

Etude du dopage des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale

Les NFs ZnO synthétisés par croissance hydrothermale présentent une forte densité de défauts, ce qui est néfaste au bon fonctionnement des dispositifs intégrant ces nanostructures (transistors et PENGs) et limite ainsi leur usage dans le domaine de l'électronique.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté, les moyens de contrôler la densité surfacique des NFs de ZnO par ajustement de la concentration de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) dans la solution de croissance. Dans ce deuxième chapitre, l'effet de l'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés électriques des NFs de ZnO, telles que la densité et la mobilité des porteurs de charge libres, est étudiée de manière approfondie. Puis, une étude de passivation thermique des défauts de ces NFs de ZnO est effectuée afin de diminuer leur dopage intrinsèque. Les propriétés électriques des NFs sont extraites grâce à la caractérisation de transistors à effet de champs à NF unique (NF-FET) spécialement fabriqués sur des substrats Si / SiO_2 . Avec l'analyse des deux études, je montrerai que les NFs obtenus par synthèse hydrothermale, initialement apparentés à des semi-conducteurs dégénérés, sont transformés en semi-conducteurs non dégénérés par simple recuit thermique à 350°C sous atmosphère oxydante. Les conditions de recuit ainsi optimisées peuvent être utilisées pour obtenir des NFs de ZnO de haute qualité à un faible budget thermique, ce qui est très prometteur pour le développement de l'électronique flexible.

2.1 Etat de l'art sur le dopage intrinsèque des NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale et les méthodes de caractérisation utilisées

2.1.1 Dopage intrinsèque des NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale

L'oxyde de zinc est un composé II-VI, constitué d'atomes de zinc et d'atomes d'oxygène. Sous forme stœchiométrique, il est considéré comme isolant [1]. Cependant, quelle que soit la technique de croissance utilisée, le ZnO obtenu est non-stœchiométrique et présente naturellement un dopage de type n. L'origine exacte de ce dopage n'est pas parfaitement connue et est toujours sujet à discussion au sein de la communauté scientifique. Néanmoins, parmi les

hypothèses les plus retenues pour expliquer ce dopage, il y a l'écart à la stœchiométrie et les défauts natifs qui en découlent ou encore des impuretés incorporées durant la croissance. Plusieurs défauts natifs sont connus dans le ZnO, tel que les lacunes d'oxygène (V_O) et de zinc (V_{Zn}), les interstitiels d'oxygène et de zinc (O_i, Zn_i), et les antisites (Zn_O et O_{Zn}) de zinc dans un site d'oxygène et d'oxygène dans un site de zinc, respectivement [2,3]. L'hydrogène est aussi considéré comme étant source de dopage non intentionnel dans le ZnO [4,5]. Les défauts ponctuels natifs dans l'oxyde de zinc peuvent être classés en deux catégories suivant leurs états de charge, les défauts donneurs (V_O, Zn_O, Zn_i) et accepteurs (V_{Zn}, O_i, O_{Zn}). La participation des défauts donneurs à la semi-conductivité de type n est mise en doute dans certains travaux de la littérature, à cause de la position profonde du niveau de défaut dans la bande interdite, mais aussi de leur grande énergie de formation qui conduit à une faible concentration de ce type de défauts [5,6]. D'après la littérature, la valeur de dopage de type n varie de 10^{14} à 10^{18} (/ cm^3) pour les films minces [7]. Pour les nanostructures, le dopage après croissance est estimé entre 10^{18} et 10^{19} (/ cm^3) [8–10]. La présence de telles densités de défauts est nuisible en vue de différentes applications électroniques, optoélectroniques ou de récupération d'énergie. Ainsi, le taux de défauts des nanostructures de ZnO jouerait un rôle important dans la détermination des performances des composants tels que les capteurs [11] ou les PENGs [12,13] car ils peuvent affecter de manière importante le dopage, la durée de vie des porteurs ou l'efficacité de la luminescence. Par exemple, il a été démontré que des capteurs ultraviolets (UV) hautement sensibles peuvent être obtenus en augmentant le nombre de défauts de surface dans les NFs de ZnO [11]. Ces derniers peuvent servir de centre de recombinaison pour les électrons libres et entraînent la formation d'une couche de déplétion en surface. Plus cette région est profonde, plus la sensibilité aux UV est élevée. Contrairement à ces résultats, une forte densité de défauts semble avoir des effets néfastes pour les PENGs à base de NFs de ZnO [12,13]. Par conséquent, il est nécessaire dans notre cas de maîtriser la qualité du ZnO nanostructuré afin d'aboutir à un dispositif électronique de performances satisfaisantes.

2.1.2 Méthodes de caractérisation utilisées

Caractérisation des propriétés électriques

Afin d'extraire les propriétés électriques du matériau, une étude précise du transport de charge dans le semi-conducteur est très importante. Généralement, la mesure de conductivité électrique, de mobilité et de concentration des porteurs de charges est effectuée par mesure de Hall dans le cas de films minces de ZnO [2,3,14]. Dans le cas des nanostructures de ZnO,

obtenu par différents procédés de synthèse, et soumis à des recuits thermiques ou non (Tableau 2-5), l'étude des propriétés électriques est limitée par la structure géométrique unidimensionnelle des NFs de ZnO. De ce fait, de nouvelles techniques ont été développées afin d'obtenir les caractéristiques électriques telles que la densité de charge libre et la mobilité. Ces techniques peuvent être regroupées en deux classes (Tableau 2-5): des techniques de caractérisation à l'échelle macroscopique, comme la spectroscopie terahertz résolue en temps (Time-resolved terahertz spectroscopy, *TRTS*) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical impedance spectroscopy, *EIS*), effectuées sur un ensemble de NFs ; et des techniques à l'échelle microscopique, permettant la caractérisation d'un NF unique, comme le transistors à effet de champs à un NF et la technique AFM dite « Scanning Capacitance Microscopy (*SCM*) » qui est qualitative, et permet la détermination des profils de dopage. Pour avoir des résultats quantitatifs, différentes calibrations doivent être effectuées. En exemple, Wang *et al.* [15] ont effectué des calibrations sur des structures multicouches de ZnO:Ga épitaxiées (épitaxie par jet moléculaire) contenant des niveaux de gallium (Ga) en escalier, de densité variable allant de 10^{17} à 10^{20} cm^{-3} . Cependant, les propriétés obtenues à l'échelle macroscopique peuvent être différentes de celles obtenues à l'échelle microscopique. Ainsi, Wang *et al.* [15] ont réalisé une comparaison entre une caractérisation locale et une caractérisation macroscopique des NFs et ont obtenu des différences entre les deux résultats.

Tableau 2-5: Synthèse des méthodes de caractérisation employées pour l'extraction de la densité de charges libres de NFs de ZnO obtenus par différentes méthodes.

	Synthèse des NFs	Traitement thermiques (°C)	Technique de caractérisation	Densité de charges libres (cm^{-3})	Réf.	Année
Techniques microscopiques sur 1 NF	Réduction carbothermale	200-400	Transistors à 1NF	$5,2 \pm 2,5 \times 10^{17}$	[16]	2004
	Croissance par bain chimique	Non recuits	Microscopie à sonde locale (SCM)	$5,2 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$	[15]	2016
Techniques macroscopiques sur un ensemble de NFs	Croissance par bain chimique	Non recuits	Spectroscopie d'impédance résolue en temps (TRTS)	$6,6 \times 10^{16}$	[17]	2006
	Electrodeposition	Air 450	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	$5,5 \times 10^{17}$	[18]	2006

Caractérisation par transistors FET

Afin de caractériser les propriétés des NFs des transistors (à base de NFs) peuvent aussi être utilisés pour en déduire les propriétés électriques de nanostructures. C'est dans ce but que le GREMAN s'est lancé en 2013 dans la fabrication de tels transistors.

Les NF-FET sont des dispositifs à trois électrodes appelés respectivement grille (G), source (S), drain (D), et fonctionnent en accumulation ou en déplétion. En fonction de la position de l'électrode de grille, de nombreux prototypes de NF-FET ont été rapportés dans la littérature, tels que NF-FET à grille supérieure [19], NF-FET à grille inférieure [20], et NF-FET à grille entourante [21].

Dans ce chapitre de thèse, la configuration utilisant des transistors à grille inférieure (en anglais « Back gate transistors » ou BG-FET) a été choisie (Figure 2-21) du fait de sa relative simplicité de fabrication par rapport aux autres transistors pré-cités [22].

La structure conventionnelle d'un BG-FET à grille arrière est représentée dans la Figure 2-21. Le BG-FET consiste en un substrat silicium fortement dopé constituant la grille sur lequel repose une couche d'oxyde isolant. Un NF semiconducteur définissant le canal est ensuite déposé. De part et d'autre du NF, sont placées les électrodes métalliques de source et de drain. Le principe de fonctionnement des BG-FET consiste à moduler la conductance du canal par une variation de la densité de porteurs, par une tension appliquée entre la grille et la source (V_{GS}). La conductance du canal est mesurée en appliquant une tension entre le drain et la source (V_{DS}). Lorsqu'une tension (V_{GS}) est appliquée à l'électrode de grille, une accumulation de porteurs se produit dans le NF à l'interface NF-diélectrique. Cela crée alors un canal conducteur. Lorsqu'une faible tension est appliquée entre la source et le drain (V_{DS}), un courant de drain (I_D) circule dans le canal.

Le canal du BG-FET est caractérisé par sa longueur L_{NF} (Figure 2-21.b), correspondant à la portion du NF prise entre les deux électrodes métalliques, et par le diamètre du NF noté $2r_{NF}$. Ces BG-FETs servent à déterminer les propriétés électriques des NFs, qui sont extraites de la caractéristique courant-tension (I-V) mesurée expérimentalement.

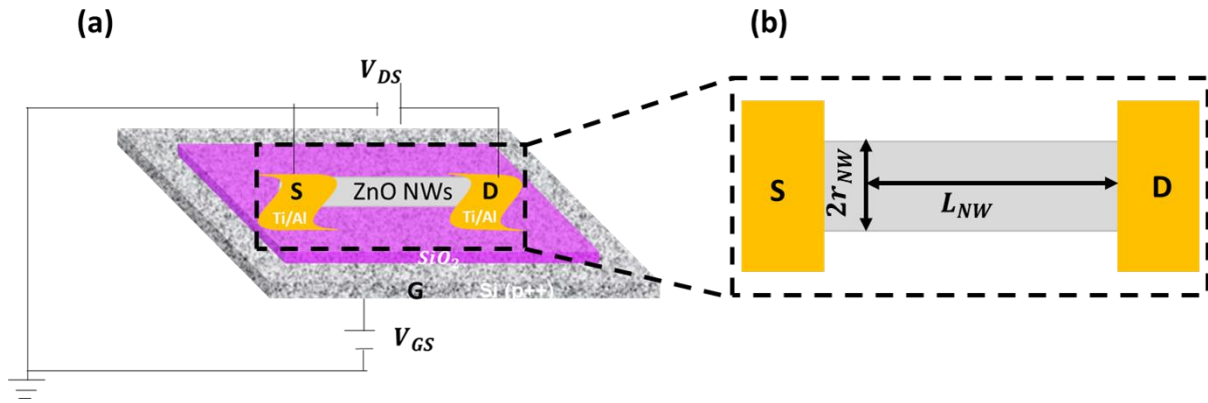


Figure 2-21: a) Transistors à grille inférieure, b) est un zoom de (a).

