 248 M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Malandrino, M. Blandino, and I. L. Fragalà, *Reactivity of ZnO: Impact of polarity and nanostructure*, **Superlattices Microstruct.**, 38, 4–6, 291–299, (2005).
- 249 X. Wang, Y. Tomita, O.-H. H. Roh, M. Ohsugi, S.-B. B. Che, Y. Ishitani, and A. Yoshikawa, *Polarity control of ZnO films grown on nitrated c-sapphire by molecular-beam epitaxy*, **Appl. Phys. Lett.**, 86, 1, 1–4, (2005).
- 250 S. Lautenschlaeger, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboek, and M. R. Wagner, *Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films*, **Phys. Rev. B**, 77, 14, 144108, (2008).
- 251 S. H. Lee, T. Minegishi, J. S. Park, S. H. Park, J.-S. Ha, H.-J. Lee, H.-J. Lee, S. Ahn, J. Kim, H. Jeon, and T. Yao, *Ordered Arrays of ZnO Nanorods Grown on Periodically Polarity-Inverted Surfaces*, **Nano Lett.**, 8, 8, 2419–2422, (2008).
- 252 W. W. Lee, S. B. Kim, J. Yi, W. T. Nichols, and W. Il Park, *Surface Polarity-Dependent Cathodoluminescence in Hydrothermally Grown ZnO Hexagonal Rods*, **J. Phys. Chem. C**, 116, 1, 456–460, (2012).
- 253 G. Perillat-Merceroz, R. Thierry, P.-H. Jouneau, P. Ferret, and G. Feuillet, *Compared growth mechanisms of Zn-polar ZnO nanowires on O-polar ZnO and on sapphire*,

- Nanotechnology**, 23, 12, 125702, (2012).
- 254 S. Guillemin, L. Rapenne, H. Roussel, E. Sarigiannidou, G. Brémond, and V. Consonni, *Formation Mechanisms of ZnO Nanowires: The Crucial Role of Crystal Orientation and Polarity*, **J. Phys. Chem. C**, 117, 40, 20738–20745, (2013).
- 255 J. Park and T. Yao, *Polarity Determination of Polarity-Controlled ZnO Films Using Photoresponse Characteristics*, **J. Electron. Mater.**, 42, 4, 716–719, (2013).
- 256 V. Sallet, C. Sartel, C. Vilar, A. Lusson, and P. Galtier, *Opposite crystal polarities observed in spontaneous and vapour-liquid-solid grown ZnO nanowires*, **Appl. Phys. Lett.**, 102, 18, 182103, (2013).
- 257 K. Sun, H.-Y. Su, and W.-X. Li, *Stability of polar ZnO surfaces studied by pair potential method and local energy density method*, **Theor. Chem. Acc.**, 133, 1, 1427, (2014).
- 258 C. Tang, M. J. S. Spencer, and A. S. Barnard, *Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 16, 40, 22139–22144, (2014).
- 259 N. Rathore, D. V. S. Rao, and S. K. Sarkar, *Growth of a polarity controlled ZnO nanorod array on a glass/FTO substrate by chemical bath deposition*, **RSC Adv.**, 5, 36, 28251–28257, (2015).
- 260 I. Shtepliuk, V. Khranovskyy, and R. Yakimova, *Theoretical study of O- and Zn-face polarity effect on the optical properties of the conventional and staggered ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O/ZnO quantum wells*, **Thin Solid Films**, 594, 323–327, (2015).
- 261 Y.-J. Wu, C.-H. Liao, C.-Y. Hsieh, P.-M. Lee, Y.-S. Wei, Y.-S. Liu, C.-H. Chen, and C.-Y. Liu, *Local Electronic Structures and Polarity of ZnO Nanorods Grown on GaN Substrates*, **J. Phys. Chem. C**, 119, 9, 5122–5128, (2015).
- 262 H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao, *High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, **J. Cryst. Growth**, 265, 3–4, 375–381, (2004).
- 263 D. A. Scrymgeour, T. L. Sounart, N. C. Simmons, and J. W. P. Hsu, *Polarity and piezoelectric response of solution grown zinc oxide nanocrystals on silver*, **J. Appl. Phys.**, 101, 1, 014316, (2007).
- 264 A. N. Mariano and R. E. Hanneman, *Crystallographic Polarity of ZnO Crystals*, **J. Appl. Phys.**, 34, 2, 384, (1963).
- 265 S. Lautenschlaeger, S. Eisermann, M. N. Hofmann, U. Roemer, M. Pinnisch, A. Laufer, B. K. Meyer, H. von Wenckstern, A. Lajn, F. Schmidt, M. Grundmann, J. Blaesing, and A. Krost, *Morphological, structural and electrical investigations on non-polar a-plane ZnO epilayers*, **J. Cryst. Growth**, 312, 14, 2078–2082, (2010).
- 266 M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, and S. M. Durbin, *Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 90, 6, 062104, (2007).
- 267 M. W. Allen, R. Heinhold, P. Miller, M. J. H. Henseler, R. J. Mendelsberg, S. M. Durbin, and R. J. Reeves, *Polarity effects in the optical properties of hydrothermal ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 103, 23, 231109, (2013).
- 268 S. Lautenschlaeger, S. Eisermann, G. Haas, E. A. Zolnowski, M. N. Hofmann, A. Laufer, M. Pinnisch, B. K. Meyer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, G. Callsen, A. Hoffmann, A. Chernikov, S. Chatterjee, V. Bornwasser, and M. Koch, *Optical signatures of nitrogen acceptors in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 85, 23, 235204, (2012).
- 269 Y. Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, J. J. Song, and L. J. Brillson, *Zn- and O-face polarity effects at ZnO surfaces and metal interfaces*, **Appl. Phys. Lett.**, 93, 7, 072111, (2008).
- 270 Y. Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, D. R. Doust, M. J. Hetzer, and L. J. Brillson, *Polarity-related asymmetry at ZnO surfaces and metal interfaces*, **J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.**, 27, 3, 1710, (2009).
- 271 Y. Dong, Z.-Q. Fang, D. C. Look, D. R. Doust, G. Cantwell, J. Zhang, J. J. Song, and L.

- J. Brillson, *Defects at oxygen plasma cleaned ZnO polar surfaces*, **J. Appl. Phys.**, 108, 10, 103718, (2010).
- 272 H. Moormann, D. Kohl, and G. Heiland, *Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces*, **Surf. Sci.**, 80, C, 261–264, (1979).
- 273 S. A. Chevtchenko, J. C. Moore, Ü. Özgür, X. Gu, A. A. Baski, H. Morkoç, B. Nemeth, and J. E. Nause, *Comparative study of the (0001) and (0001<sup>-</sup>) surfaces of ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 89, 18, 182111, (2006).
- 274 K. Ozawa and K. Mase, *Comparison of the surface electronic structures of H-adsorbed ZnO surfaces: An angle-resolved photoelectron spectroscopy study*, **Phys. Rev. B**, 83, 12, 125406, (2011).
- 275 L. F. J. Piper, A. R. H. Preston, A. Fedorov, S. W. Cho, A. DeMasi, and K. E. Smith, *Direct evidence of metallicity at ZnO (000-1)-(1x1) surfaces from angle-resolved photoemission spectroscopy*, **Phys. Rev. B**, 81, 23, 233305, (2010).
- 276 M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. Lima Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrov, P. J. Schuck, and R. D. Grober, *Playing with Polarity*, **Phys. status solidi**, 228, 2, 505–512, (2001).
- 277 H. Iwanaga, M. Fujii, and S. Takeuchi, *Effects of crystal polarity on the morphology of II–VI compounds*, **Phase Transitions**, 66, 1–4, 147–165, (1998).
- 278 W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, and Z.-W. Yin, *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*, **J. Cryst. Growth**, 203, 1–2, 186–196, (1999).
- 279 R. E. Sherriff, D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, T. C. Collins, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Photoluminescence measurements from the two polar faces of ZnO*, **J. Appl. Phys.**, 88, 6, 3454, (2000).
- 280 M. Valtiner, M. Todorova, G. Grundmeier, and J. Neugebauer, *Temperature stabilized surface reconstructions at polar ZnO(0001)*, **Phys. Rev. Lett.**, 103, 6, 6–9, (2009).
- 281 W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov, and B. Reihl, *Angle-resolved photoemission from polar and nonpolar zinc oxide surfaces*, **Phys. Rev. B**, 26, 6, 3144–3150, (1982).
- 282 A. Calzolari, M. Bazzani, and A. Catellani, *Dipolar and charge transfer effects on the atomic stabilization of ZnO polar surfaces*, **Surf. Sci.**, 607, 181–186, (2013).
- 283 O. Dulub, L. A. Boatner, and U. Diebold, *STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10-10), and (11-20) surfaces*, **Surf. Sci.**, 519, 3, 201–217, (2002).
- 284 E. D. Batyrev and J. C. van den Heuvel, *Modification of the ZnO(0001)-Zn surface under reducing conditions*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 28, 13127, (2011).
- 285 F. Ostendorf, S. Torbrügge, and M. Reichling, *Atomic scale evidence for faceting stabilization of a polar oxide surface*, **Phys. Rev. B**, 77, 4, 041405, (2008).
- 286 S. Torbrügge, F. Ostendorf, and M. Reichling, *Stabilization of Zinc-Terminated ZnO(0001) by a Modified Surface Stoichiometry*, **J. Phys. Chem. C**, 113, 12, 4909–4914, (2009).
- 287 J. V. Lauritsen, S. Porsgaard, M. K. Rasmussen, M. C. R. Jensen, R. Bechstein, K. Meinander, B. S. Clausen, S. Helveg, R. Wahl, G. Kresse, and F. Besenbacher, *Stabilization Principles for Polar Surfaces of ZnO*, **ACS Nano**, 5, 7, 5987–5994, (2011).
- 288 R. Wahl, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, and G. Kresse, *Stabilization mechanism for the polar ZnO(000-1)-O surface*, **Phys. Rev. B**, 87, 8, 085313, (2013).
- 289 V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. Gil Girol, U. Burghaus, and C. Wöll, *Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule*, **Phys. Rev. Lett.**, 90, 10, 106102, (2003).
- 290 M. Kunat, S. G. Girol, U. Burghaus, and C. Wöll, *The Interaction of Water with the Oxygen-Terminated, Polar Surface of ZnO*, **J. Phys. Chem. B**, 107, 51, 14350–14356, (2003).
- 291 M. Valtiner, S. Borodin, and G. Grundmeier, *Preparation and characterisation of*

- hydroxide stabilised ZnO(0001)-Zn-OH surfaces., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 9, 19, 2406–2412, (2007).
- 292 C. M. Schlepütz, Y. Yang, N. S. Husseini, R. Heinhold, H.-S. Kim, M. W. Allen, S. M. Durbin, and R. Clarke, *The presence of a (1 × 1) oxygen overlayer on ZnO(0001) surfaces and at Schottky interfaces*, **J. Phys. Condens. Matter**, 24, 9, 095007, (2012).
- 293 T. Becker, S. Hövel, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, and C. Wöll, *Interaction of hydrogen with metal oxides: the case of the polar ZnO(0001) surface*, **Surf. Sci.**, 486, 3, L502–L506, (2001).
- 294 M. Valtiner, M. Todorova, and J. Neugebauer, *Hydrogen adsorption on polar ZnO(0001)-Zn: Extending equilibrium surface phase diagrams to kinetically stabilized structures*, **Phys. Rev. B**, 82, 16, 165418, (2010).
- 295 Y. Yang, C. M. Schlepütz, F. Bellucci, M. W. Allen, S. M. Durbin, and R. Clarke, *Structural investigation of ZnO O-polar (000-1) surfaces and Schottky interfaces*, **Surf. Sci.**, 610, 22–26, (2013).
- 296 A. B. Yankovich, B. Puchala, F. Wang, J.-H. Seo, D. Morgan, X. Wang, Z. Ma, A. V. Kvit, and P. M. Voyles, *Stable p-Type Conduction from Sb-Decorated Head-to-Head Basal Plane Inversion Domain Boundaries in ZnO Nanowires*, **Nano Lett.**, 12, 3, 1311–1316, (2012).
- 297 R. Jacobs, B. Zheng, B. Puchala, P. M. Voyles, A. B. Yankovich, and D. Morgan, *Counterintuitive Reconstruction of the Polar O-Terminated ZnO Surface with Zinc Vacancies and Hydrogen*, **J. Phys. Chem. Lett.**, 7, 22, 4483–4487, (2016).
- 298 A. Wander and N. M. Harrison, *An ab-initio study of ZnO(11-20)*, **Surf. Sci.**, 468, 1–3, L851–L855, (2000).
- 299 A. Wander and N. M. Harrison, *An ab initio study of ZnO(10-10)*, **Surf. Sci.**, 457, 1–2, L342–L346, (2000).
- 300 N. L. Marana, V. M. Longo, E. Longo, J. B. L. Martins, and J. R. Sambrano, *Electronic and Structural Properties of the (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) ZnO Surfaces*, **J. Phys. Chem. A**, 112, 38, 8958–8963, (2008).
- 301 S.-H. Na and C.-H. Park, *First-Principles Study of the Surface of Wurtzite ZnO and ZnS - Implications for Nanostructure Formation*, **J. Korean Phys. Soc.**, 54, 9(2), 867–872, (2009).
- 302 K. Ozawa, Y. Oba, K. Edamoto, M. Higashiguchi, Y. Miura, K. Tanaka, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Valence-band structure of the polar ZnO surfaces studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy*, **Phys. Rev. B**, 79, 7, 075314, (2009).
- 303 B. G. Wang, E. W. Shi, and W. Z. Zhong, *Understanding and Controlling the Morphology of ZnO Crystallites under Hydrothermal Conditions*, **Cryst. Res. Technol.**, 32, 5, 659–667, (1997).
- 304 M. W. Allen, S. M. Durbin, and J. B. Metson, *Silver oxide Schottky contacts on n-type ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 91, 5, 053512, (2007).
- 305 M. W. Allen, C. H. Swartz, T. H. Myers, T. D. Veal, C. F. McConville, and S. M. Durbin, *Bulk transport measurements in ZnO: The effect of surface electron layers*, **Phys. Rev. B**, 81, 7, 075211, (2010).
- 306 J. Lahiri, S. Senanayake, and M. Batzill, *Soft x-ray photoemission of clean and sulfur-covered polar ZnO surfaces: A view of the stabilization of polar oxide surfaces*, **Phys. Rev. B**, 78, 15, 155414, (2008).
- 307 L. J. Brillson and Y. Lu, *ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts*, **J. Appl. Phys.**, 109, 12, 121301, (2011).
- 308 H. Tampo, P. Fons, A. Yamada, K.-K. Kim, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, H. Yoshikawa, and H. Kanie, *Determination of crystallographic polarity of ZnO layers*, **Appl. Phys. Lett.**, 87, 14, 141904, (2005).