Afin de déterminer les propriétés électriques, les transistors sont caractérisés par deux types de mesures. La caractéristique de transfert (Figure 2-22.a), correspondant à la mesure de courant de drain en fonction de V_{GS} à une tension V_{DS} constante, permet l'extraction des paramètres électriques du transistor tels que la mobilité et la densité de charge libres. La caractéristique de sortie (Figure 2-22.b), qui consiste à mesurer le courant de drain en fonction de la tension V_{DS} à une tension V_{GS} constante. Cette caractéristique permet de montrer les régimes de fonctionnement du transistor et de déterminer les résistances de contact.

Une station sous pointes Cascade Microtech Summit 11k équipée d'une unité de mesure de source (2636 A, unité de mesure de source à double canal par l'instrument Keithley) est utilisée pour effectuer des mesures courant / tension. Des pointes métalliques de tungstène sont utilisées pour contacter les électrodes du dispositif NF-FET pour les mesures électriques.

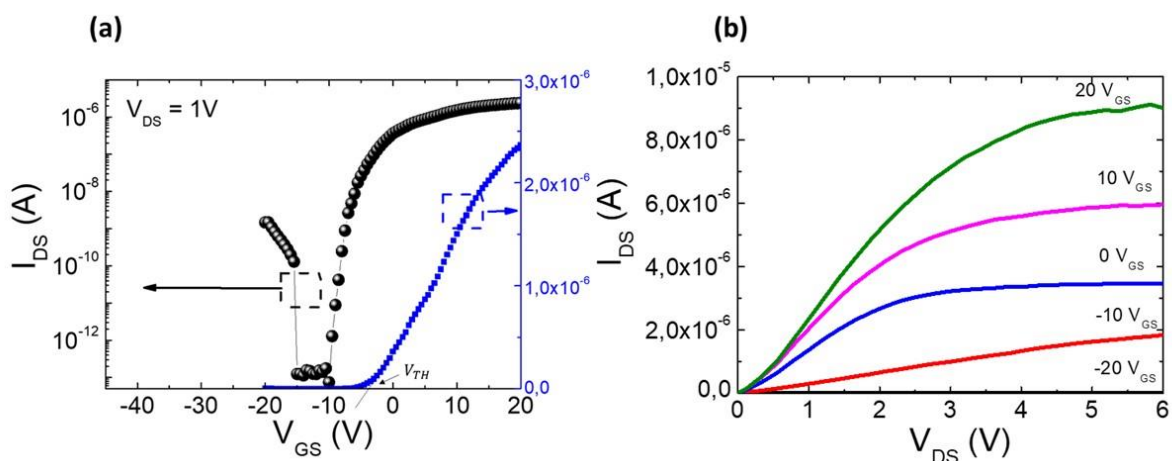


Figure 2-22: Les caractéristiques des transistors. a) Caractéristique de transfert, b) Caractéristique de sortie.

A partir de ces caractéristiques, différentes propriétés des NFs de ZnO peuvent être extraites, regroupées dans le Tableau 2-6 avec l'ensemble des équations utilisées. Ces équations montrent que la valeur de la capacité du NF, notée C_{NF} , influence directement les valeurs de mobilité et de densité de charges estimées. Le calcul de cette capacité est simple dans le cas de transistors planaires. Dans le cas de transistors à base de NFs, la géométrie cylindrique des NFs complique le calcul de la capacité. Dans notre cas, la capacité est calculée en se basant sur l'approximation « cylindre sur une plaque infinie », et elle est fonction de la permittivité de l'oxyde ϵ_{ox} et de l'épaisseur de l'oxyde t_{ox} [23]. La tension de seuil V_{TH} est déterminée grâce à l'intersection entre l'axe des abscisses et la régression linéaire de la courbe $I_{DS}=f(V_{GS})$ (Figure 2-22 courbe en bleu).

Tableau 2-6: Caractéristiques électriques des transistors et équations utilisées pour leur extraction à partir de la caractéristique I-V.

Caractéristiques	Equation	Unité
Densité de charge n_e	$\frac{V_{TH} \times C_{NF}}{2 \pi r^2 \times q L}$	cm^{-3}
Mobilité μ_e	$g_m \frac{L^2}{V_{DS} \times C_{NF}}$	cm^2/Vs
Transductance g_m	$\frac{dI_{DS}}{dV_{GS}}$	Siemens
Capacité C_{NF}	$C_{NF} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_{ox}L}{\cosh^{-1}\left(\frac{r_{NF} + t_{ox}}{r_{NF}}\right)}$	F

Afin d'extraire les informations utiles sur les propriétés électriques du NF ZnO, le canal semi-conducteur doit être «non dégénéré». La non-dégénérescence donne lieu à une forte dépendance du courant au champ dans le canal, et par conséquent, le canal peut être soit accumulé ou soit appauvri en porteurs de charge. Si le semi-conducteur est dégénéré, la modulation du courant avec le champ est absente et, par conséquent, aucune extraction des paramètres n'est possible. Selon la littérature [19] et des études antérieures réalisées au GREMAN [24], sans passivation des défauts ponctuels dans le matériau, les NFs de ZnO synthétisés par voie hydrothermale ne sont pas adaptés aux mesures par FET. Ainsi, *Opoku et al.* [24] ont montré l'absence de modulation du courant de drain en fonction de la tension V_{GS} dans les FETs à base de NFs ZnO synthétisés par voie hydrothermale. Diverses méthodes de passivation des défauts ont été

rapportées dans la littérature, telles que des recuits thermiques [24,25], des traitement plasma d'oxygène [26] ou un revêtement avec un polymère de type p [27]. Le recuit thermique en milieu oxydant s'est avéré être un excellent moyen pour améliorer fortement la qualité du matériau. Plusieurs études sur les recuits des NFs de ZnO synthétisés par voie hydrothermales ont été rapportées. Par exemple, dans l'étude réalisée par *Kalblein et al.* [19], des NFs de ZnO synthétisés ont été dispersés sur un substrat composé d'oxyde et de silicium dopé P ($\text{SiO}_2 / \text{p-Si}$). Une fois les contacts métalliques déposés, des caractérisations ont été effectuées. Ces caractérisations n'ont pas montré de modulation du courant de drain en fonction de la tension de grille V_{GS} , ce qui manifeste d'un fort dopage des NFs constituant le canal. Des recuits thermiques à l'air ambiant ont été effectués pour des températures allant de 200-600 °C pendant 15 min. Les NFs recuit à 200 et 400 °C présentent un comportement électrique comparable à un métal, et le courant de drain est indépendant des tensions électriques V_{GS} . Les NFs recuit à 600 °C présentent, quant à eux, une forte modulation du courant par rapport aux champs électriques. Ceci a conduit les auteurs à affirmer que cette température correspond à la température idéale pour réduire le dopage des NFs de ZnO. Dans une autre étude, *Opoku et al.* [24] ont étudié l'effet du recuit thermique sur les propriétés électriques des NFs. Les caractérisations de ces transistors à NF ont montré une modulation du courant de drain avec la tension de grille V_{GS} après un recuit sous air à 450 °C. Les différents résultats issus de la littérature sur les procédures de recuit des NFs intégrés dans des transistors sont représentés dans le Tableau 2-7. On peut voir que la densité de charges est rarement rapportée dans les cas des transistors, alors que pour certaines applications cette propriété est essentielle [28]. Dans le cadre de cette thèse, la densité des porteurs de charges libres présents dans les NFs de ZnO étant un paramètre déterminant pour les performances des futurs PENGs, nous avons choisi d'étudier les effets d'un recuit des NFs sous atmosphère oxydante, afin de chercher comment minimiser cette température et, d'en déduire quels substrats seront compatibles avec un tel procédé.

Caractérisation par photoluminescence

Différents techniques de caractérisation ont été utilisées dans la littérature afin de quantifier l'effet des recuits thermiques sur la densité de défauts dans les NFs de ZnO. Parmi ces techniques, la photoluminescence (PL) a été largement utilisée. En effet, elle permet de vérifier les propriétés optiques et structurales des matériaux et de mettre en évidence la présence de défauts dans les NFs synthétisés. Les spectres de PL reflètent la qualité des nanostructures, information qui est primordiale afin de déterminer une synthèse ou un post-traitement permettant d'améliorer leurs caractéristiques électriques.

Tableau 2-7: Synthèse des études de recuit des NFs de ZnO dans la littérature.

Croissance des NFs	Recuit (°C)	Caractérisations	V_{th} (V)	I_{ON} / I_{off}	Mobilité (cm^2 / Vs)	Densité de charges libres (cm^{-3})	Réf	Année
Reduction carbothermale	200-400	FET à 1NF	3,8 ± 3,3	$10^5 - 10^7$	13±5	$5,2 \pm 2,5 \times 10^{17}$	[16]	2004
hydrothermale	600	FET	-2,5	10^7	40	Non reportée	[19]	2011
hydrothermale	400	FET	-50	10^5	1-5	Non reportée	[29]	2005
hydrothermale	450-550	FET à 1NF	-5 à -2	$10^5 - 10^7$	5-11	$2 \times 10^{17} - 8 \times 10^{16}$	[24]	2015
hydrothermale	550	FET	-48,5	10^6	18,27	Non reportée	[30]	2010

La luminescence de l'oxyde de zinc couvre l'ensemble du visible et s'étend au proche UV. La présence de défauts dans le ZnO est liée à la luminescence dans le visible (qui s'étend de 1,5 à 3 eV). Ces défauts peuvent être intrinsèques (lacunes, interstitiels, antisites) ou simplement des impuretés introduite lors de croissance des NFs. L'origine de cette luminescence visible n'est pas encore parfaitement connue et reste un sujet de débat dans la littérature. Cependant, dans la majeure partie des travaux rapportés dans la littérature, cette luminescence visible est essentiellement due aux défauts ponctuels comme V_O , V_{Zn} . Cette luminescence est composée de trois principales raies d'émission, dans le vert, dans le jaune, et le domaine orange-rouge [2,6,26,31]. Même si l'origine de chaque émission fait l'objet de nombreuses recherches dans la communauté, cette question est peu maîtrisée et reste donc très discutée. Plus particulièrement, l'émission dans le vert a été largement étudiée et son origine n'est pas réellement identifiée, restant la plus discutée au sein de la communauté scientifique. Certains travaux attribuent cette luminescence à des lacunes d'oxygène [32,33] alors que dans d'autres études elle est attribuée aux lacunes de zinc [14,34]. L'attribution de la luminescence à des lacunes d'oxygène dans le vert a été initiée par les travaux de *Vanheusden et al.* [35] qui ont effectué des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et de PL sur échantillons de poudres de ZnO. Cependant, ces résultats ont été mis en doute par *Ozgur et al.* [2]. D'autres études réalisées par de *Brillson et al.* [36] ont montré la participation des lacunes

d'oxygènes dans l'émission dans le vert sur des échantillons qui ont subi un traitement plasma. *Dong et al.* [37,38], ont ensuite attribué la luminescence centrée à 2,1 eV (luminescence jaune) à des lacunes de zinc. Dans leurs travaux, après un traitement par plasma d'oxygène, ils observent une amélioration des contacts. Or, cette amélioration est reliée à la formation de lacunes de zinc qui sont des défauts accepteurs possédant des énergies de formation faibles. Même si l'origine de ces défauts reste incertaine et sujette à de nombreuses discussions, des études prétendent que son origine se situe en surface [39]. Une émission dans le jaune-orange a aussi été reportée dans la littérature [40]. Son origine présente aussi beaucoup de discussions, certains l'attribuant à des groupements hydroxydes [41], à des atomes d'oxygène interstitiels, ou à des lacunes d'oxygène [42,43]. L'émission dans le rouge est, quant à elle, attribuée à un excès d'oxygène [44].