- 309 M. Mehta and C. Meier, *Controlled Etching Behavior of O-Polar and Zn-Polar ZnO Single Crystals*, **J. Electrochem. Soc.**, 158, 2, H119–H123, (2011).
- 310 M. Tanaka, *Convergent-beam electron diffraction*, **Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.**, 50, 3, 261–286, (1994).
- 311 T. Mitate, Y. Sonoda, and N. Kuwano, *Polarity Determination of Wurtzite and Zincblende Structures by TEM*, **Phys. status solidi**, 192, 2, 383–388, (2002).
- 312 D. P. Nicholls, R. Vincent, D. Cherns, Y. Sun, and M. N. R. Ashfold, *Polarity determination of zinc oxide nanorods by defocused convergent-beam electron diffraction*, **Philos. Mag. Lett.**, 87, 6, 417–421, (2007).
- 313 N. G. Nanowires, A. Droplets, L. Largeau, E. Galopin, N. Gogneau, L. Travers, and F. Glas, *N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(III)*, **Cryst. Growth Des.**, 12, 6, 2724–2729, (2012).
- 314 J. Jasinski, D. Zhang, J. Parra, V. Katkanant, and V. J. Leppert, *Application of channeling-enhanced electron energy-loss spectroscopy for polarity determination in ZnO nanopillars*, **Appl. Phys. Lett.**, 92, 9, 093104, (2008).
- 315 M. de la Mata, C. Magen, J. Gazquez, M. I. B. Utama, M. Heiss, S. Lopatin, F. Furtmayr, C. J. Fernández-Rojas, B. Peng, J. R. Morante, R. Rurali, M. Eickhoff, A. Fontcuberta i Morral, Q. Xiong, and J. Arbiol, *Polarity Assignment in ZnTe, GaAs, ZnO, and GaN-AlN Nanowires from Direct Dumbbell Analysis*, **Nano Lett.**, 12, 5, 2579–2586, (2012).
- 316 S. Guillemain, E. Sarigiannidou, E. Appert, F. Donatini, G. Renou, G. Bremond, and V. Consonni, *Spontaneous shape transition of thin films into ZnO nanowires with high structural and optical quality*, **Nanoscale**, 7, 40, 16994–17003, (2015).
- 317 T. Ohnishi, A. Ohtomo, M. Kawasaki, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Determination of surface polarity of c-axis oriented ZnO films by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy*, **Appl. Phys. Lett.**, 72, 7, 824, (1998).
- 318 O. Romanyuk, S. Fernández-Garrido, P. Jiříček, I. Bartoš, L. Geelhaar, O. Brandt, and T. Paskova, *Non-destructive assessment of the polarity of GaN nanowire ensembles using low-energy electron diffraction and x-ray photoelectron diffraction*, **Appl. Phys. Lett.**, 106, 2, 021602, (2015).
- 319 K. M. Jones, P. Visconti, F. Yun, A. A. Baski, and H. Morkoç, *Investigation of inversion domains in GaN by electric-force microscopy*, **Appl. Phys. Lett.**, 78, 17, 2497–2499, (2001).
- 320 L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO*, **J. Phys. Chem. B**, 105, 17, 3350–3352, (2001).
- 321 C. M. Lieber and Z. L. Wang, *Functional Nanowires*, **MRS Bull.**, 32, 02, 99–108, (2007).
- 322 K. Fujita, K. Murata, T. Nakazawa, and I. Kayama, *Crystal shapes of zinc oxide prepared by the homogeneous precipitation method.*, **J. Ceram. Assoc. Japan**, 92, 1064, 227–230, (1984).
- 323 A. M. Lord, T. G. Maffei, A. S. Walton, D. M. Kepaptsoglou, Q. M. Ramasse, M. B. Ward, J. Köble, and S. P. Wilks, *Factors that determine and limit the resistivity of high-quality individual ZnO nanowires.*, **Nanotechnology**, 24, 43, 435706, (2013).
- 324 E. Schlenker, A. Bakin, T. Weimann, P. Hinze, D. H. Weber, A. Götzhäuser, H.-H. Wehmann, and A. Waag, *On the difficulties in characterizing ZnO nanowires*, **Nanotechnology**, 19, 36, 365707, (2008).
- 325 A. De Luna Bugallo, F. Donatini, C. Sartel, V. Sallet, and J. Pernot, *Metallic core conduction in unintentionally doped ZnO nanowire*, **Appl. Phys. Express**, 8, 2, 025001, (2015).
- 326 Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and J. G. Lu, *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*, **Appl. Phys. Lett.**, 85, 24, 5923–5925, (2004).
- 327 Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang, and T. H. Wang, *Electronic transport through individual*

- ZnO nanowires, **Appl. Phys. Lett.**, 84, 22, 4556–4558, (2004).
- 328 L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu, C. Liu, and W. F. Zhang, *Size Dependence of Gas Sensitivity of ZnO Nanorods*, **J. Phys. Chem. C**, 111, 5, 1900–1903, (2007).
- 329 C.-H. Hung and W.-T. Whang, *A novel low-temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods*, **Mater. Chem. Phys.**, 82, 3, 705–710, (2003).
- 330 V. Consonni, L. Rapenne, G. Renou, H. Roussel, L. Gérard, R. Cuscó, L. Artús, R. André, and E. F. Rauch, *Identifying and mapping the polytypes and orientation relationships in ZnO/CdSe core-shell nanowire arrays*, **Nanotechnology**, 27, 44, 445712, (2016).
- 331 P.-C. Chang, C.-J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, and J. G. Lu, *Finite size effect in ZnO nanowires*, **Appl. Phys. Lett.**, 90, 11, 113101, (2007).
- 332 Y.-J. Ma, Z. Zhang, F. Zhou, L. Lu, A. Jin, and C. Gu, *Hopping conduction in single ZnO nanowires*, **Nanotechnology**, 16, 6, 746–749, (2005).
- 333 A. Umar, B.-K. Kim, J.-J. Kim, and Y. B. Hahn, *Optical and electrical properties of ZnO nanowires grown on aluminium foil by non-catalytic thermal evaporation*, **Nanotechnology**, 18, 17, 175606, (2007).
- 334 Q. Zhang, J. Qi, Y. Huang, X. Li, and Y. Zhang, *Negative differential resistance in ZnO nanowires induced by surface state modulation*, **Mater. Chem. Phys.**, 131, 1–2, 258–261, (2011).
- 335 E. P. A. M. Bakkers, M. T. Borgström, and M. A. Verheijen, *Epitaxial Growth of III-V Nanowires on Group IV Substrates*, **MRS Bull.**, 32, 02, 117–122, (2007).
- 336 F. Glas, *Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires*, **Phys. Rev. B**, 74, 12, 121302, (2006).
- 337 S. Raychaudhuri and E. T. Yu, *Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures*, **J. Appl. Phys.**, 99, 11, 114308, (2006).
- 338 Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, and G. F. Neumark, *Quantum confinement in ZnO nanorods*, **Appl. Phys. Lett.**, 85, 17, 3833–3835, (2004).
- 339 L. Jin and L. Li, *Quantum simulation of ZnO nanowire piezotronics*, **Nano Energy**, 15, 776–781, (2015).
- 340 S. Y. Kim, Y. S. Yeon, S. M. Park, J. H. Kim, and J. K. Song, *Exciton states of quantum confined ZnO nanorods*, **Chem. Phys. Lett.**, 462, 1–3, 100–103, (2008).
- 341 Z. Wu, J. B. Neaton, and J. C. Grossman, *Quantum Confinement and Electronic Properties of Tapered Silicon Nanowires*, **Phys. Rev. Lett.**, 100, 24, 246804, (2008).
- 342 Y. J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie, and J. W. P. Hsu, *ZnO nanostructures as efficient antireflection layers in solar cells*, **Nano Lett.**, 8, 5, 1501–1505, (2008).
- 343 J. Zhu, Z. Yu, G. F. Burkhard, C.-M. Hsu, S. T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, and Y. Cui, *Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays*, **Nano Lett.**, 9, 1, 279–282, (2009).
- 344 E. Garnett and P. Yang, *Light trapping in silicon nanowire solar cells*, **Nano Lett.**, 10, 3, 1082–1087, (2010).
- 345 O. L. Muskens, S. L. Diedenhofen, B. C. Kaas, R. E. Algra, E. P. A. M. Bakkers, J. Gómez Rivas, and A. Lagendijk, *Large Photonic Strength of Highly Tunable Resonant Nanowire Materials*, **Nano Lett.**, 9, 3, 930–934, (2009).
- 346 J. Michallon, D. Bucci, A. Morand, M. Zanucoli, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, *Light trapping in ZnO nanowire arrays covered with an absorbing shell for solar cells*, **Opt. Express**, 22, S4, A1174, (2014).
- 347 B. M. Kayes, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells*, **J. Appl. Phys.**, 97, 11, 114302, (2005).
- 348 K. P. Musselman, A. Wisnet, D. C. Iza, H. C. Hesse, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll,

- and L. Schmidt-Mende, *Strong Efficiency Improvements in Ultra-low-Cost Inorganic Nanowire Solar Cells*, **Adv. Mater.**, 22, 35, E254–E258, (2010).
- 349 X. Chen, P. Lin, X. Yan, Z. Bai, H. Yuan, Y. Shen, Y. Liu, G. Zhang, Z. Zhang, and Y. Zhang, *Three-dimensional ordered ZnO/Cu<sub>2</sub>O nanoheterojunctions for efficient metal-oxide solar cells*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7, 5, 3216–3223, (2015).
- 350 K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, *Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution*, **J. Mater. Chem.**, 14, 16, 2575–2591, (2004).
- 351 L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, and P. Yang, *Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires*, **Inorg. Chem.**, 45, 19, 7535–7543, (2006).
- 352 S. Yamabi and H. Imai, *Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions*, **J. Mater. Chem.**, 12, 12, 3773–3778, (2002).
- 353 R. A. Reichle, K. G. McCurdy, and L. G. Hepler, *Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5–75 °C*, **Can. J. Chem.**, 53, 24, 3841–3845, (1975).
- 354 A. Degen and M. Kosec, *Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution*, **J. Eur. Ceram. Soc.**, 20, 6, 667–673, (2000).
- 355 Y.-M. Lee and H.-W. Yang, *Optimization of processing parameters on the controlled growth of ZnO nanorod arrays for the performance improvement of solid-state dye-sensitized solar cells*, **J. Solid State Chem.**, 184, 3, 615–623, (2011).
- 356 M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, and Y. Sun, *The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures*, **Thin Solid Films**, 515, 24, 8679–8683, (2007).
- 357 K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H. Majidi, B. A. Bunker, and J. B. Baxter, *In Situ X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy of ZnO Nanowire Growth During Chemical Bath Deposition*, **Chem. Mater.**, 22, 22, 6162–6170, (2010).
- 358 J. J. Cheng, S. M. Nicaise, K. K. Berggren, and S. Gradečak, *Dimensional Tailoring of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowire Arrays*, **Nano Lett.**, 16, 1, 753–759, (2016).
- 359 M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, H. Hahn, and E. Jung, *From Zn(OH)<sub>2</sub> to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation*, **CrystEngComm**, 13, 6024–6026, (2011).
- 360 K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. a. Elabd, and J. B. Baxter, *Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth*, **Langmuir**, 27, 7, 3672–3677, (2011).
- 361 J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V. A. L. Roy, W. Zhang, and C. Lee, *Arrays of ZnO/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Nanocables: Band Gap Engineering and Photovoltaic Applications*, **Nano Lett.**, 11, 10, 4138–4143, (2011).
- 362 U. Diebold, L. V. Koplitz, and O. Dulub, *Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces*, **Appl. Surf. Sci.**, 237, 1–4, 336–342, (2004).
- 363 A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta, *Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine*, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 39, 49–56, (2006).
- 364 R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert, and V. Consonni, *Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition*, **J. Phys. Chem. C**, 120, 9, 5242–5250, (2016).
- 365 X. Zhao, J. Y. Lee, C.-R. Kim, J. Heo, C. M. Shin, J.-Y. Leem, H. Ryu, J.-H. Chang, H. C. Lee, W.-G. Jung, C.-S. Son, B. C. Shin, W.-J. Lee, S. T. Tan, J. Zhao, and X. Sun, *Dependence of the properties of hydrothermally grown ZnO on precursor concentration*, **Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures**, 41, 8, 1423–1426, (2009).
- 366 J. Qiu, X. Li, W. He, S.-J. Park, H.-K. Kim, Y.-H. Hwang, J.-H. Lee, and Y.-D. Kim, *The growth mechanism and optical properties of ultralong ZnO nanorod arrays with a high*

- aspect ratio by a preheating hydrothermal method, **Nanotechnology**, 20, 15, 155603, (2009).
- 367 Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, *Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions*, **Chem. Mater.**, 17, 5, 1001–1006, (2005).
- 368 T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, *Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays*, **Nanotechnology**, 18, 3, 035605, (2007).
- 369 M. Wang, C.-H. Ye, Y. Zhang, H.-X. Wang, X.-Y. Zeng, and L.-D. Zhang, *Seed-layer controlled synthesis of well-aligned ZnO nanowire arrays via a low temperature aqueous solution method*, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 19, 3, 211–216, (2008).
- 370 W. Wu, G. Hu, S. Cui, Y. Zhou, and H. Wu, *Epitaxy of Vertical ZnO Nanorod Arrays on Highly (001)-Oriented ZnO Seed Monolayer by a Hydrothermal Route*, **Cryst. Growth Des.**, 8, 11, 4014–4020, (2008).
- 371 L. L. Yang, Q. X. Zhao, and M. Willander, *Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method*, **J. Alloys Compd.**, 469, 1–2, 623–629, (2009).
- 372 G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, and N. Katsarakis, *Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: The decisive role of a seed layer for controlling the wires' diameter*, **J. Cryst. Growth**, 311, 23–24, 4799–4804, (2009).
- 373 S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne, and H. Roussel, *Critical Nucleation Effects on the Structural Relationship Between ZnO Seed Layer and Nanowires*, **J. Phys. Chem. C**, 116, 47, 25106–25111, (2012).
- 374 S. Guillemin, E. Appert, H. Roussel, B. Doisneau, R. Parize, T. Boudou, G. Bremond, and V. Consonni, *Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays*, **J. Phys. Chem. C**, 119, 37, 21694–21703, (2015).
- 375 S. Guillemin, R. Parize, J. Carabetta, V. Cantelli, D. Albertini, B. Gautier, G. Brémond, D. D. Fong, H. Renevier, and V. Consonni, *Quantitative and simultaneous analysis of the polarity of polycrystalline ZnO seed layers and related nanowires grown by wet chemical deposition*, **Nanotechnology**, 28, 9, 095704, (2017).
- 376 A. Manekathodi, M.-Y. Lu, C. W. Wang, and L.-J. Chen, *Direct Growth of Aligned Zinc Oxide Nanorods on Paper Substrates for Low-Cost Flexible Electronics*, **Adv. Mater.**, 22, 36, 4059–4063, (2010).
- 377 A. Dev, S. K. Panda, S. Kar, S. Chakrabarti, and S. Chaudhuri, *Surfactant-Assisted Route to Synthesize Well-Aligned ZnO Nanorod Arrays on Sol–Gel-Derived ZnO Thin Films*, **J. Phys. Chem. B**, 110, 29, 14266–14272, (2006).
- 378 J. Song and S. Lim, *Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods*, **J. Phys. Chem. C**, 111, 2, 596–600, (2007).
- 379 J. Liu, J. She, S. Deng, J. Chen, and N. Xu, *Ultrathin Seed-Layer for Tuning Density of ZnO Nanowire Arrays and Their Field Emission Characteristics*, **J. Phys. Chem. C**, 112, 31, 11685–11690, (2008).
- 380 S.-W. Chen and J.-M. Wu, *Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method*, **Acta Mater.**, 59, 2, 841–847, (2011).
- 381 J. E. Boercker, J. B. Schmidt, and E. S. Aydil, *Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires*, **Cryst. Growth Des.**, 9, 6, 2783–2789, (2009).
- 382 X.-M. Zhang, M.-Y. Lu, Y. Zhang, L.-J. Chen, and Z. L. Wang, *Fabrication of a High-Brightness Blue-Light-Emitting Diode Using a ZnO-Nanowire Array Grown on p-GaN Thin Film*, **Adv. Mater.**, 21, 27, 2767–2770, (2009).
- 383 F. Schuster, B. Laumer, R. R. Zamani, C. Magén, J. R. Morante, J. Arbiol, and M. Stutzmann, *p-GaN/n-ZnO Heterojunction Nanowires: Optoelectronic Properties and the Role of Interface Polarity*, **ACS Nano**, 8, 5, 4376–4384, (2014).

- 384 S. Xu, N. Adiga, S. Ba, T. Dasgupta, C. F. J. Wu, and Z. L. Wang, *Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments*, **ACS Nano**, 3, 7, 1803–1812, (2009).
- 385 J.-H. Tian, J. Hu, S.-S. Li, F. Zhang, J. Liu, J. Shi, X. Li, Z.-Q. Tian, and Y. Chen, *Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires*, **Nanotechnology**, 22, 24, 245601, (2011).
- 386 S. Baruah and J. Dutta, *pH-dependent growth of zinc oxide nanorods*, **J. Cryst. Growth**, 311, 8, 2549–2554, (2009).
- 387 J. M. Lee, Y. No, S. Kim, H.-G. Park, and W. Il Park, *Strong interactive growth behaviours in solution-phase synthesis of three-dimensional metal oxide nanostructures*, **Nat. Commun.**, 6, 1, 6325, (2015).
- 388 S. Xu, Y. Ding, Y. Wei, H. Fang, Y. Shen, A. K. Sood, D. L. Polla, Z. L. Wang, and L. W. Zhong, *Patterned growth of horizontal ZnO nanowire arrays*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131, 19, 6670–6671, (2009).
- 389 S. Zhang, Y. Shen, H. Fang, S. Xu, J. Song, and Z. L. Wang, *Growth and replication of ordered ZnO nanowire arrays on general flexible substrates*, **J. Mater. Chem.**, 20, 47, 10606, (2010).
- 390 S. M. Nicaise, J. J. Cheng, A. Kiani, S. Gradečak, and K. K. Berggren, *Control of zinc oxide nanowire array properties with electron-beam lithography templating for photovoltaic applications*, **Nanotechnology**, 26, 7, (2015).
- 391 K. Watanabe, T. Nagata, S. Oh, Y. Wakayama, T. Sekiguchi, J. Volk, and Y. Nakamura, *Arbitrary cross-section SEM-cathodoluminescence imaging of growth sectors and local carrier concentrations within micro-sampled semiconductor nanorods*, **Nat. Commun.**, 7, 10609, (2016).
- 392 Y.-J. Kim, C.-H. Lee, Y. J. Hong, G.-C. Yi, S. S. Kim, and H. Cheong, *Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method*, **Appl. Phys. Lett.**, 89, 16, 163128, (2006).
- 393 J. Cui and U. Gibson, *Low-temperature fabrication of single-crystal ZnO nanopillar photonic bandgap structures*, **Nanotechnology**, 18, 15, 155302, (2007).
- 394 B. Weintraub, Y. Deng, and Z. L. Wang, *Position-Controlled Seedless Growth of ZnO Nanorod Arrays on a Polymer Substrate via Wet Chemical Synthesis*, **J. Phys. Chem. C**, 111, 28, 10162–10165, (2007).
- 395 J. Volk, A. Håkansson, H. T. Miyazaki, T. Nagata, J. Shimizu, and T. Chikyow, *Fully engineered homoepitaxial zinc oxide nanopillar array for near-surface light wave manipulation*, **Appl. Phys. Lett.**, 92, 18, 183114, (2008).
- 396 S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, *Patterned Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on Inorganic Substrates at Low Temperature without Catalyst*, **J. Am. Chem. Soc.**, 130, 45, 14958–14959, (2008).
- 397 R. Erdélyi, T. Nagata, D. J. Rogers, F. H. Teherani, Z. E. Horváth, Z. Lábadi, Z. Baji, Y. Wakayama, and J. Volk, *Investigations into the Impact of the Template Layer on ZnO Nanowire Arrays Made Using Low Temperature Wet Chemical Growth*, **Cryst. Growth Des.**, 11, 6, 2515–2519, (2011).
- 398 T. Yang, K. Cheng, G. Cheng, B. Hu, S. Wang, and Z. Du, *Position-Controlled Hydrothermal Growth of Periodic Individual ZnO Nanorod Arrays on Indium Tin Oxide Substrate*, **J. Phys. Chem. C**, 118, 35, 20613–20619, (2014).
- 399 X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, *Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays*, **Nano Lett.**, 4, 3, 423–426, (2004).
- 400 D. F. Liu, Y. J. Xiang, X. C. Wu, Z. X. Zhang, L. F. Liu, L. Song, X. W. Zhao, S. D. Luo, W. J. Ma, J. Shen, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, and S. S. Xie, *Periodic ZnO*

- Nanorod Arrays Defined by Polystyrene Microsphere Self-Assembled Monolayers*, **Nano Lett.**, 6, 10, 2375–2378, (2006).
- 401 Z. Szabó, J. Volk, E. Fülöp, A. Deák, and I. Bársony, *Regular ZnO nanopillar arrays by nanosphere photolithography*, **Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.**, 11, 1, 1–7, (2013).
- 402 C. Li, G. Hong, P. Wang, D. Yu, and L. Qi, *Wet chemical approaches to patterned arrays of well-aligned ZnO nanopillars assisted by monolayer colloidal crystals*, **Chem. Mater.**, 21, 5, 891–897, (2009).
- 403 K. S. Kim, H. Jeong, M. S. Jeong, and G. Y. Jung, *Polymer-Templated Hydrothermal Growth of Vertically Aligned Single-Crystal ZnO Nanorods and Morphological Transformations Using Structural Polarity*, **Adv. Funct. Mater.**, 20, 18, 3055–3063, (2010).
- 404 D. Yuan, R. Guo, Y. Wei, W. Wu, Y. Ding, Z. L. Wang, and S. Das, *Heteroepitaxial Patterned Growth of Vertically Aligned and Periodically Distributed ZnO Nanowires on GaN Using Laser Interference Ablation*, **Adv. Funct. Mater.**, 20, 20, 3484–3489, (2010).
- 405 T. Mårtensson, P. Carlberg, M. Borgström, L. Montelius, W. Seifert, and L. Samuelson, *Nanowire Arrays Defined by Nanoimprint Lithography*, **Nano Lett.**, 4, 4, 699–702, (2004).
- 406 S. J. Kwon, J.-H. Park, and J.-G. Park, *Patterned growth of ZnO nanorods by micromolding of sol-gel-derived seed layer*, **Appl. Phys. Lett.**, 87, 13, 133112, (2005).
- 407 J. J. Richardson, D. Estrada, S. P. DenBaars, C. J. Hawker, and L. M. Campos, *A facile route to patterned epitaxial ZnO nanostructures by soft lithography*, **J. Mater. Chem.**, 21, 38, 14417, (2011).
- 408 S. Oh, T. Nagata, J. Volk, and Y. Wakayama, *Nanoimprint for Fabrication of Highly Ordered Epitaxial ZnO Nanorods on Transparent Conductive Oxide Films*, **Appl. Phys. Express**, 5, 9, 095003, (2012).
- 409 Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. Li, M. Suzuki, S. Kai, and T. Kawai, *Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires*, **J. Phys. Chem. C**, 117, 2, 1197–1203, (2013).
- 410 C. Zhang, X. Huang, H. Liu, S. J. Chua, and C. A. Ross, *Large-area zinc oxide nanorod arrays templated by nanoimprint lithography: Control of morphologies and optical properties*, **Nanotechnology**, 27, 48, (2016).
- 411 J. W. P. Hsu, Z. R. Tian, N. C. Simmons, C. M. Matzke, J. A. Voigt, and J. Liu, *Directed Spatial Organization of Zinc Oxide Nanorods*, **Nano Lett.**, 5, 1, 83–86, (2005).
- 412 J.-H. Lee, M.-H. Hon, Y.-W. Chung, and I.-C. Leu, *Microcontact Printing of Organic Self-Assembled Monolayers for Patterned Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Arrays and their Field-Emission Properties*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 92, 10, 2192–2196, (2009).
- 413 R. Kitsomboonloha, S. Baruah, M. T. Z. Myint, V. Subramanian, and J. Dutta, *Selective growth of zinc oxide nanorods on inkjet printed seed patterns*, **J. Cryst. Growth**, 311, 8, 2352–2358, (2009).
- 414 C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois, *Electron beam lithography: resolution limits and applications*, **Appl. Surf. Sci.**, 164, 1–4, 111–117, (2000).
- 415 J. Volk, T. Nagata, R. Erdélyi, I. Bársony, A. L. Tóth, I. E. Lukács, Z. Czigány, H. Tomimoto, Y. Shingaya, and T. Chikyow, *Highly Uniform Epitaxial ZnO Nanorod Arrays for Nanopiezotronics*, **Nanoscale Res. Lett.**, 4, 7, 699–704, (2009).
- 416 C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, *Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics*, **J. Phys. Chem. B**, 105, 24, 5599–5611, (2001).

- 417 W. Wu, A. Katsnelson, O. G. Memis, and H. Mohseni, *A deep sub-wavelength process for the formation of highly uniform arrays of nanoholes and nanopillars*, **Nanotechnology**, 18, 48, (2007).
- 418 P. X. Gao and Z. L. Wang, *Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS Process*, **J. Phys. Chem. B**, 108, 23, 7534–7537, (2004).
- 419 J. Park, K. H. Kim, S. H. Park, E. Yoon, and T. Yao, *Catalyst-Free Growth of Vertically Aligned ZnO Nanostructures Arrays on Periodically Polarity-Inverted Substrate*, **Appl. Phys. Express**, 3, 10, 105001, (2010).
- 420 J. Park and T. Yao, *Position-controlled vertical arrays of single-crystalline ZnO nanowires on periodically polarity inverted templates*, **J. Alloys Compd.**, 513, 180–183, (2012).
- 421 S. Käbisch, M. A. Gluba, C. Klimm, S. Krause, N. Koch, and N. H. Nickel, *Polarity driven morphology of zinc oxide nanostructures*, **Appl. Phys. Lett.**, 103, 10, 103106, (2013).
- 422 S. Käbisch, M. Timpel, H. Kirmse, M. A. Gluba, N. Koch, and N. H. Nickel, *Polarity of pulsed laser deposited ZnO nanostructures*, **Appl. Phys. Lett.**, 108, 8, 083114, (2016).
- 423 J. B. Baxter, F. Wu, and E. S. Aydil, *Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns*, **Appl. Phys. Lett.**, 83, 18, 3797, (2003).
- 424 Y. Sun, D. Cherns, R. P. Doherty, J. L. Warren, and P. J. Heard, *Reduction of threading dislocations in ZnO/(0001) sapphire film heterostructure by epitaxial lateral overgrowth of nanorods*, **J. Appl. Phys.**, 104, 2, 023533, (2008).
- 425 G. Perillat-Merceroz, P. H. Jouneau, G. Feuillet, R. Thierry, M. Rosina, and P. Ferret, *MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods*, **J. Phys. Conf. Ser.**, 209, 1, 012034, (2010).
- 426 D. Cherns and Y. Sun, *Defect reduction by epitaxial lateral overgrowth of nanorods in ZnO/(0001) sapphire films*, **Appl. Phys. Lett.**, 92, 5, 051909, (2008).
- 427 N. Rathore and S. K. Sarkar, *Dopant induced polarity inversion in polar ZnO nanorods*, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 27, 12, 12312–12317, (2016).
- 428 W. Shockley, *The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors*, **Bell Syst. Tech. J.**, 28, 3, 435–489, (1949).
- 429 A. Cuevas, *The Recombination Parameter  $J_0$* , **Energy Procedia**, 55, 53–62, (2014).
- 430 M. A. Hamdy and R. L. Call, *The effect of the diode ideality factor on the experimental determination of series resistance of solar cells*, **Sol. Cells**, 20, 2, 119–126, (1987).
- 431 W. Shockley and W. T. Read, *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons*, **Phys. Rev.**, 87, 46, 835–842, (1952).
- 432 O. Breitenstein, P. Altermatt, K. Ramspeck, and A. Schenk, *The origin of ideality factors  $n > 2$  of shunts and surfaces in the dark IV curves of Si solar cells.*, **Proc. 21st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.**, 626–628, (2006).
- 433 A. Jain and A. Kapoor, *A new method to determine the diode ideality factor of real solar cell using Lambert W-function*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 85, 3, 391–396, (2005).
- 434 C. Lévy-Clément and J. Elias, *Optimization of the design of extremely thin absorber solar cells based on electrodeposited ZnO nanowires*, **ChemPhysChem**, 14, 10, 2321–2330, (2013).
- 435 I.-K. Ding, N. Tétreault, J. Brillat, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, and M. D. McGehee, *Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance*, **Adv. Funct. Mater.**, 19, 15, 2431–2436, (2009).
- 436 J. W. Murphy, I. Mejia, B. E. Gnade, and M. a. Quevedo-Lopez, *Evaluation of CdS interfacial layers in ZnO nanowire/poly(3-hexylthiophene) solar cells*, **J. Nanomater.**, 2012, (2012).
- 437 S. H. Im, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, N. Maiti, H. J. Kim, M. K. Nazeeruddin, M.