Même s'il est délicat d'utiliser la spectroscopie de PL pour identifier le(s) type(s) de défauts des NFs ZnO, cette méthode est très utile pour comparer les niveaux de défauts de NFs natifs et de NFs ayant subi un traitement thermique sous atmosphère oxydante. Ainsi, il a été montré que la luminescence dans le ZnO dépend de l'atmosphère et de la température de recuits [45]. De plus, il a été établi que le rapport entre l'intensité maximale dans l'UV à celle dans le visible constitue une excellente prédiction de la qualité optique et cristalline des nanostructures [45,46]. Ainsi, plus le rapport I_{uv} / I_{vis} est élevé, meilleure sont les qualités cristalline et optique des semi-conducteurs. Dans cette thèse, des mesures de PL ont donc été réalisées afin de comparer la qualité des NFs ZnO obtenus dans différentes conditions (pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium utilisé lors de la croissance / ou après recuit sous atmosphère oxydante à différentes températures.)

2.2 Effet de l'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés électriques et optiques des NFs de ZnO

Dans le chapitre 1, nous avons montré que la densité surfacique des NFs ZnO peut être ajustée par le biais de la concentration en hydroxyde d'ammonium NH_4OH introduite dans la solution de croissance. Or, certains travaux de la littérature ont mis en évidence l'apparition de défauts dans le ZnO lorsque de l'hydroxyde d'ammonium est introduit dans la solution de croissance [47], et l'ont démontré par des caractérisations optiques, notamment des mesures de PL. Cependant, les mesures de PL permettent de réaliser des caractérisations qualitatives et non quantitatives. Par conséquent, il n'est pas possible de quantifier la densité de défauts et donc de

porteurs de charges présente dans le matériau. De plus, aucune étude n'a été jusqu'ici réalisée pour évaluer l'effet de l'ajout d'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés électriques des NFs de ZnO. Dans cette partie, des caractérisations électriques utilisant des FETs à base de NFs de ZnO, couplées à des caractérisations optiques par des mesures de PL, ont été réalisées afin d'étudier l'effet de l'hydroxyde d'ammonium, utilisée lors de la synthèse, sur la qualité électrique et optique des NFs ZnO.

2.2.1 Caractérisation électrique des transistors à base de NFs de ZnO synthétisés à différentes concentrations d'hydroxyde d'ammonium

Afin d'évaluer l'effet de l'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés électriques des NFs de ZnO, des transistors à effet de champ (FET) à grille inférieure, utilisant un NF de ZnO comme canal, ont été fabriqués sur des substrats Si / SiO₂. Les NFs, synthétisés par voie hydrothermale, pour des concentrations d'hydroxyde d'ammonium correspondant à 0, 20, 40 mM, ont ainsi été intégrés dans 3 séries de 5 transistors chacune. Les NFs sont tous été recuits à 450 °C dans l'air pendant 30 min, afin d'obtenir une modulation du courant de drain I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} appliquée, permettant ainsi l'extraction des paramètres électriques. Sans ce recuit, les caractéristiques I-V de tous les transistors ne montraient aucune modulation du courant en fonction de la tension de grille, attestant de niveaux de dopages N trop élevés, empêchant l'extraction de ces valeurs de dopage puisque les caractéristiques ne présentaient pas de seuil.

Les caractéristiques morphologiques des transistors ainsi que leurs dimensions, telles que longueur du canal et rayon, ont été obtenues par MEB. La Figure 2-23a présente l'image MEB d'un transistor dont la longueur du canal est d'environ 1,5 µm. Une image de la topographie du dispositif est aussi effectuée par microscopie atomique (AFM) et est représentée sur la Figure 2-23b. Les NFs constituant le canal du transistor sont parfaitement recouverts par les contacts métalliques source (s) / drain (d), ce qui est nécessaire pour un transport efficace de charges à travers l'interface métal semi-conducteur.

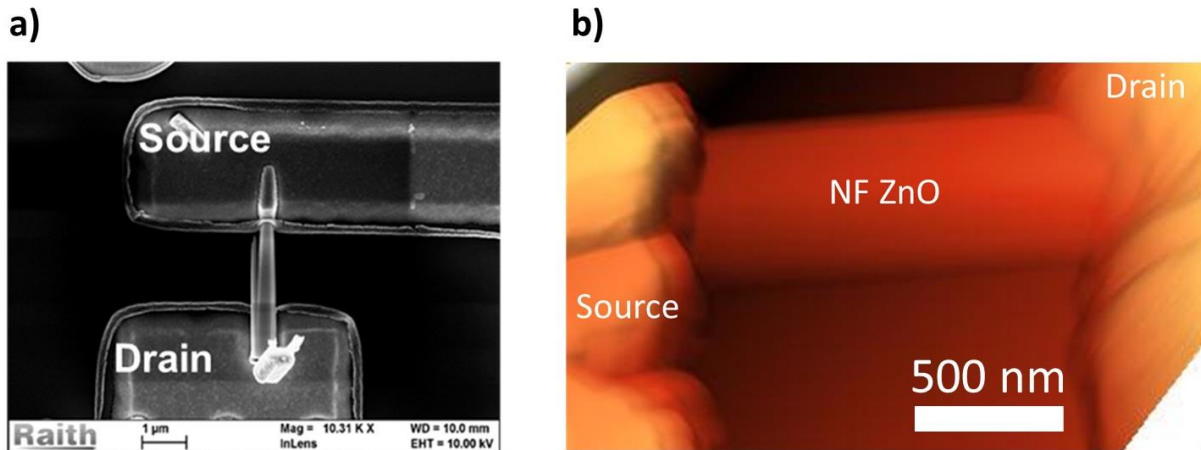


Figure 2-23: Transistors obtenus: a) Image MEB, b) Image AFM.

Les caractéristiques de sortie ($I_D = f(V_{DS})$) et de transfert ($I_D = f(V_{GS})$) de 3 transistors correspondant aux 3 concentrations d'hydroxyde d'ammonium (0, 20 et 40 mM) ont été mesurées et sont présentées sur la Figure 2-24. Les images MEB des transistors sont insérées à coté de chaque courbe de transfert. Pour le tracé des caractéristiques de sortie, représentées sur les Figure 2-24a, c, e pour des concentrations de 0, 20 et 40 mM en hydroxyde d'ammonium, les intervalles de variation de la tension de grille V_{GS} et de la tension de drain V_{DS} sont respectivement $[-20V; +20V]$ et $[0; 6V]$. Lorsque la tension V_{GS} augmente, le courant de drain I_{DS} augmente. Cette augmentation du courant de drain atteste d'un comportement de type n du canal des FETs. Les caractéristiques de sortie montrent d'abord une dépendance linéaire de I_{DS} avec l'augmentation de la tension V_{DS} jusqu'à $V_{DS} \leq 0,1V$ puis elle sature, confirmant ainsi un contrôle de la grille sur le canal des transistors. Pour le tracé des caractéristiques de transfert, la tension de grille V_{GS} varie de $-40 V$ à $20 V$ en gardant une tension V_{DS} fixe et égale à $1 V$. Les courbes résultantes sont présentées sur les Figure 2-24b, d, f correspondant aux concentrations 0, 20 et 40 mM en hydroxyde d'ammonium, respectivement. A partir de ces caractéristiques de transfert, on constate qu'une augmentation de la tension V_{GS} vers des valeurs positives entraîne une augmentation du courant I_{DS} . Ceci permet d'identifier un canal de type n fonctionnant en accumulation. L'extrapolation linéaire du courant de drain I_{DS} et son interception avec l'axe V_{GS} permet d'obtenir la tension de seuil V_{TH} du dispositif et d'en déduire les paramètres électriques des FETs, mobilité à effet de champ et densité de charges libres, comme expliqué plus haut, au paragraphe 2.1.2.

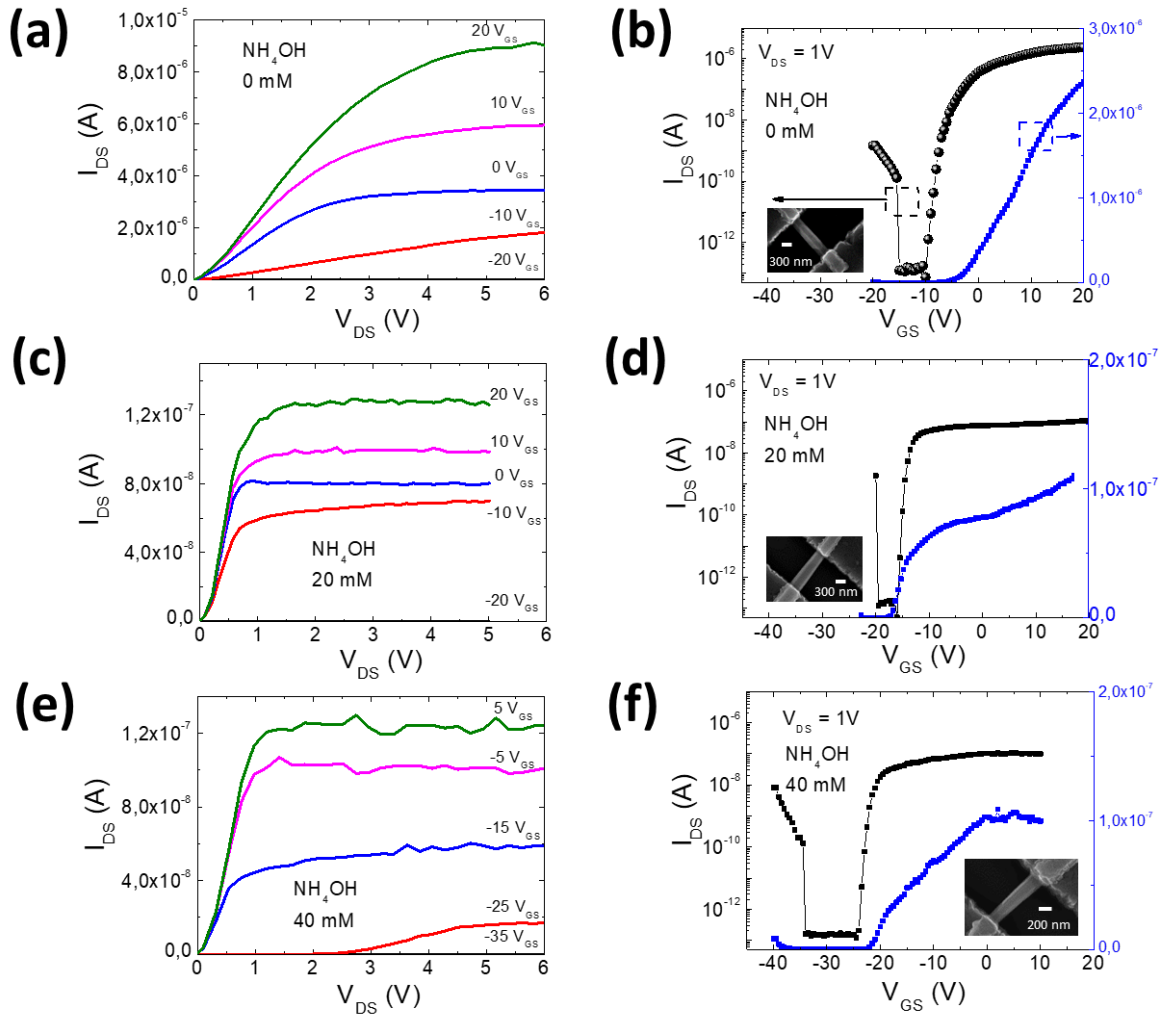


Figure 2-24: Caractéristiques de sortie et de transfert des transistors en fonction de la concentration d'hydroxyde d'ammonium utilisée pour la synthèse des NFs de ZnO (0, 20, 40 mM).