- Grätzel, and S. Il Seok, *Toward interaction of sensitizer and functional moieties in hole-transporting materials for efficient semiconductor-sensitized solar cells*, **Nano Lett.**, 11, 11, 4789–4793, (2011).
- 438 L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, and C. M. Lieber, *Semiconductor nanowire heterostructures*, **Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.**, 362, 1819, 1247–1260, (2004).
- 439 M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, and P. Yang, *ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO–TiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells*, **J. Phys. Chem. B**, 110, 45, 22652–22663, (2006).
- 440 M.-J. Jin, J. Jo, J.-H. Kim, K.-S. An, M. S. Jeong, J. Kim, and J.-W. Yoo, *Effects of TiO<sub>2</sub> Interfacial Atomic Layers on Device Performances and Exciton Dynamics in ZnO Nanorod Polymer Solar Cells*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6, 14, 11649–11656, (2014).
- 441 Z. Chen, B. Li, X. Mo, S. Li, J. Wen, H. Lei, Z. Zhu, G. Yang, P. Gui, F. Yao, and G. Fang, *Self-powered narrowband p-NiO/n-ZnO nanowire ultraviolet photodetector with interface modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, **Appl. Phys. Lett.**, 110, 12, 123504, (2017).
- 442 L. Zhu, L. Wang, F. Xue, L. Chen, J. Fu, X. Feng, T. Li, and Z. L. Wang, *Si*, **Adv. Sci.**, 4, 1, 1600185, (2016).
- 443 X. Chen, P. Lin, X. Yan, Z. Bai, H. Yuan, Y. Shen, Y. Liu, G. Zhang, Z. Zhang, and Y. Zhang, *Three-Dimensional Ordered ZnO/Cu<sub>2</sub>O Nanoheterojunctions for Efficient Metal–Oxide Solar Cells*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7, 5, 3216–3223, (2015).
- 444 D. C. Iza, D. Muñoz-Rojas, K. P. Musselman, J. Weickert, A. C. Jakowetz, H. Sun, X. Ren, R. L. Z. Hoye, J. H. Lee, H. Wang, L. Schmidt-Mende, and J. L. MacManus-Driscoll, *Nanostructured conformal hybrid solar cells: a promising architecture towards complete charge collection and light absorption*, **Nanoscale Res. Lett.**, 8, 1, 359, (2013).
- 445 E. Monroy, F. Omnes, and F. Calle, *Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors*, **Semicond. Sci. Technol.**, 18, 4, R33–R51, (2003).
- 446 L. Peng, L. Hu, and X. Fang, *Energy harvesting for nanostructured self-powered photodetectors*, **Adv. Funct. Mater.**, 24, 18, 2591–2610, (2014).
- 447 W. Tian, H. Lu, and L. Li, *Nanoscale ultraviolet photodetectors based on onedimensional metal oxide nanostructures*, **Nano Res.**, 8, 2, 382–405, (2015).
- 448 H. Chen, K. Liu, L. Hu, A. A. Al-Ghamdi, and X. Fang, *New concept ultraviolet photodetectors*, **Mater. Today**, 18, 9, 493–502, (2015).
- 449 L. Su, W. Yang, J. Cai, H. Chen, and X. Fang, *Self-Powered Ultraviolet Photodetectors Driven by Built-In Electric Field*, **Small**, 13, 45, 1701687, (2017).
- 450 F. Teng, K. Hu, W. Ouyang, and X. Fang, *Photoelectric Detectors Based on Inorganic p-Type Semiconductor Materials*, **Adv. Mater.**, 1706262, 1706262, (2018).
- 451 G. Konstantatos and E. H. Sargent, *Nanostructured materials for photon detection*, **Nat. Nanotechnol.**, 5, 6, 391–400, (2010).
- 452 L. Sang, M. Liao, and M. Sumiya, *A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures*, **Sensors**, 13, 8, 10482–10518, (2013).
- 453 X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, and A. J. Heeger, *High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm*, **Science**, 325, 5948, 1665–1667, (2009).
- 454 S. Bai, W. Wu, Y. Qin, N. Cui, D. J. Bayerl, and X. Wang, *High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates*, **Adv. Funct. Mater.**, 21, 23, 4464–4469, (2011).
- 455 L. Hu, J. Yan, M. Liao, H. Xiang, X. Gong, L. Zhang, and X. Fang, *An Optimized Ultraviolet-A Light Photodetector with Wide-Range Photoresponse Based on ZnS/ZnO Biaxial Nanobelt*, **Adv. Mater.**, 24, 17, 2305–2309, (2012).

- 456 L. Mandal, M. Deo, A. Yengantiwar, A. Banpurkar, J. Jog, and S. Ogale, *A Quasi-Liquid Iontronic-Electronic Light-Harvesting Hybrid Photodetector with Giant Response*, **Adv. Mater.**, 24, 27, 3686–3691, (2012).
- 457 Z. Bai, X. Yan, X. Chen, H. Liu, Y. Shen, and Y. Zhang, *ZnO nanowire array ultraviolet photodetectors with self-powered properties*, **Curr. Appl. Phys.**, 13, 1, 165–169, (2013).
- 458 S. Lu, J. Qi, S. Liu, Z. Zhang, Z. Wang, P. Lin, Q. Liao, Q. Liang, and Y. Zhang, *Piezotronic Interface Engineering on ZnO/Au-Based Schottky Junction for Enhanced Photoresponse of a Flexible Self-Powered UV Detector*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6, 16, 14116–14122, (2014).
- 459 Q. Li, L. Wei, Y. Xie, K. Zhang, L. Liu, D. Zhu, J. Jiao, Y. Chen, S. Yan, G. Liu, and L. Mei, *ZnO nanoneedle/H<sub>2</sub>O solid-liquid heterojunction-based self-powered ultraviolet detector*, **Nanoscale Res. Lett.**, 8, 1, 415, (2013).
- 460 Z. Bai, M. Fu, and Y. Zhang, *Vertically aligned and ordered ZnO/CdS nanowire arrays for self-powered UV-visible photosensing*, **J. Mater. Sci.**, 52, 3, 1308–1317, (2017).
- 461 A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, and Y. Yano, *Fabrication of transparent p–n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors*, **Appl. Phys. Lett.**, 75, 18, 2851–2853, (1999).
- 462 I.-S. Jeong, J. H. Kim, and S. Im, *Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si structure*, **Appl. Phys. Lett.**, 83, 14, 2946–2948, (2003).
- 463 H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono, *Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 83, 5, 1029–1031, (2003).
- 464 Y. I. Alivov, Ü. Özgür, S. Doğan, D. Johnstone, V. Avrutin, N. Onojima, C. Liu, J. Xie, Q. Fan, and H. Morkoç, *Photoresponse of n-ZnO/p-SiC heterojunction diodes grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, **Appl. Phys. Lett.**, 86, 24, 241108, (2005).
- 465 H. Zhu, C. X. Shan, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, D. Z. Shen, and X. W. Fan, *High Spectrum Selectivity Ultraviolet Photodetector Fabricated from an n-ZnO / p-GaN Heterojunction High Spectrum Selectivity Ultraviolet Photodetector Fabricated from an n-ZnO / p-GaN*, **J. Phys. Chem. C**, 112, 20546–20548, (2008).
- 466 J. Garnier, R. Parize, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, A. Kaminski-Cachopo, and V. Consonni, *Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photodetectors*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7, 10, 5820–5829, (2015).
- 467 C. Wang, J. Xu, S. Shi, Y. Zhang, Y. Gao, Z. Liu, X. Zhang, and L. Li, *Optimizing performance of Cu<sub>2</sub>O/ZnO nanorods heterojunction based self-powered photodetector with ZnO seed layer*, **J. Phys. Chem. Solids**, 103, November 2016, 218–223, (2017).
- 468 P. Ghamgosar, F. Rigoni, S. You, I. Dobryden, M. G. Kohan, A. L. Pellegrino, I. Concina, N. Almqvist, G. Malandrino, and A. Vomiero, *ZnO-Cu<sub>2</sub>O core-shell nanowires as stable and fast response photodetectors*, **Nano Energy**, 51, June, 308–316, (2018).
- 469 Z. Wang, R. Yu, C. Pan, Z. Li, J. Yang, F. Yi, and Z. L. Wang, *Light-induced pyroelectric effect as an effective approach for ultrafast ultraviolet nanosensing*, **Nat. Commun.**, 6, 1, 8401, (2015).
- 470 B. Zhao, F. Wang, H. Chen, L. Zheng, L. Su, D. Zhao, and X. Fang, *An Ultrahigh Responsivity (9.7 mA.W<sup>-1</sup>) Self-Powered Solar-Blind Photodetector Based on Individual ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures*, **Adv. Funct. Mater.**, 27, 17, 1700264, (2017).
- 471 S. Yang, J. Gong, and Y. Deng, *A sandwich-structured ultraviolet photodetector driven only by opposite heterojunctions*, **J. Mater. Chem.**, 22, 28, 13899, (2012).
- 472 O. Game, U. Singh, T. Kumari, A. Banpurkar, and S. Ogale, *ZnO(N)–Spiro-MeOTAD hybrid photodiode: an efficient self-powered fast-response UV (visible) photosensor*, **Nanoscale**, 6, 1, 503–513, (2014).

- 473 B. Ouyang, K. Zhang, and Y. Yang, *Self-Powered UV Photodetector Array Based on P3HT/ZnO Nanowire Array Heterojunction*, **Adv. Mater. Technol.**, 2, 12, 1–7, (2017).
- 474 L. Su, Q. Zhang, T. Wu, M. Chen, Y. Su, Y. Zhu, R. Xiang, X. Gui, and Z. Tang, *High-performance zero-bias ultraviolet photodetector based on P-GaN/N-ZnO heterojunction*, **Appl. Phys. Lett.**, 105, 7, 072106, (2014).
- 475 J. Garnier, R. Parize, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, A. Kaminski-Cachopo, and V. Consonni, *Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photodetectors*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7, 10, 5820–5829, (2015).
- 476 M. Patel and J. Kim, *Transparent NiO/ZnO heterojunction for ultra-performing zero-bias ultraviolet photodetector on plastic substrate*, **J. Alloys Compd.**, 729, 796–801, (2017).
- 477 Y. Shen, X. Yan, Z. Bai, X. Zheng, Y. Sun, Y. Liu, P. Lin, X. Chen, and Y. Zhang, *A self-powered ultraviolet photodetector based on solution-processed P-NiO/N-ZnO nanorod array heterojunction*, **RSC Adv.**, 5, 8, 5976–5981, (2015).
- 478 N. G. Elfadill, M. R. Hashim, K. M. A. Saron, K. M. Chahrour, M. A. Qaeed, and M. Bououdina, *Ultraviolet-Visible photo-response of p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction prepared on flexible (PET) substrate*, **Mater. Chem. Phys.**, 156, 54–60, (2015).
- 479 B. O'Regan and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*, **Nature**, 353, 6346, 737–740, (1991).
- 480 T. V. Arjunan and T. S. Senthil, *Review: Dye sensitised solar cells*, **Mater. Technol. Adv. Perform. Mater.**, 28, 1, 9–14, (2013).
- 481 M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*, **Sol. Energy**, 85, 6, 1172–1178, (2011).
- 482 S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers.*, **Nat. Chem.**, 6, 3, 242–7, (2014).
- 483 R. Vittal and K.-C. Ho, *Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 70, March 2016, 920–935, (2017).
- 484 N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero, and G. Sberveglieri, *Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells*, **Angew. Chemie Int. Ed.**, 50, 51, 12321–12325, (2011).
- 485 T. Muto, G. Larramona, and G. Dennler, *Unexpected Performances of Flat Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Based Hybrid Extremely Thin Absorber Solar Cells*, **Appl. Phys. Express**, 6, 7, 072301, (2013).
- 486 S. Mozaffari, M. R. Nateghi, and M. B. Zarandi, *An overview of the Challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 71, December 2016, 675–686, (2017).
- 487 G. Hodes and D. Cahen, *All-Solid-State, Semiconductor-Sensitized Nanoporous Solar Cells*, **Acc. Chem. Res.**, 45, 5, 705–713, (2012).
- 488 R. Konenkamp, P. Hoyer, and a Wahi, *Heterojunctions and devices of colloidal semiconductor films and quantum dots*, **J. Appl. Phys.**, 79, 9, 7029–7035, (1996).
- 489 R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan, and V. Muñoz-Sanjosé, *ZnO/CdTe/CuSCN, a promising heterostructure to act as inorganic eta-solar cell*, **Thin Solid Films**, 483, 1–2, 372–377, (2005).
- 490 J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V. A. L. Roy, W. Zhang, and C. Lee, *Arrays of ZnO/ZnxCd<sub>1-x</sub> Nanocables: Band Gap Engineering and Photovoltaic Applications*, **Nano Lett.**, 11, 4138–4143, (2011).
- 491 R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, *Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell*, **Comptes Rendus Chim.**, 9, 5–6, 717–729, (2006).

- 492 Y. Tak, S. J. Hong, J. S. Lee, and K. Yong, *Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion*, **J. Mater. Chem.**, 19, 33, 5945, (2009).
- 493 G. Kartopu, D. Turkey, C. Ozcan, W. Hadibrata, P. Aurang, S. Yerci, H. E. Unalan, V. Barrioz, Y. Qu, L. Bowen, A. K. Gürlek, P. Maiello, R. Turan, and S. J. C. Irvine, *Photovoltaic performance of CdS/CdTe junctions on ZnO nanorod arrays*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 176, 100–108, (2018).
- 494 I. Kaiser, K. Ernst, C.-H. Fischer, R. Könenkamp, C. Rost, I. Sieber, and M. C. Lux-Steiner, *The eta-solar cell with CuInS<sub>2</sub>: A photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta)*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 67, 1–4, 89–96, (2001).
- 495 M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, and A. Mere, *Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 92, 9, 1016–1019, (2008).
- 496 M. Krunk, E. Kärber, A. Katerski, K. Otto, I. Oja Acik, T. Dedova, and A. Mere, *Extremely thin absorber layer solar cells on zinc oxide nanorods by chemical spray*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 94, 7, 1191–1195, (2010).
- 497 Z. Liu, J. Han, L. Han, K. Guo, Y. Li, T. Cui, B. Wang, and X. Liang, *Fabrication of ZnO/CuS core/shell nanoarrays for inorganic–organic heterojunction solar cells*, **Mater. Chem. Phys.**, 141, 2–3, 804–809, (2013).
- 498 Z. Liu, J. Huang, J. Han, T. Hong, J. Zhang, and Z. Liu, *CuSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: a promising semiconductor photo-absorber material for quantum dot sensitized solar cells*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 25, 16615–16620, (2016).
- 499 J. Han, Z. Liu, X. Zheng, K. Guo, X. Zhang, T. Hong, B. Wang, and J. Liu, *Trilaminar ZnO/ZnS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotube arrays for efficient inorganic–organic hybrid solar cells*, **RSC Adv.**, 4, 45, 23807, (2014).
- 500 D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 95, 6, 1421–1436, (2011).
- 501 J. Cui and U. J. Gibson, *A Simple Two-Step Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Nanopillar Solar Cells*, **J. Phys. Chem. C**, 114, 14, 6408–6412, (2010).
- 502 K. P. Musselman, A. Marin, A. Wisnet, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, *A Novel Buffering Technique for Aqueous Processing of Zinc Oxide Nanostructures and Interfaces, and Corresponding Improvement of Electrodeposited ZnO-Cu<sub>2</sub>O Photovoltaics*, **Adv. Funct. Mater.**, 21, 3, 573–582, (2011).
- 503 M. Izaki, T. Ohta, M. Kondo, T. Takahashi, F. B. Mohamad, M. Zamzuri, J. Sasano, T. Shinagawa, and T. Pauporté, *Electrodeposited ZnO–Nanowire/Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Device with Highly Resistive ZnO Intermediate Layer*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6, 16, 13461–13469, (2014).
- 504 M. T. S. Nair, *Chemically Deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS Thin Films*, **J. Electrochem. Soc.**, 145, 6, 2113, (1998).
- 505 Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, and G. Hodes, *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sensitized Nanoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells*, **J. Phys. Chem. C**, 113, 11, 4254–4256, (2009).
- 506 S.-J. Moon, Y. Itzhaik, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, G. Hodes, and M. Grätzel, *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor*, **J. Phys. Chem. Lett.**, 1, 10, 1524–1527, (2010).
- 507 J. A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H. J. Kim, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells*, **Nano Lett.**, 10, 7, 2609–2612, (2010).
- 508 M. Y. Versavel and J. A. Haber, *Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films*, **Thin Solid Films**, 515, 18, 7171–7176, (2007).
- 509 B. R. Sankapal, R. S. Mane, and C. D. Lokhande, *Preparation and characterization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films using a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*,