Afin d'évaluer les distributions statistiques de la densité de charge et de la mobilité, nous avons fabriqué 5 transistors pour chaque concentration d'hydroxyde d'ammonium. La répartition des données est synthétisée dans le Tableau 2-8. Tous les dispositifs présentent un excellent ratio I_{ON}/I_{OFF} , ouvrant des perspectives d'utilisation de ces transistors dans des applications de l'électronique numérique en tant que commutateurs.

Il faut tout de même noter que des valeurs précises de mobilité et de densité de charge sont difficiles à extraire des caractéristiques des transistors FET, car il y a une grande variation des tensions de seuil d'un dispositif à l'autre. Comme on peut le voir dans le Tableau 2-8, il existe de forte variation de V_{TH} , qui affecte donc la valeur déduite de densité de charge libre. Dans les

transistors à couches minces ou les transistors à base de nanomatériaux fonctionnant en mode d'appauvrissement / accumulation, la valeur de V_{TH} est influencée par de nombreux facteurs tels que la densité de charge dans le nanomatériau, les bandes d'énergie, la qualité de l'interface et les espèces adsorbées sur le canal semi-conducteur [48]. Quant à la dispersion des valeurs de mobilité, elle peut provenir de la qualité des interfaces de contact source (s) / drain (d), qui peuvent contenir des couches isolantes. De telles couches peuvent provenir : (i) de la présence de résidus de résine lors de l'étape d'assemblage et / ou (ii) de réactions chimiques entre les contacts métalliques s / d et la surface du NF ZnO [49].

Tableau 2-8: Variation des paramètres des transistors en fonction de la concentration d'hydroxyde d'ammonium lors de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO.

NH₄OH (mM)	V_{TH} (V)	I_{ON} / I_{off}	Mobilité à effet de champ μ_{FE} (cm² / Vs)	Densité de charges libres n_e (/ cm³)
0	-5,4±4,7	10 ⁶ – 10 ⁷	3,8 ± 3,3	4,3 ± 3,9 × 10 ¹⁶
20	-20,7±18	10 ⁵ – 10 ⁶	2 ± 2	8,3 ± 4 × 10 ¹⁶
40	-13±18	10 ⁵ – 10 ⁷	0,35 ± 0,3	2 ± 1 × 10 ¹⁷

Malgré ces incertitudes sur la valeur de V_{TH} , des tendances peuvent être dégagées des valeurs moyennes de V_{TH} selon la concentration en hydroxyde d'ammonium. Ainsi, les valeurs moyennes de V_{TH} deviennent plus négatives lorsque nous introduisons de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance. Ceci est en accord avec le fait que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium est supposé introduire dans les NFs des défauts ponctuels supplémentaires qui augmentent donc la densité de charges dans les NFs. Il convient également de noter dans le Tableau 2-8 que les FETs fabriqués avec des NFs synthétisés avec de l'hydroxyde d'ammonium présentent une dispersion de V_{TH} plus élevée (± 18 V) que les FETs sans hydroxyde d'ammonium ($\pm 4,7$ V). L'étude de la cause exacte d'une telle variation de V_{TH} n'est pas présentée dans ce manuscrit, et pourra être étudiée dans un futur travail, en appliquant des post-traitements sur les FETs, tels que le recuit dans l'oxygène ou dans l'ozone. Cependant, comme toutes les étapes de fabrication des FETs sont effectuées dans des conditions identiques, il reste pertinent de comparer les valeurs des paramètres électriques des NFs ZnO, tels que la mobilité et la densité de charge libre, obtenues par caractérisation électrique des différents transistors. Les valeurs moyennes de mobilité et de densité de charge extraites sont montrées sur la Figure 2-25.

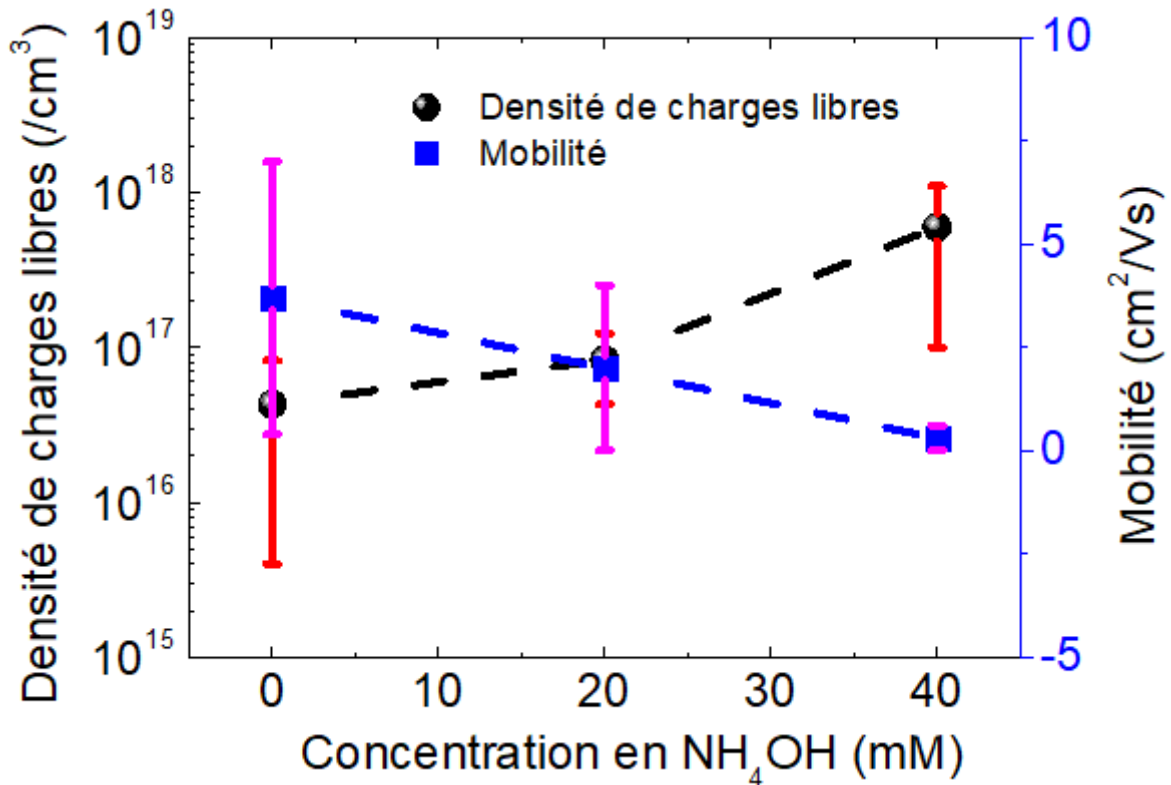


Figure 2-25: Mobilité et densité de charges libres des FETs à NFs ZnO en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium utilisée lors de la synthèse des NFs.

Lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium passe de 0 à 40 mM, la densité de porteurs libres augmente de $4,3 \times 10^{16}$ à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, alors que la mobilité à effet de champ diminue de 3,8 à 0,35 $\text{cm}^2 / (\text{Vs})$. Ces observations suggèrent qu'une augmentation de la concentration en hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance conduit à une augmentation de la densité de charges libres dans les NFs de ZnO. Or, l'augmentation de la densité de charges libres peut être corrélée à l'augmentation des défauts ponctuels, tels que les lacunes d'oxygène ou les atomes interstitiels de zinc. Ces défauts, généralement observés sur les NFs de ZnO synthétisés par voie hydrothermale, augmentent avec la concentration en hydroxyde d'ammonium, comme cela a déjà été reporté dans la littérature [47]. Les valeurs des densités de charges libres, déduites de la caractérisation électrique réalisée sur les NFs ZnO, confirment cette tendance avec une concentration croissante en hydroxyde d'ammonium, comme le montre la Figure 2-25.

2.2.2 Caractérisation optique, par spectroscopie de photoluminescence, des NFs de ZnO synthétisés à différentes concentrations d'hydroxyde d'ammonium

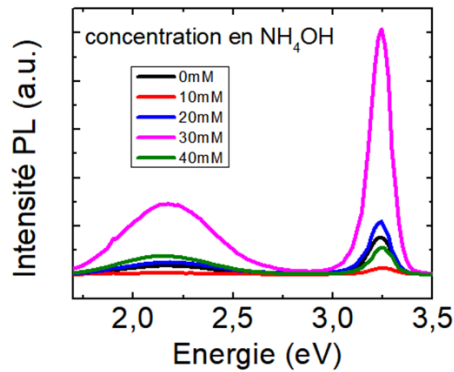
La photoluminescence (PL) est généralement utilisée pour identifier les impuretés ou des défauts particuliers dans un matériau. Le principe est d'apporter une énergie sous forme lumineuse supérieure à la largeur de bande interdite du matériau étudié, et d'étudier les photons réémis. Les mesures de PL sont réalisées par l'équipe du Pr.Salvo Mirabella de l'Université de Catane, partenaire du GREMAN. Ces mesures sont réalisées à température ambiante en utilisant un laser He-Cd de puissance de 1,5 mW, à une longueur d'onde de 325 nm.

Afin d'étudier l'effet de la concentration d'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés optiques des NFs de ZnO, les mesures de PL ont été réalisées sur des échantillons de NFs de ZnO synthétisés avec les mêmes concentrations d'hydroxyde d'ammonium utilisées dans l'étude électrique. Les spectres PL sont présentés sur la Figure 2-26.

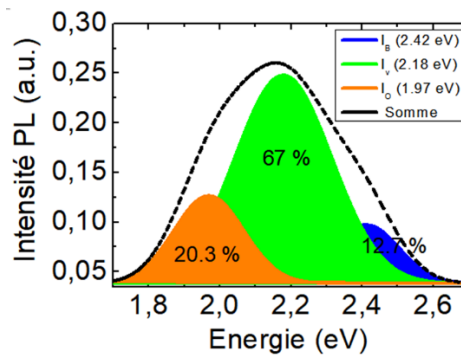
Les spectres PL obtenus sont composés de deux pics d'émission :

- un pic d'émission de forte intensité et étroit, centré autour de 3,24 eV, résultant des émissions liées aux excitons près du bord de la bande interdite, y compris la recombinaison des excitons libres et de ses répliques optiques des phonons longitudinaux (LO) [50], des transitions entre accepteurs et neutres [51] et des recombinaisons de paires donneurs-accepteurs [52] dépendant du paramètre de maille local et de la présence de défauts [53–55].
- un large pic d'émission s'étendant du vert vers l'orange. La présence de ce pic dans le visible peut s'expliquer par l'existence de multiples défauts qui dominent à la surface des nanostructures de ZnO [45,56]. Cependant, malgré un certain nombre de références sur la présence d'émission visible dans le spectre PL du ZnO, il n'y a pas de consensus clair dans la littérature sur la position de ce pic dans la région visible ou même sur son origine.

a)



b)



c)

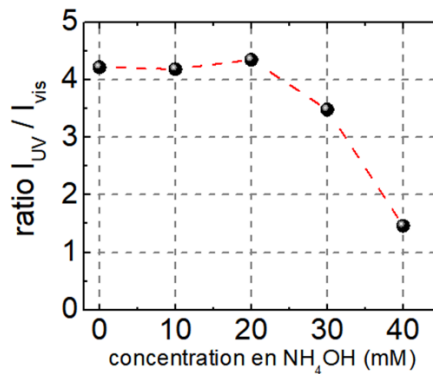


Figure 2-26: Spectre PL en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium, b) Décomposition par une somme de trois gaussiennes des spectres de luminescence, c) Rapport d'aspect entre l'émission dans le visible et dans l'UV.

Il faut également noter qu'en raison, de variation de la densité des NFs ($10^6/\text{cm}^2$ lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium est 10mM et $10^9/\text{cm}^2$ pour une concentration en hydroxyde d'ammonium de 40 mM) et de la variation du rapport d'aspect des NFs d'un échantillon à l'autre (7,5 pour une concentration de 10mM en hydroxyde d'ammonium et 12,5 pour 40 mM), il est difficile de sonder la même quantité de matériau pour des échantillons

différents. Par conséquent, nous ne pouvons pas comparer en valeur absolue l'intensité des pics d'émission de ces échantillons. Néanmoins, le rapport entre l'intensité maximale du pic d'émission dans l'UV à l'intensité du pic d'émission dans le visible est lié à la quantité de défauts, et constitue une excellente prédiction de la qualité optique et cristalline des NFs de ZnO. Afin d'identifier les émissions intervenant dans le visible, nous avons effectué une décomposition du pic d'émission dans le visible, en considérant que cette dernière est la somme de trois émissions liées aux défauts, à savoir le bleu (2,42 eV), le vert (2,18 eV) et l'orange (1,97 eV), chacune des trois émissions étant représentée par une gaussienne. La Figure 2-26b représente cette décomposition pour un échantillon de NFs ZnO (NFs sur leur substrat Si recouvert d'or) synthétisés dans une solution contenant 40 mM d'hydroxyde d'ammonium. La contribution de chaque défaut est calculée en divisant l'aire d'un pic par l'aire totale de l'émission dans le visible, conduisant à un pourcentage indiqué également sur la Figure 2-26b. On constate que la contribution majeure de l'émission dans le visible est liée à l'émission dans le vert, représentant 67 % de l'aire de l'émission dans le visible. Il est important de noter que, malgré la variation de l'intensité de la luminescence UV et du visible à cause de la différence de masse entre les différents échantillons, les pourcentages des émissions dans le bleu, le vert et l'orange restent les mêmes pour tous les échantillons. Par conséquent, afin d'analyser la réponse optique du nanomatériau produit, il est pertinent de comparer le rapport d'intensité de l'émission UV (I_{UV}) sur l'émission dans le vert (I_G), qui semble avoir la contribution la plus élevée dans le spectre visible.

Tableau 2-9: Etude par photoluminescence de l'influence de la concentration en hydroxyde d'ammonium sur les propriétés optiques des NFs de ZnO.

NH ₄ OH (mM)	Rapport d'aspect	I _{UV}	I _G	I _{UV} / I _G	Densité des charges libres (/ cm ³) [57]
0	6,5	0,61	0,14	4,4	$4,3 \pm 3,9 \times 10^{16}$
10	7,5	0,33	0,07	4,6	N/A
20	7,3	0,43	0,1	4,3	$8,3 \pm 4 \times 10^{16}$
30	14	0,75	0,22	3,4	N/A
40	12,5	0,38	0,27	1,4	$2 \pm 1 \times 10^{17}$

La Figure 2-26c représente la variation du rapport des intensités des pics UV et vert, I_{UV}/I_G , en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium de la solution de croissance, alors que le Tableau 2-9 représente le rapport I_{UV} / I_G extrait pour chaque échantillon de NFs obtenus avec différentes concentrations de l'hydroxyde d'ammonium, ainsi que les valeurs de densités de charges extraites grâce aux FETs. Lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium passe de 0 mM à 40 mM, le rapport I_{UV} / I_G présente deux régimes. Un régime, dans lequel le rapport I_{UV} / I_G est constant, lorsque la concentration en hydroxyde d'ammoniaque passe de 0 mM à 20 mM, et un régime dans lequel ce rapport diminue pour une concentration en hydroxyde d'ammoniaque variant de 20 mM-40 mM. La valeur du rapport I_{UV} / I_G est 3 fois plus faible à 40 mM d'hydroxyde d'ammonium que sans hydroxyde d'ammonium, indiquant ainsi une augmentation de la densité de défauts avec l'augmentation de la concentration d'hydroxyde d'ammonium. Cette augmentation des défauts peut être la conséquence d'une augmentation du rapport d'aspect, ou d'une augmentation de la basicité de la solution par l'addition de l'hydroxyde d'ammonium.

La première hypothèse est suggérée par l'étude effectuée par *Djurisic et al.* [56], selon laquelle le rapport d'aspect peut grandement affecter l'intensité de l'émission dans le visible. Ces résultats ont été prouvés en effectuant une analyse PL approfondie sur des nanostructures de ZnO et ont mené à la conclusion que la luminescence verte dans les spectres PL de ZnO provient probablement de certains défauts non paramagnétiques ou complexes, et que ces défauts sont majoritairement à la surface des nanostructures. Dans le Tableau 2-9, une forte augmentation du rapport d'aspect (L / d) est observée pour des concentrations en NH₄OH au-dessus de 20 mM. L et d sont la longueur et le diamètre du NF, respectivement. Un grand rapport d'aspect

signifie une augmentation considérable du rapport surface / volume, conduisant à une augmentation de l'émission liée aux défauts situés en surface. Une augmentation similaire de l'émission liée aux défauts, avec l'augmentation du rapport d'aspect, a été rapportée dans [58] où une diminution des intensités UV ainsi que du rapport I_{UV} / I_{vis} est mise en évidence. Cependant, les auteurs ne sont pas convaincus que l'augmentation du rapport d'aspect puisse être la seule raison expliquant l'augmentation observée dans les intensités des émissions des défauts. Ils ont en outre souligné que les résultats obtenus peuvent être très sensibles aux conditions expérimentales, telles que l'énergie d'excitation ou la zone de rayonnement [58].

Une autre raison possible à l'augmentation de la densité des défauts observée pour les NFs ZnO peut être l'addition de NH_4OH lui-même. Ainsi, *Chen et al.* ont montré que divers défauts peuvent être introduits dans les NFs de ZnO synthétisés sur une couche de germination de ZnO par voie hydrothermale en ajoutant des molécules de NH_3 au cours de la phase de croissance [59].

En conclusion, nos résultats de PL présentés sur la Figure 2-26 sont parfaitement cohérent avec les densités de charges libres mesurées sur FET, qui passent de $4,3 \times 10^{16}$ à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ lorsque la concentration de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) augmente de 0 à 40 mM dans la solution de croissance. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'hypothèse que l'ajout du NH_4OH dans la solution de croissance crée des défauts ponctuels supplémentaires dans les NFs de ZnO est vérifiée.

2.3 Passivation thermique des défauts dans les NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale

Dans la section précédente du chapitre, nous avons montré que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance peut introduire des défauts ponctuels supplémentaires dans les NFs de ZnO, ce qui peut augmenter la densité de charges libres. Dans cette partie, nous allons étudier les conditions du recuit thermique (durée et température du recuit, gaz utilisé) des NFs de ZnO permettant d'obtenir des propriétés semi-conductrices. Pour ces expériences, les NFs de ZnO sont synthétisés dans une solution utilisant un mélange équimolaire de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de HMTA $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, et ne contenant pas d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH , afin de ne pas introduire de défauts supplémentaires dans les NFs ZnO obtenus, et donc de limiter la densité de charges libres. La durée de la synthèse hydrothermale a été fixée à 15 h, permettant ainsi d'obtenir des NFs assez longs pour faciliter

la fabrication des transistors à effet de champ à NF unique en vue de la caractérisation électrique de ce dernier.

2.3.1 Optimisation de la température de recuit

Pour optimiser la température ainsi que l'environnement de recuit, nous avons fixé le temps de recuit à 15 heures, et avons choisi de tester 3 environnements gazeux : air, oxygène et azote. Les caractéristiques morphologiques des NFs synthétisés sont réalisées par microscopie électronique (MEB). La Figure 2-27a, correspond à une image de la coupe transversale des NFs. On peut voir sur cette image que les NFs de ZnO sont parfaitement alignés et perpendiculaires au substrat de croissance. La caractérisation par photoluminescence (PL) a été réalisée à température ambiante. Les spectres de PL mesurés sur les échantillons non recuits sont représentés sur la Figure 2-27b. Le spectre PL des NFs de ZnO comporte classiquement deux bandes d'émission, une émission dans l'ultraviolet et une large émission dans le visible. Le pic d'émission ultraviolet (UV) fort et étroit, centré à 3,24 eV, peut être affecté à la transition bande-bande. Cependant, il a été mentionné dans la littérature que le pic d'émission UV observé, centré à 3,24 eV, peut être dû à la présence d'états électroniques proches des minima de la bande de conduction [45]. La présence de ces états se traduit par un décalage du pic de PL correspondant à la transition entre les bandes (Conduction et Valence) vers les basses énergies. D'après les données de caractérisation de PL, Figure 2-27b, il est suggéré que des états électroniques proches de la valeur de $3k_B T$ (~ 110 meV) sont situés au-dessous des minima de la bande de conduction. Cela montre que le semi-conducteur est dégénéré. En effet un semi-conducteur est défini comme étant dégénéré lorsque le niveau d'énergie des états électroniques est égal ou inférieur à $3 k_B T$ par rapport aux minima de la bande de conduction.