- Thin Solid Films**, 18, 1453–1455, (1999).
- 510 Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. Il Seok, *Highly Improved Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Sensitized-Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy*, **Adv. Funct. Mater.**, 24, 23, 3587–3592, (2014).
- 511 Z. Wang, X. F. Qian, J. Yin, and Z. K. Zhu, *Aqueous solution fabrication of large-scale arrayed obelisk-like zinc oxide nanorods with high efficiency*, **J. Solid State Chem.**, 177, 6, 2144–2149, (2004).
- 512 J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden, and J. M. Jacobson, *Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis*, **Nat. Mater.**, 10, 8, 596–601, (2011).
- 513 R. A. Laudise, E. D. Kolb, and A. J. Caporaso, *Hydrothermal Growth of Large Single Crystals of Zinc Oxide*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 47, 1, 9–12, (1964).
- 514 L. V Podrezova, S. Porro, V. Cauda, M. Fontana, and G. Cicero, *Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis*, **Appl. Phys. A**, 113, 3, 623–632, (2013).
- 515 T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin, and V. Consonni, *Polarity-Dependent Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition*, **Langmuir**, 33, 25, 6269–6279, (2017).
- 516 A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot, *Temperature effects on ZnO electrodeposition*, **Electrochim. Acta**, 50, 11, 2239–2248, (2005).
- 517 C. Verrier, *Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO*, Université Grenoble Alpes, 2018.
- 518 H. Segawa, S. Yamaguchi, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, and H. Misawa, *Top-gathering pillar array of hybrid organic-inorganic material by means of self-organization*, **Appl. Phys. A**, 83, 3, 447–451, (2006).
- 519 E. H. Oelkers and H. C. Helgeson, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000°C and 5 kb*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 52, 1, 63–85, (1988).
- 520 V. Consonni, *Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms*, **Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.**, 7, 10, 699–712, (2013).
- 521 E. Palacios-Lidón, B. Pérez-García, P. Vennégues, J. Colchero, V. Muñoz-Sanjosé, and J. Zúñiga-Pérez, *Anisotropic chemical etching of semipolar {10-1-1}/{10-1+1} ZnO crystallographic planes: polarity versus dangling bonds*, **Nanotechnology**, 20, 6, 065701, (2009).
- 522 G. Sengupta, H. S. Ahluwalia, S. Banerjee, and S. P. Sen, *Chemisorption of water vapor on zinc oxide*, **J. Colloid Interface Sci.**, 69, 2, 217–224, (1979).
- 523 A. Önsten, D. Stoltz, P. Palmgren, S. Yu, M. Göthelid, and U. O. Karlsson, *Water Adsorption on ZnO(0001): Transition from Triangular Surface Structures to a Disordered Hydroxyl Terminated phase*, **J. Phys. Chem. C**, 114, 25, 11157–11161, (2010).
- 524 M. Valtiner, S. Borodin, and G. Grundmeier, *Stabilization and Acidic Dissolution Mechanism of Single-Crystalline ZnO(0001) Surfaces in Electrolytes Studied by In-Situ AFM Imaging and Ex-Situ LEED*, **Langmuir**, 24, 10, 5350–5358, (2008).
- 525 J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, 2e édition. Sciences, EDP, 1994.
- 526 G. A. Parks, *The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems*, **Chem. Rev.**, 65, 2, 177–198, (1965).
- 527 M. Kosmulski, *pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update*, **J. Colloid Interface Sci.**, 275, 1, 214–224, (2004).
- 528 R. J. Kershner, J. W. Bullard, and M. J. Cima, *Zeta Potential Orientation Dependence of Sapphire Substrates*, **Langmuir**, 20, 10, 4101–4108, (2004).

- 529 J. W. Bullard and M. J. Cima, *Orientation Dependence of the Isoelectric Point of TiO<sub>2</sub> (Rutile) Surfaces*, **Langmuir**, 22, 24, 10264–10271, (2006).
- 530 F. Donatini and L. S. Dang, *A single-step electron beam lithography of buried nanostructures using cathodoluminescence imaging and low temperature.*, **Nanotechnology**, 21, 37, 375303, (2010).
- 531 J.-S. Hwang, F. Donatini, J. Pernot, R. Thierry, P. Ferret, and L. S. Dang, *Carrier depletion and exciton diffusion in a single ZnO nanowire*, **Nanotechnology**, 22, 47, 475704, (2011).
- 532 F. Donatini, A. De Luna Bugallo, P. Tchoulfian, G. Chicot, C. Sartel, V. Sallet, and J. Pernot, *Comparison of Three E-Beam Techniques for Electric Field Imaging and Carrier Diffusion Length Measurement on the Same Nanowires*, **Nano Lett.**, 16, 5, 2938–2944, (2016).
- 533 A. M. Lord, T. G. Maffei, M. W. Allen, D. Morgan, P. R. Davies, D. R. Jones, J. E. Evans, N. A. Smith, and S. P. Wilks, *Surface state modulation through wet chemical treatment as a route to controlling the electrical properties of ZnO nanowire arrays investigated with XPS*, **Appl. Surf. Sci.**, 320, 664–669, (2014).
- 534 A. M. Lord, T. G. Maffei, O. Kryvchenkova, R. J. Cobley, K. Kalna, D. M. D. Kepaptsoglou, Q. M. Ramasse, A. S. Walton, M. B. Ward, J. Koeble, S. P. Wilks, J. Köble, and S. P. Wilks, *Controlling the electrical transport properties of nanocontacts to nanowires.*, **Nano Lett.**, 15, 7, 4248–4254, (2015).
- 535 N. A. Smith, A. M. Lord, J. E. Evans, C. J. Barnett, R. J. Cobley, and S. P. Wilks, *Forming reproducible non-lithographic nanocontacts to assess the effect of contact compressive strain in nanomaterials*, **Semicond. Sci. Technol.**, 30, 6, (2015).
- 536 A. M. Lord, Q. M. Ramasse, D. M. Kepaptsoglou, J. E. Evans, P. R. Davies, M. B. Ward, and S. P. Wilks, *Modifying the Interface Edge to Control the Electrical Transport Properties of Nanocontacts to Nanowires*, **Nano Lett.**, 17, 2, 687–694, (2017).
- 537 T. Cossuet, F. Donatini, A. M. Lord, E. Appert, J. Pernot, and V. Consonni, *Polarity-Dependent High Electrical Conductivity of ZnO Nanorods and Its Relation to Hydrogen*, **J. Phys. Chem. C**, 122, 39, 22767–22775, (2018).
- 538 A. Soudi, C.-H. Hsu, and Y. Gu, *Diameter-Dependent Surface Photovoltage and Surface State Density in Single Semiconductor Nanowires*, **Nano Lett.**, 12, 10, 5111–5116, (2012).
- 539 Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, and S. J. Pearton, *Electrical transport properties of single ZnO nanorods*, **Appl. Phys. Lett.**, 85, 11, 2002–2004, (2004).
- 540 X. Lin, X. B. He, T. Z. Yang, W. Guo, D. X. Shi, H.-J. Gao, D. D. D. Ma, S. T. Lee, F. Liu, and X. C. Xie, *Intrinsic current-voltage properties of nanowires with four-probe scanning tunneling microscopy: A conductance transition of ZnO nanowire*, **Appl. Phys. Lett.**, 89, 4, 043103, (2006).
- 541 Y. Hu, Y. Liu, H. Xu, X. Liang, L. Peng, N. Lam, K. Wong, and Q. Li, *Quantitative Study on the Effect of Surface Treatments on the Electric Characteristics of ZnO Nanowires*, **J. Phys. Chem. C**, 112, 37, 14225–14228, (2008).
- 542 J. B. Baxter and C. A. Schmittenmaer, *Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy*, **J. Phys. Chem. B**, 110, 50, 25229–25239, (2006).
- 543 I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément, *Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*, **Appl. Phys. Lett.**, 89, 20, 1–4, (2006).
- 544 S.-P. Chiu, Y.-H. Lin, and J.-J. Lin, *Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires*, **Nanotechnology**, 20, 1, 015203, (2009).
- 545 J. H. He, P. H. Chang, C. Y. Chen, and K. T. Tsai, *Electrical and optoelectronic characterization of a ZnO nanowire contacted by focused-ion-beam-deposited Pt*,

- Nanotechnology**, 20, 13, 135701, (2009).
- 546 A. Soudi, P. Dhakal, and Y. Gu, *Diameter dependence of the minority carrier diffusion length in individual ZnO nanowires*, **Appl. Phys. Lett.**, 96, 25, 253115, (2010).
- 547 L. Wang, S. Guillemin, J.-M. Chauveau, V. Sallet, F. Jomard, R. Brenier, V. Consonni, and G. Brémont, *Characterization of carrier concentration in ZnO nanowires by scanning capacitance microscopy*, **Phys. status solidi**, 13, 7–9, 576–580, (2016).
- 548 A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Hydrogen multicentre bonds*, **Nat. Mater.**, 6, 1, 44–47, (2007).
- 549 D. G. Thomas and J. J. Lander, *Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide*, **J. Chem. Phys.**, 1136, 25, (1956).
- 550 S. J. Baik, J. H. Jang, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim, *Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment*, **Appl. Phys. Lett.**, 70, 3516, (1997).
- 551 S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada, T. Hirao, S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wada, and T. Hirao, *Enhanced conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of hydrogen atoms*, 64, 2876, 11–14, (1994).
- 552 Z. Zhang, D. C. Look, R. Schifano, K. M. Johansen, B. G. Svensson, and L. J. Brillson, *Process dependence of H passivation and doping in H-implanted ZnO*, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, 46, 5, 055107, (2013).
- 553 H. Beh, D. Hiller, M. Bruns, A. Welle, H. W. Becker, B. Berghoff, C. Sürgers, R. Merz, and M. Zacharias, *Quasi-metallic behavior of ZnO grown by atomic layer deposition: The role of hydrogen*, **J. Appl. Phys.**, 122, 2, (2017).
- 554 E. V. Lavrov, F. Herklotz, and J. Weber, *Identification of hydrogen molecules in ZnO*, **Phys. Rev. Lett.**, 102, 18, 18–21, (2009).
- 555 S. G. Koch, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Photoconductive detection of tetrahedrally coordinated hydrogen in ZnO*, **Phys. Rev. Lett.**, 108, 16, 1–4, (2012).
- 556 S. G. Koch, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Interplay between interstitial and substitutional hydrogen donors in ZnO*, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, 89, 23, 1–8, (2014).
- 557 M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, *First-principles study of the diffusion of hydrogen in ZnO*, **Phys. Rev. Lett.**, 96, 20, 1–4, (2006).
- 558 J. J. Dong, X. W. Zhang, J. B. You, P. F. Cai, Z. G. Yin, Q. An, X. B. Ma, P. Jin, Z. G. Wang, and P. K. Chu, *Effects of Hydrogen Plasma Treatment on the Electrical and Optical Properties of ZnO Films: Identification of Hydrogen Donors in ZnO*, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2, 6, 1780–1784, (2010).
- 559 J.-K. Lee, M. Nastasi, D. W. Hamby, and D. A. Lucca, *Optical observation of donor-bound excitons in hydrogen-implanted ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 86, 17, 171102, (2005).
- 560 S. Z. Karazhanov, E. S. Marstein, and A. Holt, *Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO*, **J. Appl. Phys.**, 105, 3, (2009).
- 561 J. Kossmann and C. Hättig, *Investigation of interstitial hydrogen and related defects in ZnO*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 16392–16399, (2012).
- 562 F. Herklotz, A. Hupfer, K. M. Johansen, B. G. Svensson, S. G. Koch, and E. V. Lavrov, *Infrared absorption on a complex comprising three equivalent hydrogen atoms in ZnO*, **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, 92, 15, 1–10, (2015).
- 563 R. J. Copley, R. A. Brown, C. J. Barnett, T. G. G. Maffei, and M. W. Penny, *Quantitative analysis of annealed scanning probe tips using energy dispersive x-ray spectroscopy*, **Appl. Phys. Lett.**, 102, 2, 023111, (2013).
- 564 N. F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, **Rev. Mod. Phys.**, 40, 4, 677–683, (1968).
- 565 S. Brochen, G. Feuillet, J. Santailier, R. Obrecht, M. Lafossas, P. Ferret, J.-M. Chauveau, and J. Pernot, *Non-metal to metal transition in n-type ZnO single crystal materials*, **J. Appl. Phys.**, 121, 9, 095704, (2017).
- 566 E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, and R. Helbig, *Hydrogen-*

- related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy, **Phys. Rev. B**, 66, 16, 165205, (2002).
- 567 E. V. Lavrov, F. Börrnert, and J. Weber, *Dominant hydrogen-oxygen complex in hydrothermally grown ZnO*, **Phys. Rev. B**, 71, 3, 035205, (2005).
- 568 J. G. Reynolds, C. L. Reynolds, A. Mohanta, J. F. Muth, J. E. Rowe, H. O. Everitt, and D. E. Aspnes, *Shallow acceptor complexes in p-type ZnO*, **Appl. Phys. Lett.**, 102, 15, 152114, (2013).
- 569 R. P. Eischens, W. A. Pliskin, and M. J. D. Low, *The infrared spectrum of hydrogen chemisorbed on zinc oxide*, **J. Catal.**, 1, 180–191, (1962).
- 570 B. M. Keyes, L. M. Gedvilas, X. Li, and T. J. Coutts, *Infrared spectroscopy of polycrystalline ZnO and ZnO:N thin films*, **J. Cryst. Growth**, 281, 2–4, 297–302, (2005).
- 571 F. Herklotz, E. V. Lavrov, V. Kolkovsky, J. Weber, and M. Stavola, *Charge states of a hydrogen defect with a local vibrational mode at 3326 cm<sup>-1</sup> in ZnO*, **Phys. Rev. B**, 82, 11, 115206, (2010).
- 572 N. H. Nickel and K. Fleischer, *Hydrogen Local Vibrational Modes in Zinc Oxide*, **Phys. Rev. Lett.**, 90, 19, 197402, (2003).
- 573 J. E. Bertie and M. Solinas, *Infrared and Raman spectra and the vibrational assignment of hexamethylenetetramine-h<sub>12</sub> and -d<sub>12</sub>*, **J. Chem. Phys.**, 61, 1666, (1974).
- 574 S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis*, **J. Appl. Phys.**, 84, 4, 2287–2294, (1998).
- 575 J. K. Dangbégnon, K. Talla, and J. R. Botha, *Effect of annealing and hydrogen plasma treatment on the luminescence of hydrothermally grown bulk ZnO*, **Material**, 34, 5, 920–925, (2012).
- 576 F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D. C. Look, *Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO*, **Phys. Rev. Lett.**, 91, 20, 205502, (2003).
- 577 C. Verrier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Rafhay, A. Kaminski-Cachopo, and V. Consonni, *Effects of the pH on the Formation and Doping Mechanisms of ZnO Nanowires Using Aluminum Nitrate and Ammonia*, **Inorg. Chem.**, 56, 21, 13111–13122, (2017).
- 578 C. Verrier, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, Q. Rafhay, A. Kaminski-Cachopo, and V. Consonni, *Tunable Morphology and Doping of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition Using Aluminum Nitrate*, **J. Phys. Chem. C**, 121, 6, 3573–3583, (2017).
- 579 L. Znaidi, *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review*, **Mater. Sci. Eng. B**, 174, 1–3, 18–30, (2010).
- 580 C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, *Fundamentals of sol-gel dip coating*, **Thin Solid Films**, 201, 1, 97–108, (1991).
- 581 L. Landau and B. Levich, *Dragging of a Liquid by a Moving Plate*, in *Dynamics of Curved Fronts*, XVII, 1, Elsevier, 1988, 141–153.
- 582 M. Ohyama, H. Kozuka, and T. Yoko, *Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution*, **Thin Solid Films**, 306, 1, 78–85, (1997).
- 583 L. Znaidi, G. J. A. A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, and A. V. Kanaev, *Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application*, **Thin Solid Films**, 428, 1–2, 257–262, (2003).
- 584 S. Guillemin, *Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée*, Université Grenoble Alpes, 2014.
- 585 Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, and A. Wang, *Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method*, **Appl.**