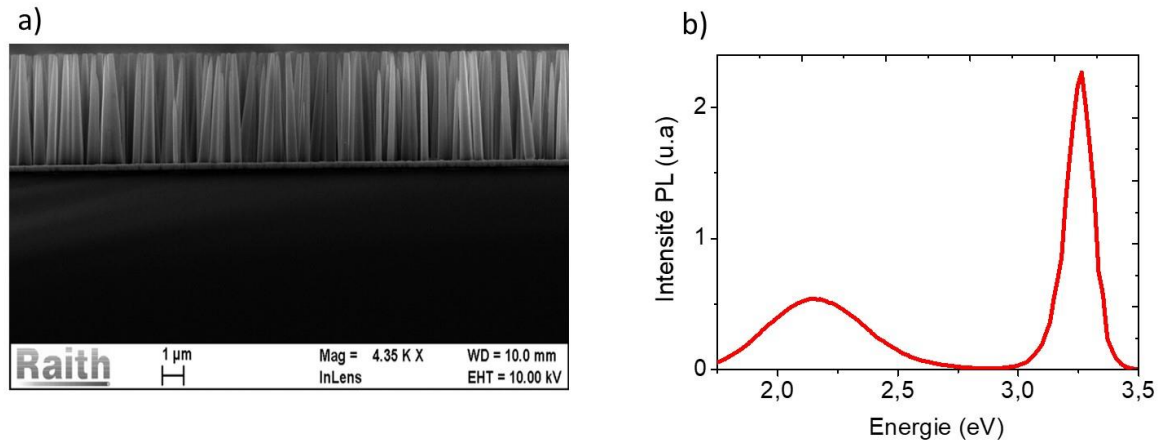


Figure 2-27: a) Image MEB vue en section des NFs de ZnO. b) Spectre PL mesuré à température ambiante sur les mêmes NFs, avec une excitation de longueur d'onde 325 nm.

Afin de transformer le semi-conducteur dégénéré en un semiconducteur non-dégénéré, une approche de passivation par recuit thermique a été utilisée dans le cas présent. Pour réaliser cette approche, nous avons fabriqué des FETs comme précédemment. Le recuit est, cette fois, réalisé sur le transistor complet, pour pouvoir effectuer aussitôt après la caractérisation électrique et ainsi suivre avec précision la température critique pour laquelle le NF devient un semiconducteur non-dégénéré. Cette procédure est adoptée pour permettre un gain de temps, en veillant à ne pas dégrader le contact métal-semiconducteur. Les dispositifs sont recuits à différentes températures et dans différentes atmosphères, air, oxygène ou azote. La caractérisation électrique est effectuée après chaque étape de recuit. La température de recuit augmente de 250 à 350 °C par paliers de 50 °C, chaque palier durant 15 heures. La modulation du courant de drain I_{DS} est absente pour les températures 250 °C et 300 °C, pour les 3 atmosphères de recuits. La Figure 2-28 représente les caractéristiques de transfert mesurées sur les FETs recuits dans les 3 atmosphères à une température de 350 °C pendant 15h. Une modulation du courant de drain (I_{DS}) avec la tension V_{GS} appliquée à la grille est obtenue pour les recuits effectués dans l'air (courbe rouge) et dans l'oxygène (courbe noire). En revanche, les dispositifs recuits dans l'azote ne présente pas de modulation du courant de drain (I_{DS}) avec la tension de grille V_{GS} . Un recuit dans une atmosphère oxydante à 350 °C est donc nécessaire pour transformer les NFs initialement dégénérés en semi-conducteurs non dégénérés, attestant qu'ainsi une passivation des défauts a été réalisée dans ces conditions. Ceci peut être expliqué par le fait que dans une atmosphère oxydante, les molécules d'oxygène adsorbées sur les NFs de ZnO capturent des électrons situés à la surface des NFs et deviennent des ions d'oxygène O^- , O^{2-} [60–62], ce qui va induire une diminution de la densité des charges libres dans le ZnO.

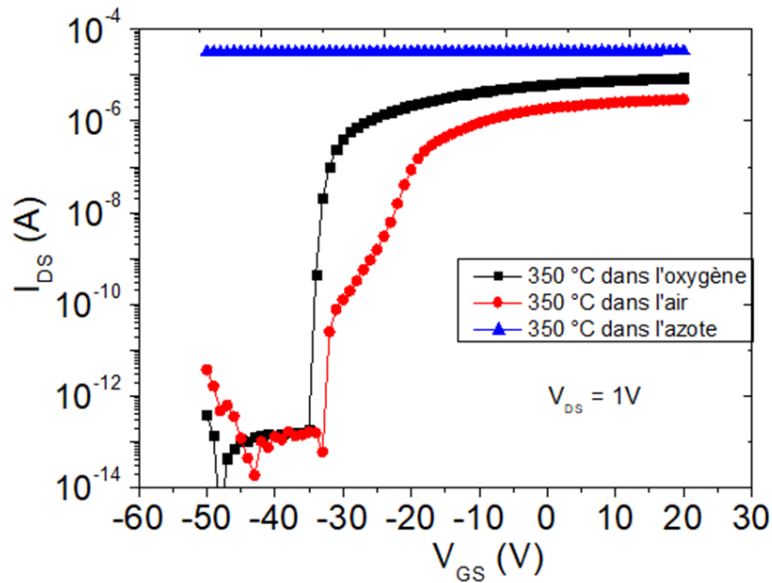


Figure 2-28: Caractéristiques de transfert des FETs à NF recuits pendant 15 h dans différentes atmosphères.

La Figure 2-29 présente les résultats de caractérisation électrique obtenus pour des recuits effectués à 250 °C, 300 °C et 350 °C, dans l'air ou dans l'oxygène. La caractéristique de transfert (I_{DS} - V_{GS}) a été obtenue en faisant varier la tension de grille V_{GS} de -70 V à +20 V, pour une tension V_{DS} fixée à 1 V. On constate très peu de modulation du courant de drain (I_{DS}) avec la tension de grille (V_{GS}) pour des températures de recuit correspondant à 250 °C et 300 °C : le rapport I_{ON} / I_{OFF} vaut respectivement 1,2 et 1,4. Cet ensemble d'informations montre clairement que les NFs sont des semi-conducteurs de type dégénéré avec un niveau de dopage si élevé qu'ils se comportent plus comme un métal qu'un semi-conducteur et qu'un recuit à 250 et à 300 °C ne suffit pas à passiver ces défauts (Figure 2-29c). Néanmoins, une excellente modulation de courant, généralement observée pour les semi-conducteurs modérément dopés, peut être observée pour un échantillon recuit à 350 °C, que ce soit dans l'air ou dans l'oxygène : le rapport des courants I_{ON} / I_{OFF} est alors supérieur à 10^7 . Ainsi, grâce à un recuit à 350 °C, le ratio I_{ON} / I_{OFF} a augmenté de 7 ordres de grandeur par rapport à une absence de recuit ou par rapport à un recuit inférieur ou égal à 300 °C.

Il est à noter que nous avons recuit les NFs après la fabrication des dispositifs FET. Tout en effectuant ce processus, il est possible que la résistance du contact métal NF augmente, ce qui peut dégrader le transport de charges à travers le contact MS. Pour confirmer l'ohmicité du contact MS, nous avons mesuré les caractéristiques de sortie des transistors (Figure 2-29b). Ces

courbes montrent une dépendance linéaire du courant I_{DS} avec la tension drain-source croissante jusqu'à $V_{DS} \leq 0,1V$. Puis, une faible saturation aux valeurs V_{DS} plus élevées confirme un contrôle de grille sur le canal, ce qui permet l'extraction des valeurs des paramètres électriques du matériau semi-conducteur.

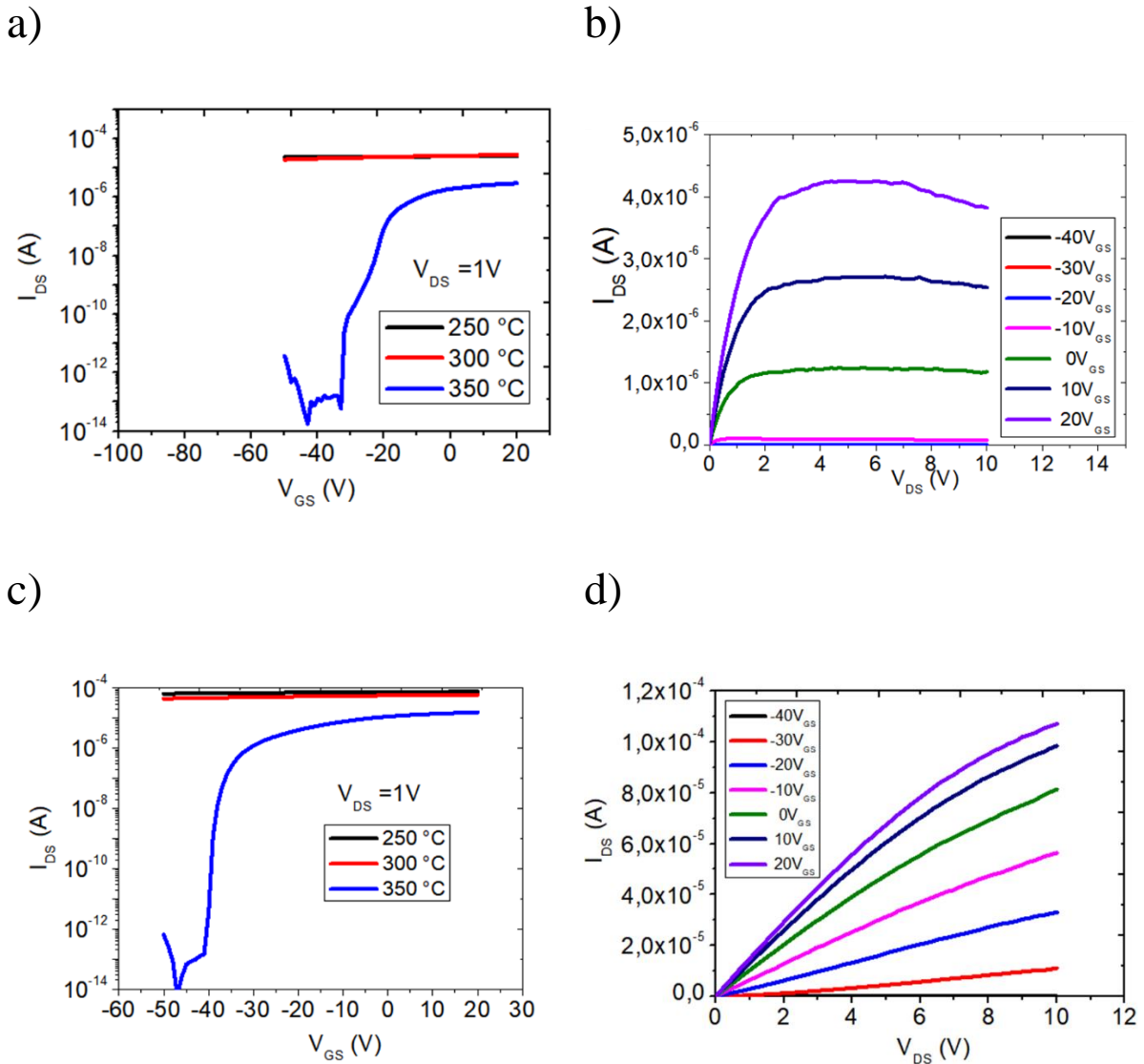


Figure 2-29: Caractéristiques de transfert pour différentes températures de recuit (250, 300, 350 °C), a) recuit sous air, c) recuit sous oxygène. Caractéristiques de sortie pour un recuit à 350 °C afin de confirmer la présence d'un contact MS ohmique, b) recuit sous air, d) recuit sous oxygène.