- Surf. Sci.**, 256, 14, 4543–4547, (2010).
- 586 G. B. Harris, X. *Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars*, **London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.**, 43, 336, 113–123, (1952).
- 587 G. Niu, G. Saint-Girons, and B. Vilquin, *Epitaxial systems combining oxides and semiconductors*, in *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier, 2013, 451–475.
- 588 J. P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, and A. Abrutis, *Brevet Français FR2707671 (1993), brevet européen EP 73061 (1994), brevet américain US 945162 (1999)*.
- 589 J.-P. Sénateur, C. Dubourdieu, F. Weiss, M. Rosina, and A. Abrutis, *Pulsed injection MOCVD of functional electronic oxides*, **Adv. Mater. Opt. Electron.**, 10, 3–5, 155–161, (2000).
- 590 L. J. Guo, *Nanoimprint lithography: Methods and material requirements*, **Adv. Mater.**, 19, 4, 495–513, (2007).
- 591 S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*, **Appl. Phys. Lett.**, 67, 21, 3114–3116, (1995).
- 592 Y. Hirai, T. Yoshikawa, N. Takagi, S. Yoshida, and K. Yamamoto, *Mechanical Properties of Poly-methyl methacrylate (PMMA) for Nano Imprint Lithography*, **J. Photopolym. Sci. Technol.**, 16, 4, 615–620, (2003).
- 593 S. Y. Chou, *Sub-10 nm imprint lithography and applications*, **J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.**, 15, 6, 2897, (1997).
- 594 S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Nanoimprint lithography*, **J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.**, 14, 6, 4129, (1996).
- 595 L. Guo, P. R. Krauss, and S. Y. Chou, *Nanoscale silicon field effect transistors fabricated using imprint lithography*, **Appl. Phys. Lett.**, 71, 13, 1881–1883, (1997).
- 596 M. Li, J. Wang, L. Zhuang, and S. Y. Chou, *Fabrication of circular optical structures with a 20 nm minimum feature size using nanoimprint lithography*, **Appl. Phys. Lett.**, 76, 6, 673–675, (2000).
- 597 S. Zankovych, T. Hoffmann, J. Seekamp, J.-U. Bruch, and C. M. Sotomayor Torres, *Nanoimprint lithography: challenges and prospects*, **Nanotechnology**, 12, 91, 91–95, (2001).
- 598 F. Lazzarino, C. Gourgon, P. Schiavone, and C. Perret, *Mold deformation in nanoimprint lithography*, **J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.**, 22, 6, 3318, (2004).
- 599 T. D. Bestwick and G. S. Oehrlein, *Reactive ion etching of silicon using bromine containing plasmas*, **J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.**, 8, 3, 1696–1701, (1990).
- 600 S. Kuroda, *Abrupt reduction in poly-Si etch rate in HBr/O<sub>2</sub> plasma*, **J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.**, 16, 4, 1846, (1998).
- 601 M. Zelsmann, D. Truffier-Boutry, A. Francone, C. Alleaume, I. Kurt, A. Beaurain, B. Pelissier, B. Pépin-Donat, C. Lombard, and J. Boussey, *Double-anchoring fluorinated molecules for antiadhesion mold treatment in UV nanoimprint lithography*, **J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.**, 27, 6, 2873, (2009).
- 602 T. Cossuet, H. Roussel, J.-M. Chauveau, O. Chaix-Pluchery, J.-L. Thomassin, E. Appert, and V. Consonni, *Well-ordered ZnO nanowires with controllable inclination on semipolar ZnO surfaces by chemical bath deposition*, **Nanotechnology**, 29, 47, 475601, (2018).
- 603 T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, P. T. Fini, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Characterization of Planar Semipolar Gallium Nitride Films on Spinel Substrates*, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 44, 29, L920–L922, (2005).
- 604 A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, and J. S. Speck, *Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers*, **J. Appl. Phys.**, 100, 2, 023522, (2006).
- 605 P. Bigenwald, B. Gil, F. Benharrats, K. Zitouni, and A. Kadri, *The calculation of*

- semipolar orientations for wurtzitic semiconductor heterostructures: application to nitrides and oxides*, **Semicond. Sci. Technol.**, 27, 2, 024009, (2012).
- 606 M. Grundmann and J. Zúñiga-Pérez, *Pseudomorphic ZnO-based heterostructures: From polar through all semipolar to nonpolar orientations*, **Phys. status solidi**, 253, 2, 351–360, (2016).
- 607 J. E. Northrup, *GaN and InGaN(1122) surfaces: Group-III adlayers and indium incorporation*, **Appl. Phys. Lett.**, 95, 13, 133107, (2009).
- 608 J. J. Richardson, I. Koslow, C.-C. Pan, Y. Zhao, J.-S. Ha, and S. P. DenBaars, *Semipolar Single-Crystal ZnO Films Deposited by Low-Temperature Aqueous Solution Phase Epitaxy on GaN Light-Emitting Diodes*, **Appl. Phys. Express**, 4, 12, 126502, (2011).
- 609 S. Jang, P. Son, J. Kim, S.-N. Lee, and K. H. Baik, *K doping effect on structural and optical properties of ZnO nanorods grown on semipolar (112-2) GaN films using a hydrothermal growth method*, **Opt. Mater. Express**, 5, 7, 1621, (2015).
- 610 D. W. Hogan and D. J. Dyson, *Angles between planes in the hexagonal and tetragonal crystal systems*, **Micron**, 2, 59–61, (1970).
- 611 Y. Zhang, J. Zhang, and J. Zhu, *Stability of wurtzite semipolar surfaces: Algorithms and practices*, **Phys. Rev. Mater.**, 2, 7, 073401, (2018).
- 612 M. Feneberg and K. Thonke, *Polarization fields of III-nitrides grown in different crystal orientations*, **J. Phys. Condens. Matter**, 19, 40, 403201, (2007).
- 613 J. Resende, *Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices*, Université Grenoble Alpes, 2017.
- 614 T. Cossuet, J. Resende, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, C. Jiménez, G. Renou, A. J. Pearson, R. L. Z. Hoye, D. Blanc-Pelissier, N. D. Nguyen, E. Appert, D. Muñoz-Rojas, V. Consonni, and J.-L. Deschanvres, *ZnO/CuCrO<sub>2</sub> Core-Shell Nanowire Heterostructures for Self-Powered UV Photodetectors with Fast Response*, **Adv. Funct. Mater.**, 1803142, (2018).
- 615 D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, and J. L. Gillson, *Chemistry of Noble Metal Oxides. III. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO<sub>2</sub> Compounds with the Delafossite Structure*, **Inorg. Chem.**, 10, 4, 723–727, (1971).
- 616 T. S. Tripathi, J.-P. Niemelä, and M. Karppinen, *Atomic layer deposition of transparent semiconducting oxide CuCrO<sub>2</sub> thin films*, **J. Mater. Chem. C**, 3, 32, 8364–8371, (2015).
- 617 M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, and D. P. Cann, *Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure*, **Thin Solid Films**, 496, 146–156, (2006).
- 618 R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, and J. Tate, *p-type conductivity in CuCr<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films and powders*, **J. Appl. Phys.**, 89, 12, 8022–8025, (2001).
- 619 D. O. Scanlon and G. W. Watson, *Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO<sub>2</sub>*, **J. Mater. Chem.**, 21, 11, 3655, (2011).
- 620 H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>*, **Nature**, 389, 6654, 939–942, (1997).
- 621 T. S. Tripathi and M. Karppinen, *Enhanced p-Type Transparent Semiconducting Characteristics for ALD-Grown Mg-Substituted CuCrO<sub>2</sub> Thin Films*, **Adv. Electron. Mater.**, 1600341, (2016).
- 622 O. Crottaz and F. Kubel, *Crystal structure of copper (I) chromium (III) oxide, 3R-CuCrO<sub>2</sub>*, **Z. Krist.**, 10, 1, 1996, (1996).
- 623 R. Gillen and J. Robertson, *Band structure calculations of CuAlO<sub>2</sub>, CuGaO<sub>2</sub>, CuInO<sub>2</sub>, and CuCrO<sub>2</sub> by screened exchange*, **Phys. Rev. B**, 84, 3, 035125, (2011).
- 624 J. Robertson and S. J. Clark, *Limits to doping in oxides*, **Phys. Rev. B**, 83, 7, 075205, (2011).
- 625 A. Barnabé, Y. Thimont, M. Lalanne, L. Presmanes, and P. Tailhades, *p-Type conducting transparent characteristics of delafossite Mg-doped CuCrO<sub>2</sub> thin films*

- prepared by RF-sputtering, **J. Mater. Chem. C**, 3, 23, 6012–6024, (2015).
- 626 J. Cr epelli ere, P. L. Popa, N. Bahlawane, R. Leturcq, F. Werner, S. Siebentritt, and D. Lenoble, *Transparent conductive CuCrO<sub>2</sub> thin films deposited by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition: up-scalable process technology for an improved transparency/conductivity trade-off*, **J. Mater. Chem. C**, 4, 19, 4278–4287, (2016).
- 627 H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, and N. Hamada, *Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO<sub>2</sub>*, **J. Appl. Phys.**, 88, 7, 4159–4163, (2000).
- 628 D. O. Scanlon, A. Walsh, and G. W. Watson, *Understanding the p-Type Conduction Properties of the Transparent Conducting Oxide CuBO<sub>2</sub>: A Density Functional Theory Analysis*, **Chem. Mater.**, 21, 19, 4568–4576, (2009).
- 629 D. O. Scanlon and G. W. Watson, *Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO<sub>2</sub>*, **J. Mater. Chem.**, 21, 11, 3655, (2011).
- 630 R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A. W. Sleight, *p-Type conductivity in the delafossite structure*, **Int. J. Inorg. Mater.**, 3, 3, 265–270, (2001).
- 631 M. Poienar, V. Hardy, B. Kundys, K. Singh, A. Maignan, F. Damay, and C. Martin, *Revisiting the properties of delafossite CuCrO<sub>2</sub>: A single crystal study*, **J. Solid State Chem.**, 185, November 2011, 56–61, (2012).
- 632 R. S. Yu and C. M. Wu, *Applied Surface Science Characteristics of p-type transparent conductive CuCrO<sub>2</sub> thin films*, 282, 92–97, (2013).
- 633 R. I. Sánchez-Alarcón, G. Oropeza-Rosario, A. Gutierrez-Villalobos, M. A. Muro-López, R. Martínez-Martínez, E. Zaleta-Alejandre, C. Falcony, G. Alarcón-Flores, R. Fragoso, O. Hernández-Silva, E. Perez-Cappe, Y. M. Laffita, and M. Aguilar-Frutis, *Ultrasonic spray-pyrolyzed CuCrO<sub>2</sub> thin films*, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, 49, 17, 175102, (2016).
- 634 L. Farrell, E. Norton, B. J. O’Dowd, D. Caffrey, I. V. Shvets, and K. Fleischer, *Spray pyrolysis growth of a high figure of merit, nano-crystalline, p-type transparent conducting material at low temperature*, **Appl. Phys. Lett.**, 107, 3, 031901, (2015).
- 635 L. Farrell, E. Norton, C. M. Smith, D. Caffrey, I. V. Shvets, and K. Fleischer, *Synthesis of nanocrystalline Cu deficient CuCrO<sub>2</sub> a high figure of merit p-type transparent semiconductor*, **J. Mater. Chem. C**, 4, 1, 126–134, (2016).
- 636 S. G otzend orfer, R. Bywalez, and P. L obmann, *Preparation of p-type conducting transparent CuCrO<sub>2</sub> and CuAl<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films by sol-gel processing*, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 52, 1, 113–119, (2009).
- 637 H.-Y. Chen, W.-J. Yang, and K.-P. Chang, *Characterization of delafossite-CuCrO<sub>2</sub> thin films prepared by post-annealing using an atmospheric pressure plasma torch*, **Appl. Surf. Sci.**, 258, 22, 8775–8779, (2012).
- 638 T. Minami, H. Tanaka, T. Shimakawa, and T. Miyata, *Diode UV detectors using oxide semiconductor thin films deposited by magnetron sputtering*, in *Proceedings of SPIE*, 2004, 5274, 399.
- 639 L. F. Chen, Y. P. Wang, T. W. Chiu, W. C. Shih, M. S. Wu, T. C.  , W. C. Shih, and M. S. Wu, *Fabrication of Transparent CuCrO<sub>2</sub>: Mg/ZnO p-n Junctions Prepared by Magnetron Sputtering on an Indium Tin Oxide Glass Substrate*, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 52, 05EC02, (2013).
- 640 K. Tonooka and N. Kikuchi, *Preparation of transparent CuCrO<sub>2</sub>:Mg/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition*, **Thin Solid Films**, 515, 4, 2415–2418, (2006).
- 641 T.-W. Chiu, K. Tonooka, and N. Kikuchi, *Fabrication of transparent CuCrO<sub>2</sub>:Mg/ZnO p-n junctions prepared by pulsed laser deposition on glass substrate*, **Vacuum**, 83, 3, 614–617, (2008).
- 642 T.-W. Chiu, K. Tonooka, and N. Kikuchi, *Fabrication of ZnO and CuCrO<sub>2</sub>:Mg thin films*

- by pulsed laser deposition with in situ laser annealing and its application to oxide diodes, **Thin Solid Films**, 516, 18, 5941–5947, (2008).
- 643 I. Y. Y. Bu, *Optoelectronic properties of novel amorphous CuAlO<sub>2</sub>/ZnO NWs based heterojunction*, **Superlattices Microstruct.**, 60, 160–168, (2013).
- 644 X. Hou and K.-L. Choy, *Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition*, **Chem. Vap. Depos.**, 12, 10, 583–596, (2006).
- 645 P. Marchand, I. A. Hassan, I. P. Parkin, and C. J. Carmalt, *Aerosol-assisted delivery of precursors for chemical vapour deposition: expanding the scope of CVD for materials fabrication*, **Dalt. Trans.**, 42, 26, 9406, (2013).
- 646 P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math*, **Phys**, 2, 98–100, (1918).
- 647 A. B. Garg, A. K. Mishra, K. K. Pandey, and S. M. Sharma, *Multiferroic CuCrO<sub>2</sub> under high pressure: In situ X-ray diffraction and Raman spectroscopic studies*, **J. Appl. Phys.**, 116, 13, 133514, (2014).
- 648 M. Han, J. Wang, Q. Deng, J. Wang, W. Li, P. Zhang, C. Li, and Z. Hu, *Effect of annealing temperature on structural, optoelectronic properties and interband transitions of CuCrO<sub>2</sub> nanocrystalline films prepared by the sol-gel method*, **J. Alloys Compd.**, 647, 1028–1034, (2015).
- 649 O. Aktas, K. D. Truong, T. Otani, G. Balakrishnan, M. J. Clouter, T. Kimura, and G. Quirion, *Raman scattering study of delafossite magnetoelectric multiferroic compounds: CuFeO<sub>2</sub> and CuCrO<sub>2</sub>*, **J. Phys. Condens. Matter**, 24, 3, 036003, (2012).
- 650 J. Pellicer-Porres, A. Segura, E. Martínez, A. M. Saitta, A. Polian, J. C. Chervin, and B. Canny, *Vibrational properties of delafossite CuGaO<sub>2</sub> at ambient and high pressures*, **Phys. Rev. B**, 72, 6, 064301, (2005).
- 651 J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. C. Chervin, N. Garro, and D. Kim, *Pressure and temperature dependence of the lattice dynamics of CuAlO<sub>2</sub> investigated by Raman scattering experiments and ab initio calculations*, **Phys. Rev. B**, 74, 18, 184301, (2006).
- 652 M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, and T. Srećković, *Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders*, **J. Raman Spectrosc.**, 41, 9, 914–921, (2010).
- 653 E. F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, and P. Moeck, *Automated nanocrystal orientation and phase mapping in the transmission electron microscope on the basis of precession electron diffraction*, **Zeitschrift für Krist.**, 225, 2–3, 103–109, (2010).
- 654 J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*, **Phys. status solidi**, 15, 2, 627–637, (1966).
- 655 R. Raciti, R. Bahariqushchi, C. Summonte, A. Aydinli, A. Terrasi, and S. Mirabella, *Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis*, **J. Appl. Phys.**, 121, 23, 234304, (2017).
- 656 M. S. Farhan, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, and A. A. D. Sarhan, *Electrical and optical properties of indium-tin oxide (ITO) films by ion-assisted deposition (IAD) at room temperature*, **Int. J. Precis. Eng. Manuf.**, 14, 8, 1465–1469, (2013).
- 657 Y. Xu and M. A. A. Schoonen, *The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals*, **Am. Mineral.**, 85, 3–4, 543–556, (2000).
- 658 J. Ding, Y. Sui, W. Fu, H. Yang, B. Zhao, and M. Li, *ZnO nanorod array / CuAlO<sub>2</sub> nanofiber heterojunction on Ni substrate: synthesis and photoelectrochemical properties*, **Nanotechnology**, 22, 29, 295706, (2011).
- 659 S. K. Shaikh, V. V. Ganbavle, S. I. Inamdar, and K. Y. Rajpure, *Multifunctional zinc oxide thin films for high-performance UV photodetectors and nitrogen dioxide gas sensors*, **RSC Adv.**, 6, 31, 25641–25650, (2016).

- 660 T. F. Zhang, G. A. Wu, J. Z. J. M. Wang, Y. Q. Yu, D. Y. Zhang, D. D. Wang, J. B. Jiang, J. Z. J. M. Wang, and L. B. Luo, *A sensitive ultraviolet light photodiode based on graphene-on-zinc oxide Schottky junction*, **Nanophotonics**, 6, 5, 1073–1081, (2017).
- 661 I. Y. Y. Bu, *Optoelectronic properties of novel amorphous CuAlO<sub>2</sub>/ZnO NWs based heterojunction*, **Superlattices Microstruct.**, 60, 160–168, (2013).
- 662 J. E. Bowers and Y. G. Wey, *High-Speed Photodetectors*, in *Handbook of Optics*, 2nd ed., Vol. 1, M. Bass, Ed. McGraw-Hill New York, 1995.
- 663 A. O. Goushcha and B. Tabbert, *On response time of semiconductor photodiodes*, **Opt. Eng.**, 56, 09, 1, (2017).
- 664 B. Zhao, F. Wang, H. Chen, L. Zheng, L. Su, D. Zhao, and X. Fang, *An Ultrahigh Responsivity (9.7 mA W<sup>-1</sup>) Self-Powered Solar-Blind Photodetector Based on Individual ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures*, **Adv. Funct. Mater.**, 27, 17, 1700264, (2017).
- 665 J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, and O. Vigil-Galán, *SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years*, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 4541–4556, (2015).
- 666 B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, *Fabrication of the SnS/ZnO heterojunction for PV applications using electrodeposited ZnO films*, **Semicond. Sci. Technol.**, 24, 2, 025024, (2009).
- 667 L. A. Burton and A. Walsh, *Phase stability of the earth-abundant tin sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*, **J. Phys. Chem. C**, 116, 45, 24262–24267, (2012).
- 668 J. M. Skelton, L. A. Burton, F. Oba, and A. Walsh, *Chemical and Lattice Stability of the Tin Sulfides*, **J. Phys. Chem. C**, 121, 12, 6446–6454, (2017).
- 669 P. Sinsersuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, and R. G. Gordon, *Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells*, **Adv. Energy Mater.**, 4, 15, 1–7, (2014).
- 670 M. Parenteau and C. Carlone, *Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors*, **Phys. Rev. B**, 41, 8, 5227–5234, (1990).
- 671 J. Vidal, S. Lany, M. D’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, and J. Tate, *Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS*, **Appl. Phys. Lett.**, 100, 3, 032104, (2012).
- 672 N. R. Mathews, H. B. M. Anaya, M. A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, and J. A. Toledo-Antonio, *Tin Sulfide Thin Films by Pulse Electrodeposition: Structural, Morphological, and Optical Properties*, **J. Electrochem. Soc.**, 157, 3, H337, (2010).
- 673 S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, K. A. Chandrasekharan, K. Ramesh, and M. Prashantha, *Optical and electrical properties of SnS semiconductor crystals grown by physical vapor deposition technique*, **Phys. B Condens. Matter**, 406, 5, 1143–1148, (2011).
- 674 K. Hartman, J. L. Johnson, M. I. Bertoni, D. Recht, M. J. Aziz, M. A. Scarpulla, and T. Buonassisi, *SnS thin-films by RF sputtering at room temperature*, **Thin Solid Films**, 519, 21, 7421–7424, (2011).
- 675 A. Tanusevski, *Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 80, 3, 297–303, (2003).
- 676 P. K. Nair, A. R. Garcia-Angelmo, and M. T. S. Nair, *Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells*, **Phys. status solidi**, 213, 1, 170–177, (2016).
- 677 L. Zhu, L. Wang, F. Xue, L. Chen, J. Fu, X. Feng, T. Li, and Z. L. Wang, *Piezotronic Effect Enhanced Flexible Solar Cells Based on n-ZnO/p-SnS Core-Shell Nanowire Array*, **Adv. Sci.**, 4, 1, 1600185, (2017).
- 678 W. Wang, K. K. Leung, W. K. Fong, S. F. Wang, Y. Y. Hui, S. P. Lau, Z. Chen, L. J. Shi, C. B. Cao, and C. Surya, *Molecular beam epitaxy growth of high quality p-doped SnS van der Waals epitaxy on a graphene buffer layer*, **J. Appl. Phys.**, 113, 9, 093520, (2012).
- 679 O. V. Bilousov, Y. Ren, T. Törndahl, O. Donzel-Gargand, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, and C. Hägglund, *Atomic Layer Deposition of Cubic and*

- Orthorhombic Phase Tin Monosulfide*, **Chem. Mater.**, 29, 7, 2969–2978, (2017).
- 680 I.-H. Baek, J. J. Pyeon, Y. G. Song, T.-M. Chung, H.-R. Kim, S.-H. Baek, J.-S. Kim, C.-Y. Kang, J.-W. Choi, C. S. Hwang, J. H. Han, and S. K. Kim, *Synthesis of SnS Thin Films by Atomic Layer Deposition at Low Temperatures*, **Chem. Mater.**, 29, 19, 8100–8110, (2017).
- 681 P. Sinsermuksakul, K. Hartman, S. Bok Kim, J. Heo, L. Sun, H. Hejin Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, and R. G. Gordon, *Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer*, **Appl. Phys. Lett.**, 102, 5, 053901, (2013).
- 682 M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, and M. E. Calixto, *Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis*, **Thin Solid Films**, 517, 7, 2497–2499, (2009).
- 683 T. H. Sajeesh, A. R. Warriar, C. S. Kartha, and K. P. Vijayakumar, *Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS*, **Thin Solid Films**, 518, 15, 4370–4374, (2010).
- 684 A. Tanusevski, *Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition*, **Semicond. Sci. Technol.**, 18, 6, 501–505, (2003).
- 685 E. Turan, M. Kul, a S. Aybek, and M. Zor, *Structural and optical properties of SnS semiconductor films produced by chemical bath deposition*, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, 42, 24, 245408, (2009).
- 686 C. Gao, H. Shen, and L. Sun, *Preparation and properties of zinc blende and orthorhombic SnS films by chemical bath deposition*, **Appl. Surf. Sci.**, 257, 15, 6750–6755, (2011).
- 687 S. H. Chaki, M. D. Chaudhary, and M. P. Deshpande, *SnS thin films deposited by chemical bath deposition, dip coating and SILAR techniques*, **J. Semicond.**, 37, 5, 053001, (2016).
- 688 C. Gao, H. Shen, L. Sun, and Z. Shen, *Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures*, **Mater. Lett.**, 65, 9, 1413–1415, (2011).
- 689 B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, *Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method*, **Appl. Surf. Sci.**, 254, 20, 6436–6440, (2008).
- 690 A. N. Mariano and K. L. Chopra, *Polymorphism in Some IV-VI Compounds Induced by High Pressure and Thin-Film Epitaxial Growth*, **Appl. Phys. Lett.**, 10, 10, 282–284, (1967).
- 691 E. C. Greyson, J. E. Barton, and T. W. Odom, *Tetrahedral Zinc Blende Tin Sulfide Nano- and Microcrystals*, **Small**, 2, 3, 368–371, (2006).
- 692 D. Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition*, **J. Electrochem. Soc.**, 155, 7, D517, (2008).
- 693 C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, and H. Cai, *Preparation of SnS films with zinc blende structure by successive ionic layer adsorption and reaction method*, **Mater. Lett.**, 64, 20, 2177–2179, (2010).
- 694 P. Mani, K. Manikandan, and J. J. Prince, *Influence of molar concentration on triethanolamine (TEA) added tin sulfide (SnS) thin films by SILAR method*, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 27, 9, 9255–9264, (2016).
- 695 A. R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure*, **Phys. status solidi**, 212, 10, 2332–2340, (2015).
- 696 M. Ichimura, *Calculation of band offsets at the CdS/SnS heterojunction*, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 93, 3, 375–378, (2009).
- 697 A. Rabkin, S. Samuha, R. E. Abutbul, V. Ezersky, L. Meshi, and Y. Golan, *New*

- Nanocrystalline Materials: A Previously Unknown Simple Cubic Phase in the SnS Binary System*, **Nano Lett.**, 15, 3, 2174–2179, (2015).
- 698 R. E. Abutbul, A. R. Garcia-Angelmo, Z. Burshtein, M. T. S. Nair, P. K. Nair, and Y. Golan, *Crystal structure of a large cubic tin monosulfide polymorph: an unraveled puzzle*, **CrystEngComm**, 18, 27, 5188–5194, (2016).
- 699 R. E. Abutbul, E. Segev, L. Zeiri, V. Ezersky, G. Makov, and Y. Golan, *Synthesis and properties of nanocrystalline  $\pi$ -SnS – a new cubic phase of tin sulphide*, **RSC Adv.**, 6, 7, 5848–5855, (2016).
- 700 K. O. Hara, S. Suzuki, and N. Usami, *Formation of metastable cubic phase in SnS thin films fabricated by thermal evaporation*, **Thin Solid Films**, 639, 7–11, (2017).
- 701 I. Y. Ahmet, M. S. Hill, A. L. Johnson, and L. M. Peter, *Polymorph-Selective Deposition of High Purity SnS Thin Films from a Single Source Precursor*, **Chem. Mater.**, 27, 22, 7680–7688, (2015).
- 702 S. Polivtseva, I. O. Acik, A. Katerski, A. Mere, V. Mikli, and M. Krunk, *Tin sulfide films by spray pyrolysis technique using L-cysteine as a novel sulfur source*, **Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.**, 13, 1, 18–23, (2016).
- 703 U. Chalapathi, B. Poornaprakash, and S.-H. Park, *Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent*, **J. Alloys Compd.**, 689, 938–944, (2016).
- 704 J. Breternitz, R. Gunder, H. Hempel, S. Binet, I. Ahmet, and S. Schorr, *Facile Bulk Synthesis of  $\pi$ -Cubic SnS*, **Inorg. Chem.**, 56, 19, 11455–11457, (2017).
- 705 A. Javed, Qurat-ul-Ain, and M. Bashir, *Controlled growth, structure and optical properties of Fe-doped cubic  $\pi$ -SnS thin films*, **J. Alloys Compd.**, 759, 14–21, (2018).
- 706 R. E. Abutbul, E. Segev, U. Argaman, G. Makov, and Y. Golan,  *$\pi$ -Phase Tin and Germanium Monochalcogenide Semiconductors: An Emerging Materials System*, **Adv. Mater.**, 1706285, 1706285, (2018).
- 707 R. E. Abutbul, E. Segev, S. Samuha, L. Zeiri, V. Ezersky, G. Makov, and Y. Golan, *A new nanocrystalline binary phase: synthesis and properties of cubic tin monoselenide*, **CrystEngComm**, 18, 11, 1918–1923, (2016).
- 708 E. Segev, U. Argaman, R. E. Abutbul, Y. Golan, and G. Makov, *A new cubic prototype structure in the IV–VI monochalcogenide system: a DFT study*, **CrystEngComm**, 19, 13, 1751–1761, (2017).
- 709 S. U. Rehman, F. K. Butt, B. Ul Haq, S. AlFaify, W. S. Khan, and C. Li, *Exploring novel phase of tin sulfide for photon/energy harvesting materials*, **Sol. Energy**, 169, May, 648–657, (2018).
- 710 J. M. Skelton, L. A. Burton, F. Oba, and A. Walsh, *Metastable cubic tin sulfide: A novel phonon-stable chiral semiconductor*, **APL Mater.**, 5, 3, (2017).
- 711 V. Stevanović, K. Hartman, R. Jaramillo, S. Ramanathan, T. Buonassisi, and P. Graf, *Variations of ionization potential and electron affinity as a function of surface orientation: The case of orthorhombic SnS*, **Appl. Phys. Lett.**, 104, 21, 211603, (2014).
- 712 D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells*, **Thin Solid Films**, 515, 15, 5771–5776, (2007).
- 713 E. Barrios-Salgado, L. A. Rodríguez-Guadarrama, M. L. Ramón García, L. G. Martínez, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *Thin film solar cells of cubic structured SnS-SnSe*, **Phys. status solidi**, 214, 10, 1700036, (2017).
- 714 M. Ichimura and H. Takagi, *Electrodeposited ZnO/SnS Heterostructures for Solar Cell Application*, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 47, 10, 7845–7847, (2008).
- 715 I. Y. Y. Bu, *Investigation of novel heterojunction: P-type SnS coated n-type ZnO nanowire*, **Superlattices Microstruct.**, 88, 704–710, (2015).
- 716 M. Ristov, G. Sinadinovski, and I. Grozdanov, *Chemical deposition of Cu<sub>2</sub>O thin films*,