En conclusion, nous avons fabriqué et caractérisé différents transistors afin de déterminer la température minimale du recuit nécessaire pour faire des NFs ZnO semi-conducteurs non dégénérés. En utilisant les caractéristiques de transfert, les valeurs de densité de porteurs de

charge libres et de mobilité à effet de champ ont été extraites et sont regroupées dans le Tableau 2-10. Alors que le recuit dans l'azote ne permet pas l'extraction des paramètres électriques des NFs, le recuit dans l'air et dans l'oxygène conduit à des densités de charge et à des mobilités similaires, correspondant à un ZnO semi-conducteur moyennement dopé (10^{15} - 10^{17} / cm^3).

Tableau 2-10: Caractéristiques des NFs ZnO extraites des mesures I-V des FETs à NF unique.

Environnement	Nb de transistors	Densité des charges libres (/ cm^3)	Mobilité (cm^2/Vs)
Air	4	$1,2\pm 1 \times 10^{17}$	25 ± 22
Oxygène	7	$3,6\pm 2,3 \times 10^{17}$	$25,3\pm 12,4$
Azote	7	NA	NA

2.3.2 Optimisation du temps de recuit

Nous venons de montrer que la transformation des NFs de ZnO d'un état de semi-conducteur dégénéré à un état non dégénéré est faisable par un recuit thermique à 350 °C dans un environnement oxydant. Cependant, il faut noter que le recuit thermique est effectué pendant 15 heures, ce qui n'est pas adapté aux applications industrielles où il est souhaitable de minimiser le temps complet et donc le coût de fabrication des PENGs. Afin de déterminer le temps minimum de recuit nécessaire pour obtenir des NFs semi-conducteurs non dégénérés, nous avons réalisé une étude en fonction du temps de recuit et en fixant la température de recuit à 350 °C. Dans cette étude, nous avons testé 3 durées de recuit des transistors : 30, 90 et 150 min. Chaque transistor, correspondant à une durée de recuit différente, a été caractérisé, aboutissant aux caractéristiques de transfert présentées sur la Figure 2-30: un recuit de 90 min suffit à transformer le NF ZnO en un semi-conducteur non dégénéré. Cependant, en augmentant le temps de recuit, nous pouvons encore déplacer la tension de seuil des FETs. Après 150 min de recuit, les valeurs de V_{TH} (-39 V) se rapprochent des valeurs obtenues pour 15 h de recuit (-33 V). Cet ensemble d'observations montre que 150 min est un temps de recuit suffisant pour passer la plupart des défauts ponctuels des NFs ZnO.

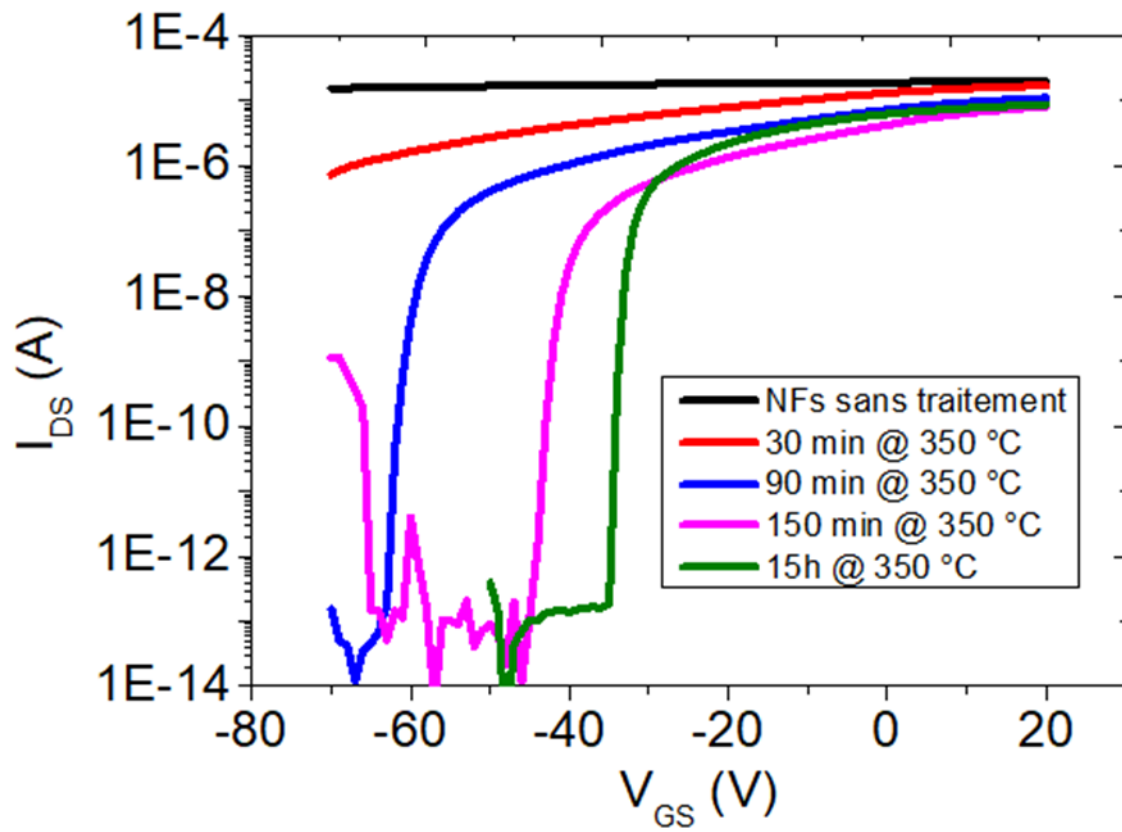


Figure 2-30: Caractéristiques de transfert des FETs respectivement non recuit et après différents temps de recuit à 350 °C dans l'oxygène (30, 90, 150 min et 15 h)

2.4 Conclusions

Dans cette partie, nous avons montré que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans le bain de croissance hydrothermale (effectuée à 85 °C) a de fortes conséquences sur les propriétés électriques des NFs ZnO ainsi obtenus. Cela a été démontré par des caractérisations électriques des FETs fabriqués à partir de ces NFs. La densité de porteurs de charges libres augmente avec la concentration de la solution en hydroxyde d'ammonium. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de PL, sur lesquelles on a constaté une diminution du rapport entre l'émission UV et l'émission dans le visible, ce qui traduit une augmentation des défauts dans le NF, avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde d'ammonium dans la solution. Nous avons ensuite montré la possibilité de transformer ces NFs, d'un état de semi-conducteur dégénéré à un état non dégénéré, augmentant ainsi la qualité des NFs, grâce à un recuit sous atmosphère oxydante. Ainsi, en fabriquant et caractérisant des FETs à NF unique, nous avons montré que ces NFs à l'état natif (juste après la croissance hydrothermale) sont fortement dopés N et ne peuvent pas être utilisés comme canal semi-conducteur actif pour les transistors. Par contre, les NFs recuits, dans des conditions que nous avons optimisées, ont abouti à des FETs fonctionnels, montrant que le matériau semi-conducteur est alors non dégénéré. Les conditions de recuit thermique optimisées, à savoir 350 °C dans une atmosphère oxydante pendant 150 min, sont compatibles avec un procédé industriel et permettent d'envisager l'usage de certains substrats plastiques (Kapton..). Le travail présenté ici ouvre des perspectives d'usage des nanomatériaux ZnO dans le domaine de l'électronique flexible, en constante évolution.

Références bibliographiques:

- [1] Jae Shi Choi and Chul Hyun Yo 1976 Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide *J. Phys. Chem. Solids* **37** 1149–51
- [2] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S and Morkoç H 2005 A comprehensive review of ZnO materials and devices *J. Appl. Phys.* **98** 11
- [3] Janotti A and Walle C G Van De 2009 Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Reports Prog. Phys.* **72** 126501
- [4] Hofmann D M, Hofstaetter A, Leiter F, Zhou H, Henecker F, Meyer B K, Orlinskii S B, Schmidt J and Baranov P G 2002 Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide *Phys. Rev. Lett.* **88** 45504

- [5] Erhart P, Klein A and Albe K 2005 First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Phys. Rev. B* **72** 85213
- [6] Janotti A and Van De Walle C G 2007 Native point defects in ZnO *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76** 165202
- [7] Hadis Morkoç and Ümit Özgür 2008 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)
- [8] Schwartzman M, Tsvion D, Mahalu D, Raslin O and Joselevich E 2013 Self-integration of nanowires into circuits via guided growth *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 15195–200
- [9] Subannajui K, Kim D S and Zacharias M 2008 Electrical analysis of individual ZnO nanowires *J. Appl. Phys.* **104** 14308
- [10] Song S, Hong W-K, Kwon S-S and Lee T 2008 Passivation effects on ZnO nanowire field effect transistors under oxygen, ambient, and vacuum environments *Appl. Phys. Lett.* **92** 263109
- [11] Kushwaha A and Aslam M 2012 Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films *J. Appl. Phys.* **112** 54316
- [12] Sohn J I, Cha S N, Song B G, Lee S, Kim S M, Ku J, Kim H J, Park Y J, Choi B L, Wang Z L, Kim J M and Kim K 2013 Engineering of efficiency limiting free carriers and an interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation *Energy Environ. Sci.* **6** 97–104
- [13] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31
- [14] Heo Y W, Norton D P and Pearton S J 2005 Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy *J. Appl. Phys.* **98** 73502
- [15] Wang L, Guillemin S, Chauveau J-M, Sallet V, Jomard F, Brenier R, Consonni V and Brémond G 2016 Characterization of carrier concentration in ZnO nanowires by scanning capacitance microscopy *Phys. Status Solidi* **13** 576–80
- [16] Goldberger J, Sirbully D J, Law M and Yang P 2005 ZnO nanowire transistors *J. Phys. Chem. B* **109** 9–14
- [17] Baxter J B and Schmittenmaer C A 2006 Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy *J. Phys. Chem. B* **110** 25229–39
- [18] Mora-Seró I, Fabregat-Santiago F, Denier B, Bisquert J, Tena-Zaera R, Elias J and Lévy-Clément C 2006 Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques *Appl. Phys. Lett.* **89** 203117
- [19] Kälblein D, Weitz R T, Böttcher H J, Ante F, Zschieschang U, Kern K and Klauk H