- Thin Solid Films**, 123, 1, 63–67, (1985).
- 717 Y. F. Nicolau, *Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process*, **Appl. Surf. Sci.**, 22–23, PART 2, 1061–1074, (1985).
- 718 Y. F. Nicolau, *ZnS, CdS, and Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S Thin Films Deposited by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Process*, **J. Electrochem. Soc.**, 137, 9, 2915, (1990).
- 719 H. M. Pathan and C. D. Lokhande, *Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*, **Bull. Mater. Sci.**, 27, 2, 85–111, (2004).
- 720 G. Korotcenkov, V. Tolstoy, and J. Schwank, *Successive ionic layer deposition (SILD) as a new sensor technology: synthesis and modification of metal oxides*, **Meas. Sci. Technol.**, 17, 7, 1861–1869, (2006).
- 721 B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, *Fabrication of SnS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method*, **Semicond. Sci. Technol.**, 23, 12, 125013, (2008).
- 722 K. G. Deepa and J. Nagaraju, *Development of SnS quantum dot solar cells by SILAR method*, **Mater. Sci. Semicond. Process.**, 27, 649–653, (2014).
- 723 Y. Akaltun, A. Astam, A. Cerhan, and T. Çayir, *Effect of thickness on electrical properties of SILAR deposited SnS thin films*, **AIP Conf. Proc.**, 1722, 220001, (2016).
- 724 E. Yücel, Y. Yücel, and M. Durak, *Optimization of growth parameters for absorber material SnS thin films grown by SILAR method using response surface methodology*, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 28, 2, 2206–2214, (2017).
- 725 B. R. Sankapal, R. S. Mane, and C. D. Lokhande, *Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (~10 cm<sup>2</sup>) tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin films*, **Mater. Res. Bull.**, 35, 12, 2027–2035, (2000).
- 726 N. G. Deshpande, A. A. Sagade, Y. G. Gudage, C. D. Lokhande, and R. Sharma, *Growth and characterization of tin disulfide (SnS<sub>2</sub>) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique*, **J. Alloys Compd.**, 436, 1–2, 421–426, (2007).
- 727 R. Parize, *Architectures radiales à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques*, Université Grenoble Alpes, 2018.
- 728 U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, **Surf. Sci. Rep.**, 48, 5–8, 53–229, (2003).
- 729 L. E. Greene, M. Law, B. D. Yuhas, and P. Yang, *ZnO–TiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanorod/P3HT Solar Cells*, **J. Phys. Chem. C**, 111, 50, 18451–18456, (2007).
- 730 M. Ritala and M. Leskelä, *Atomic layer epitaxy - a valuable tool for nanotechnology?*, **Nanotechnology**, 10, 19–24, (1999).
- 731 S. M. George, *Atomic Layer Deposition: An Overview*, **Chem. Rev.**, 110, 1, 111–131, (2010).
- 732 T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, *Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>*, **J. Raman Spectrosc.**, 7, 6, 321–324, (1978).
- 733 C. Cheng, W. Li, T.-L. Wong, K. M. Ho, K. K. Fung, and N. Wang, *Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>–ZnO Nanowire Axial Heterostructures Formed by Unilateral Diffusion*, **J. Phys. Chem. C**, 115, 1, 78–82, (2011).
- 734 H. P. Zhang, H. F. Lin, Y. Zheng, Y. F. Hu, and A. MacLennan, *The catalytic activity and chemical structure of nano MoS<sub>2</sub> synthesized in a controlled environment*, **React. Chem. Eng.**, 1, 2, 165–175, (2016).
- 735 M. Pettine, F. J. Millero, and G. Macchi, *Hydrolysis of tin(II) in aqueous solutions*, **Anal. Chem.**, 53, 7, 1039–1043, (1981).
- 736 M. Kosmulski, *The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase*, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 99, 3, 255–264, (2002).
- 737 J. M. Skelton, L. A. Burton, A. J. Jackson, F. Oba, S. C. Parker, and A. Walsh, *Lattice*

- dynamics of the tin sulphides  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnS}$  and  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ : vibrational spectra and thermal transport, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 19, 19, 12452–12465, (2017).
- 738 S. Sohila, M. Rajalakshmi, C. Ghosh, A. K. Arora, and C. Muthamizhchelvan, *Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles*, **J. Alloys Compd.**, 509, 19, 5843–5847, (2011).
- 739 P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, and R. G. Gordon, *Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films*, **Adv. Energy Mater.**, 1, 6, 1116–1125, (2011).
- 740 U. Chalapathi, B. Poornaprakash, and S. H. Park, *Effect of post-deposition annealing on the growth and properties of cubic SnS films*, **Superlattices Microstruct.**, 103, 221–229, (2017).
- 741 R. Parize, T. Cossuet, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, L. Rapenne, and V. Consonni, *Synthesis and properties of  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  core-shell nanowire heterostructures using the SILAR technique*, **CrystEngComm**, 20, 31, 4455–4462, (2018).
- 742 K. C. Sanal, R. B. Morales, V. E. González Flores, S. Shaji, P. K. Nair, and M. T. S. Nair, *Co-sputtered  $\text{Zn}_{1-x}\text{MgO}$  films and interfacial band offsets at heterojunctions with SnS-CUB*, **J. Alloys Compd.**, 763, 909–915, (2018).
- 743 Z. H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, T. M. Brown, and R. Jose, *Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells*, **Nano Energy**, 34, November 2016, 271–305, (2017).
- 744 Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka, and E. Nakamura, *Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer*, **J. Mater. Chem. A**, 2, 34, 13827–13830, (2014).
- 745 S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A. K.-Y. Jen, *Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer*, **Appl. Phys. Lett.**, 92, 25, 253301, (2008).
- 746 V. Consonni, S. Renet, J. Garnier, P. Gergaud, L. Artús, J. Michallon, L. Rapenne, E. Appert, and A. Kaminski-Cachopo, *Improvement of the physical properties of  $\text{ZnO}/\text{CdTe}$  core-shell nanowire arrays by  $\text{CdCl}_2$  heat treatment for solar cells*, **Nanoscale Res. Lett.**, 9, 1, 222, (2014).
- 747 H. Qiu, J. H. Shim, J. Cho, and J. M. Mativetsky, *Nanoscale Insight into Performance Loss Mechanisms in P3HT:ZnO Nanorod Solar Cells*, **ACS Appl. Energy Mater.**, doi: 10.1021/acsaem.8b01222, (2018).
- 748 D. C. Olson, Y. J. Lee, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, J. A. Voigt, and J. W. P. Hsu, *Effect of polymer processing on the performance of poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanorod photovoltaic devices*, **J. Phys. Chem. C**, 111, 44, 16640–16645, (2007).
- 749 M. T. Lloyd, R. P. Prasankumar, M. B. Sinclair, A. C. Mayer, D. C. Olson, and J. W. P. Hsu, *Impact of interfacial polymer morphology on photoexcitation dynamics and device performance in P3HT/ZnO heterojunctions*, **J. Mater. Chem.**, 19, 26, 4609, (2009).



# Communications

## Publications

1. R. Parize, **T. Cossuet**, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, and V. Consonni, *In situ analysis of the crystallization process of  $Sb_2S_3$  thin films by Raman scattering and X-ray diffraction*, **Materials & Design**, 121, 1–10, (2017).
2. **T. Cossuet**, E. Appert, J.-L. Thomassin, and V. Consonni, *Polarity-dependent growth rates of selective area grown ZnO nanorods by chemical bath deposition*, **Langmuir**, 33, 25, 6269–6279, (2017).
3. R. Parize, **T. Cossuet**, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, L. Rapenne, and V. Consonni, *Synthesis and properties of ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> core-shell nanowire heterostructures using the SILAR technique*, **CrystEngComm**, 20, 31, 4455–4462, (2018).
4. **T. Cossuet**, J. Resende, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, C. Jimenez, G. Renou, A. J. Pearson, R. L. Z. Hoye, D. Blanc-Pelissier, N. D. Nguyen, E. Appert, D. Muñoz-Rojas, V. Consonni, and J.-L. Deschanvres, *ZnO / CuCrO<sub>2</sub> core-shell nanowire heterostructures for self-powered UV photodetectors with fast response*, **Advanced Functional Materials**, 28, 1803142, (2018).
5. **T. Cossuet**, H. Roussel, J.-M. Chauveau, O. Chaix-Pluchery, J.-L. Thomassin, E. Appert, and V. Consonni, *Well-ordered ZnO nanowires with controllable inclination on semipolar ZnO surfaces by chemical bath deposition*, **Nanotechnology**, 29, 47, 475601, (2018).
6. **T. Cossuet**, F. Donatini, A. M. Lord, E. Appert, J. Pernot, and V. Consonni, *Polarity-dependent high electrical conductivity of ZnO nanorods and its relation to hydrogen*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 122, 39, 22767–22775 (2018).

## Conférences

### Présentations orales

1. GDR CNRS PULSE, Marseille, France, 2016, *Selective area growth of ZnO nanowires with controllable polarity using chemical bath deposition*, **T. Cossuet**, A. Bocheux, J.L. Thomassin, R. Parize, F. Robaut, E. Sarigiannidou, F. Donatini, E. Appert, and V. Consonni.
2. Journées Nationales des Nanofils semiconducteurs, 2017, Grenoble, France, *ZnO / Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> core-shell nanowire heterostructures for ETA solar cells*, **T. Cossuet**, R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, H. Roussel, E. Kärber, D. Munoz-Rojas, E. Appert, M. Krunk, and V. Consonni.
3. MRS Spring Meeting, 2018, Phoenix, États-Unis, *ZnO / Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> core-shell nanowire heterostructures for ETA solar cells*, **T. Cossuet**, R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne, H. Roussel, E. Kärber, D. Munoz-Rojas, E. Appert, M. Krunk, and V. Consonni.
4. MRS Spring Meeting, 2018, Phoenix, États-Unis, *ZnO / CuCrO<sub>2</sub> Core-Shell Nanowire Heterostructures for Self-Powered UV Photodetectors*, **T. Cossuet**, J. Resende, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, C. Jimenez, N. D. Nguyen, G. Renou, D. Blanc-Pelissier, E. Appert, A. Pearson, R. L. Z. Hoye, D. Muñoz-Rojas, J.-L. Deschanvres, and V. Consonni.

### Présentations sous forme de posters

1. E-MRS Spring Meeting, 2016, Lille, France, *Selective area growth of ZnO nanowires with controllable polarity using chemical bath deposition*, **T. Cossuet**, J. Resende, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, C. Jimenez, N. D. Nguyen, G. Renou, D. Blanc-Pelissier, E. Appert, D. Muñoz-Rojas, J.-L. Deschanvres, and V. Consonni.
2. Nanowire Week, 2017, Lund, Suède, *Polarity-dependent selective area growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition*, **T. Cossuet**, E. Appert, J.-L. Thomassin, F. Donatini, A. M. Lord, J. Pernot, and V. Consonni.
3. Nanowire Week, 2017, Lund, Suède, *ZnO / CuCrO<sub>2</sub> core shell nanowire heterostructures for self-powered UV photodetectors*, **T. Cossuet**, J. Resende, L. Rapenne, O. Chaix-Pluchery, C. Jimenez, N. D. Nguyen, G. Renou, D. Blanc-Pelissier, E. Appert, D. Muñoz-Rojas, J.-L. Deschanvres, and V. Consonni.
4. Journées Nationales des Nanofils semiconducteurs, 2017, Grenoble, France, *Polarity-dependent selective area growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition*, **T. Cossuet**, E. Appert, J.-L. Thomassin, F. Donatini, A. M. Lord, J. Pernot, and V. Consonni.

# Résumé

« Problématique de la polarité dans les nanofils de ZnO localisés, et hétérostructures reliées pour l'opto-électronique »

Le développement d'architectures nanostructurées originales composées de matériaux abondants et non toxiques fait l'objet d'un fort intérêt de la communauté scientifique pour la fabrication de dispositifs fonctionnels efficaces, à bas coût, suivant des méthodes d'élaborations faciles à mettre en œuvre. Les réseaux de nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique sont, à ce titre, extrêmement prometteurs. L'étude des propriétés de ces réseaux de nanofils et leur intégration efficace au sein de dispositifs nécessitent toutefois un contrôle avancé de leurs propriétés structurales et physiques, notamment en matière de polarité. Cela peut être réalisé à l'aide de techniques de lithographies avancées.

Le dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO est d'abord effectué sur des monocristaux de ZnO de polarité O et de polarité Zn préparés par lithographie assistée par faisceau d'électrons. Par cette approche de croissance localisée, un effet significatif de la polarité des nanofils de ZnO est mis en évidence sur le mécanisme de croissance des nanofils, ainsi que sur leurs propriétés électriques et optiques. La possibilité de former des nanofils de ZnO sur des monocristaux de ZnO semipolaires nous a permis d'affiner la compréhension de leurs mécanismes de croissance sur les couches d'amorces polycristallines de ZnO. Par la suite, le dépôt des nanofils de ZnO en bain chimique est développé sur des couches d'amorces polycristallines de ZnO préparés par lithographie assistée par nano-impression. Suivant cette approche, des réseaux de nanofils de ZnO localisés sont formés sur de grandes surfaces, ce qui permet d'envisager leur intégration future au sein de dispositifs fonctionnels.

Les nanofils de ZnO sont ensuite combinés avec des coquilles semiconductrices de type *p* par des méthodes de dépôt chimique en phase liquide ou en phase vapeur, afin de réaliser des hétérostructures cœurs-coquilles originales. Un photo-détecteur UV autoalimenté prometteur est d'abord réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par aérosol d'une coquille de  $\text{CuCrO}_2$  sur les nanofils de ZnO. Celui-ci présente notamment d'excellentes performances en ce qui concerne la réponse spectrale et le temps de réponse. Enfin, le dépôt de couches successives par adsorption et réaction (SILAR) d'une coquille absorbante de SnS de phase cubique est optimisé sur des nanofils de ZnO recouverts d'une fine couche protectrice de  $\text{TiO}_2$ , ouvrant la voie à la fabrication de cellules solaires à absorbeur extrêmement mince.

**Mots clés:** Nanofils de ZnO, dépôt en bain chimique, polarité, croissance localisée, nano-impression, hétérostructures cœurs-coquilles, photo-détecteur UV autoalimenté, cellule solaire à absorbeur extrêmement mince,  $\text{CuCrO}_2$ , SnS.

# Abstract

« The issue of polarity in well-ordered ZnO nanowires, and their related heterostructures for optoelectronic applications »

Over the past decade, the development of novel nanostructured architectures has raised increasing interest within the scientific community in order to meet the demand for low-cost and efficient functional devices composed of abundant and non-toxic materials. A promising path is to use ZnO nanowires grown by chemical bath deposition as building blocks for these next generation functional devices. However, the precise control of the ZnO nanowires structural uniformity and the investigation of their physical properties, particularly in terms of polarity, remain key technological challenges for their efficient integration into functional devices.

During this PhD, the chemical bath deposition of ZnO nanowires is combined with electron beam lithography prepared ZnO single crystal substrates of O- and Zn-polarity following the selective area growth approach. The significant effects of polarity on the growth mechanism of ZnO nanowires, as well as on their electrical and optical properties, are highlighted by precisely investigating the resulting well-ordered O- and Zn-polar ZnO nanowire arrays. An alternative nanoimprint lithography technique is subsequently used to grow well-ordered ZnO nanowire arrays over large areas on various polycrystalline ZnO seed layers, thus paving the way for their future integration into devices. We also demonstrate the possibility to form ZnO nanowires by chemical bath deposition on original semipolar ZnO single crystal substrates. These findings allowed a comprehensive understanding of the nucleation and growth mechanisms of ZnO nanowires on polycrystalline ZnO seed layers.

In a device perspective, the ZnO nanowires are subsequently combined with *p* type semiconducting shells by liquid and vapor chemical deposition techniques to form original core-shell heterostructures. A self-powered UV photodetector with fast response and state of the art performances is achieved by aerosol-assisted chemical vapor deposition of a CuCrO<sub>2</sub> shell on ZnO nanowire arrays. Finally, the formation of the cubic  $\pi$ -SnS phase absorbing shell is optimized by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) process on ZnO nanowire arrays coated with a thin protective TiO<sub>2</sub> shell, which pave the way for their integration into extremely thin absorber solar cells.

**Keywords:** ZnO nanowires, ZnO nanorods, chemical bath deposition, polarity, selective area growth, nanoimprint lithography, core-shell heterostructures, self-powered UV photodetectors, extremely thin absorber solar cell, CuCrO<sub>2</sub>, SnS.