- 2011 Top-gate ZnO nanowire transistors and integrated circuits with ultrathin self-assembled monolayer gate dielectric *Nano Lett.* **11** 5309–15
- [20] Fan Z and Lu J G 2005 Chemical sensing with ZnO nanowire FETs *Nanosensing Mater. Devices II. Int. Soc. Opt. Photonics* **600860080H**
- [21] Ng H T, Han J, Yamada T, Nguyen P, Chen Y P and Meyyappan M 2004 Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor *Nano Lett.* **4** 1247–52
- [22] Dahiya A S 2016 *Nanostructures en ZnO pour l'électronique et la récupération d'énergie* (Université François – Rabelais de Tours)
- [23] Wunnicke O 2006 Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors *Appl. Phys. Lett.* **89** 83102
- [24] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Daumont C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of high performance field-effect transistors and practical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704
- [25] Opoku C, Dahiya A S and Oshman C 2015 Fabrication of high performance field-effect transistors and practical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704
- [26] Janotti A and Van de Walle C G 2009 Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Reports Prog. Phys.* **72** 126501
- [27] Lee K Y, Kumar B, Seo J S, Kim K H, Sohn J I, Cha S N, Choi D, Wang Z L and Kim S W 2012 P-type polymer-hybridized high-performance piezoelectric nanogenerators *Nano Lett.* **12** 1959–64
- [28] Hinchet R 2016 *Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs. Application aux capteurs et recuperateurs d'énergie mecaniques* (Université de Grenoble)
- [29] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R and Yang P 2005 Nanowire dye-sensitized solar cells *Nat. Mater.* **4** 455
- [30] Wang Y, Sun X wei, Zhao J, Goh G kia liang, Chen L, Liew L, Qiu J and HWANG Y-H 2010 Comparison of the Hydrothermal and Vpt Grown ZnO Nanowire Field Effect Transistors *Int. J. Nanosci.* **9** 317–20
- [31] Barbagiovanni E G, Strano V, Franzò G, Reitano R, Dahiya A S, Poulin-Vittrant G and Mirabella D A and S 2016 Universal model for defect-related visible luminescence in ZnO nanorods *RSC Adv.* **6** 73170–5
- [32] Chen Y Q, Jiang J, He Z Y, Su Y, Cai D and Chen L 2005 Growth mechanism and characterization of ZnO microbelts and self-assembled microcombs *Mater. Lett.* **59** 3280–3
- [33] Meng X Q, Shen D Z, Zhang J Y, Zhao D X, Lu Y M, Dong L, Zhang Z Z, Liu Y C and

- Fan X W 2005 The structural and optical properties of ZnO nanorod arrays *Solid State Commun.* **135** 179–82
- [34] Zhao Q X, Klason P, Willander M, Zhong H M, Lu W and Yang J H 2005 Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO *Appl. Phys. Lett.* **87** 211912
- [35] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A and Gnade B E 1996 Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders *J. Appl. Phys.* **79** 7983–90
- [36] Brillson L J, Mosbacher H L, Hetzer M J, Strzheimchny Y, Jessen G H, Look D C, Cantwell G, Zhang J and Song J J 2007 Dominant effect of near-interface native point defects on ZnO Schottky barriers *Appl. Phys. Lett.* **90** 102116
- [37] Dong Y, Fang Z Q, Look D C, Doust D R, Cantwell G, Zhang J, Song J J and Brillson L J 2010 Defects at oxygen plasma cleaned ZnO polar surfaces *J. Appl. Phys.* **108** 103718
- [38] Dong Y, Tuomisto F, Svensson B G, Kuznetsov A Y and Brillson L J 2010 Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO *Phys. Rev. B* **81** 81201
- [39] Kwok W M, Djurišić A B, Leung Y H, Li D, Tam K H, Phillips D L and Chan W K 2006 Influence of annealing on stimulated emission in ZnO nanorods *Appl. Phys. Lett.* **89** 183112
- [40] Djurišić A B, Leung Y H, Tam K H, Hsu Y F, Ding L, Ge W K, Zhong Y C, Wong K S, Chan W K, Tam H L, Cheah K W, Kwok W M and Phillips D L 2007 Defect emissions in ZnO nanostructures *Nanotechnology* **18** 95702
- [41] Xie R, Sekiguchi T, Ishigaki T, Ohashi N, Li D, Yang D, Liu B and Bando Y 2006 Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam *Appl. Phys. Lett.* **88** 134103
- [42] Panigrahy B, Aslam M, Misra D S, Ghosh M and Bahadur D 2010 Defect-related emissions and magnetization properties of ZnO Nanorods *Adv. Funct. Mater.* **20** 1161–5
- [43] Li D, Leung Y H, Djurišić A B, Liu Z T, Xie M H, Shi S L, Xu S J and Chan W K 2004 Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods *Appl. Phys. Lett.* **85** 1601–3
- [44] Kwok W M, Djurišić A B, Leung Y H, Chan W K and Phillips D L 2005 Time-resolved photoluminescence study of the stimulated emission in ZnO nanoneedles *Appl. Phys. Lett.* **87** 93108
- [45] Barbagiovanni E G, Reitano R, Franzò G, Strano V, Terrasi A and Mirabella S 2016 Radiative mechanism and surface modification of four visible deep level defect states in ZnO nanorods *Nanoscale* **8** 995–1006
- [46] Barbagiovanni E G, Strano V, Franzò G, Crupi I and Mirabella S 2015 Photoluminescence transient study of surface defects in ZnO nanorods grown by

chemical bath deposition *Appl. Phys. Lett.* **106** 93108

- [47] Chen L-Y, Yin Y-T, Chen C-H and Chiou J-W 2011 Influence of Polyethyleneimine and Ammonium on the Growth of ZnO Nanowires by Hydrothermal Method *J. Phys. Chem. C* **115** 20913–9
- [48] Dahiya A S, Opoku C, Poulin-Vittrant G, Camara N, Daumont C, Barbagiovanni E G, Franzò G, Mirabella S and Alquier D 2017 Flexible Organic/Inorganic Hybrid Field-Effect Transistors with High Performance and Operational Stability *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 573–84
- [49] Allen M W and Durbin S M 2008 Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO *Appl. Phys. Lett.* **92** 122110
- [50] Wang L and Giles N C 2003 Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy *J. Appl. Phys.* **94** 973–8
- [51] Zhang B P, Binh N T, Segawa Y, Kashiwaba Y and Haga K 2004 Photoluminescence study of ZnO nanorods epitaxially grown on sapphire (1120) substrates *Appl. Phys. Lett.* **84** 586–8
- [52] Peng W Q, Qu S C, Cong G W and Wang Z G 2006 Synthesis and temperature-dependent near-band-edge emission of chain-like Mg-doped ZnO nanoparticles *Appl. Phys. Lett.* **88** 101902
- [53] Hsu H C, Tseng Y K, Cheng H M, Kuo J H and Hsieh W F 2004 Selective growth of ZnO nanorods on pre-coated ZnO buffer layer *J. Cryst. Growth* **261** 520–5
- [54] Park W I, Jun Y H, Jung S W and Yi G C 2003 Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods *Appl. Phys. Lett.* **82** 964–6
- [55] Kim S, Park H, Nam G, Yoon H, Kim J S, Kim J S, Son J S, Lee S H and Leem J Y 2013 Temperature-dependent photoluminescence of boron-doped ZnO nanorods *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** 3335–9
- [56] Djurišić A B, Choy W C H, Roy V A L, Leung Y H, Kwong C Y, Cheah K W, Rao T K G, Chan W K, Lui H F and Surya C 2004 Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structures *Adv. Funct. Mater.* **14** 856–64
- [57] Boubenia S, Dahiya A S, Morini F, Nadaud K and Alquier D 2017 A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations *Sci. Rep.* **7** 15187
- [58] Cheng B, Shi W, Russell-tanner J M, Zhang L, Samulski E T, Carolina N, Hill C and Carolina N 2006 Synthesis of Variable-Aspect-Ratio , Single-Crystalline ZnO Nanostructures *Inorg. Chem.* **45** 1208–14
- [59] Chen L Y, Yin Y T, Chen C H and Chiou J W 2011 Influence of polyethyleneimine and ammonium on the growth of ZnO nanowires by hydrothermal method *J. Phys. Chem. C*

115 20913–9

- [60] Fan Z, Wang D, Chang P C, Tseng W Y and Lu J G 2004 ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property *Appl. Phys. Lett.* **85** 5923–5
- [61] Maeng J, Jo G, Kwon S S, Song S, Seo J, Kang S J, Kim D Y and Lee T 2008 Effect of gate bias sweep rate on the electronic properties of ZnO nanowire field-effect transistors under different environments *Appl. Phys. Lett.* **92** 233120
- [62] Sohn J I, Hong W-K, Lee M J, Lee T, Siringhaus H, Kang D J and Welland M E 2009 The influence of surface chemical dynamics on electrical and optical properties of ZnO nanowire field effect transistors *Nanotechnology* **20** 505202

Chapitre 3. Les nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO

Les NanoGénérateurs PiézoElectriques (PENGs) à base de NFs de ZnO sont des dispositifs complexes, multicouches et composites, qui peuvent être classés selon différentes catégories, nommées PENGs à base de NFs synthétisés latéralement (LINGs) [1,2] et PENGs à base de NFs synthétisés verticalement (VINGs) [3–6]. Le VING est le type de PENG à base de NFs de ZnO le plus souvent utilisé dans la littérature du fait de sa facilité de fabrication et de la synthèse des NFs de ZnO qui ne nécessite pas de report sur un second substrat. Ainsi, les NFs de ZnO sont directement synthétisés sur les substrats et encapsulés dans un polymère pour finir par un dépôt d'électrode métallique sur ce polymère afin de constituer une structure capacitive. Cependant, plusieurs problèmes et verrous restent à surmonter afin d'améliorer les performances de ces dispositifs. Un des facteurs limitant les performances des PENGs est le dopage élevé présent dans les NFs synthétisés par croissance hydrothermale ($\geq 10^{18} \text{cm}^{-3}$). Des études théoriques ont montré que la présence de charges libres due à des dopages élevés peut réduire le potentiel électrique par un effet d'écrantage des charges piézoélectriques [7,8]. Un autre facteur clé dans l'amélioration de la performance de ces dispositifs est le polymère encapsulant les NFs de ZnO. Des études théoriques ont souligné par exemple l'importance de l'épaisseur de la couche au-dessus des NFs [9], mais aussi les différentes propriétés des polymères. Des études antérieures à cette thèse, pour améliorer la performance des VINGs, ont été entamées au sein de l'équipe. Dans un premier temps, des études ont porté sur la réduction des niveaux de dopage. Pour cela, des recuits thermiques ont été réalisés après la synthèse des NFs. Les caractérisations des VINGs à base de NFs recuits à 450 °C dans l'air ont montré une amélioration de la puissance de sortie comparée à leurs homologues à base de NFs non recuits ($16 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $4 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ respectivement) [10], ce qui suggère que le recuit thermique est bénéfique pour augmenter les performances des PENGs. Une autre étude au sein de l'équipe a été réalisée concernant le polymère d'encapsulation lui-même. Des échantillons utilisant différents polymères (polydiméthylsiloxane (PDMS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), parylène C) ont été fabriqués. Le parylène C s'est montré intéressant pour son infiltration entre les NFs, sa conformité, avec la possibilité de contrôler simplement son épaisseur. Un autre verrou à surmonter est l'optimisation de la qualité et des caractéristiques morphologiques des NFs de ZnO (longueur, diamètre, uniformité). En outre, selon *Hinchet et al.* [11], la densité