

Etude de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO

L'optimisation de la qualité du matériau piézoélectrique, de ses morphologies, ses dimensions, sa verticalité, ainsi que sa densité surfacique, sont cruciales pour l'amélioration des performances des dispositifs PENGs. Il a été montré par simulation numérique que ces paramètres (diamètre/densité) influencent fortement la puissance générée par les PENGs [1]. La procédure de synthèse des NFs de ZnO est donc devenue une étape critique pour maîtriser leurs propriétés morphologiques. Parmi les diverses méthodes de croissance existantes, la croissance hydrothermale est la plus attractive : c'est une croissance à basse température (typiquement entre 80 et 100 °C), ce qui rend possible l'utilisation de différents substrats flexibles.

Dans ce chapitre, une étude détaillée des paramètres de croissance est réalisée afin de contrôler la morphologie et la densité surfacique des NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale sur des substrats recouverts d'une couche d'or (Au). La morphologie des NFs synthétisés pourra être contrôlée par la température de croissance, alors que la densité des NFs sera contrôlée en ajoutant l'hydroxyde d'ammonium comme additif. A partir de nos observations expérimentales, nous proposerons ainsi une explication du mécanisme de croissance conduisant au contrôle de la densité des NFs à l'aide de l'hydroxyde d'ammonium. Enfin, nous montrerons qu'en contrôlant deux paramètres de croissance, à savoir la température et l'hydroxyde d'ammonium, nous pourrions améliorer le rendement du système de croissance.

1.1 Les NFs de ZnO: un matériau multifonctionnel pour les nanotechnologies

Le domaine des nanotechnologies est depuis quelques années en pleine expansion, ce qui offre des perspectives de développement de futurs composants performants, intégrant des nanostructures. Les nanostructures semi-conductrices sont des candidates prometteuses pour diverses applications. Parmi ces nanostructures, celles à base de ZnO ont suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique pour la fabrication des composants dans plusieurs domaines, comme l'optique avec les lasers [2], la récupération d'énergie piézoélectrique avec

les PENGs [3,4] ou le photovoltaïque [5,6]. La Figure 1-2, montre quelques applications utilisant les NFs de ZnO. Cet intérêt est lié aux propriétés particulièrement intéressantes de ce matériau, incluant sa large bande interdite (3,37 eV) [7,8], sa forte énergie de liaison excitonique (60 meV) [8] ainsi qu'un fort coefficient de couplage piézoélectrique ($d_{33} \sim 12$ pm / V) [9]. Les NFs de ZnO offrent des atouts supplémentaires, car ils présentent un fort couplage électromécanique ($d_{33} \sim$ entre 14 et 27 pm / V [10]) et permettent d'améliorer l'efficacité de l'injection / extraction des charges à l'interface Métal / Semi-conducteur [11].

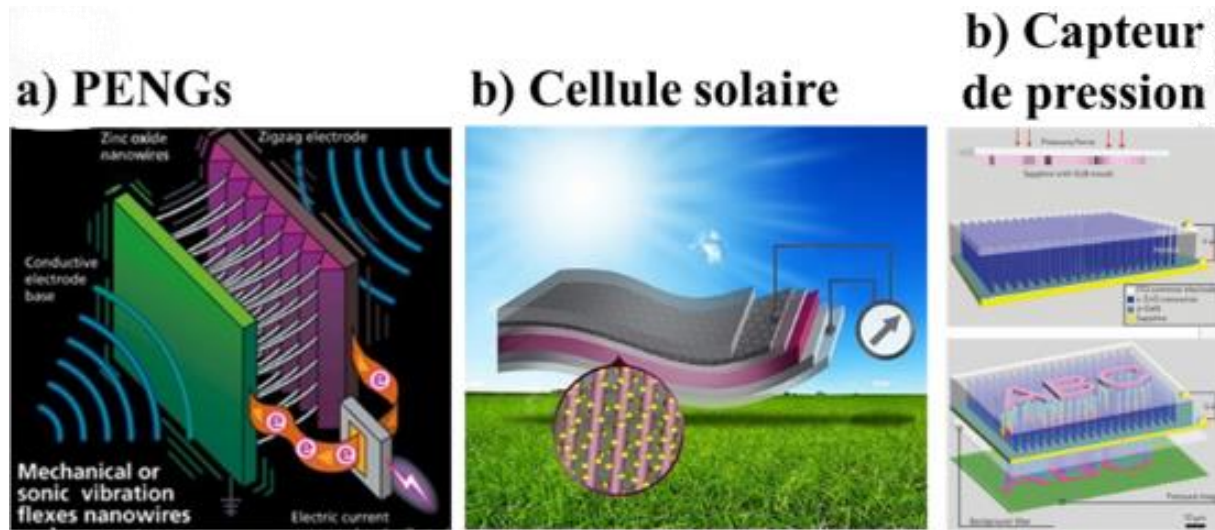


Figure 1-2: Nanotechnologies utilisant les NFs de ZnO : (a) Nanogénérateur piézoélectrique [12], (b) Cellule solaire [6], (c) Capteur de pression. [13]

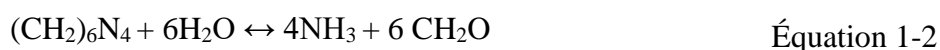
Dans la littérature, il existe de nombreuses techniques pour la synthèse des nanostructures à base de ZnO, qui sont principalement regroupées en deux classes : les techniques effectuées en phase vapeur et les techniques effectuées en phase liquide [14]. La synthèse des nanostructures en phase vapeur, incluant par exemple l'ablation par laser [15] et le dépôt en phase vapeur-liquide-solide [16], permet d'obtenir des NFs de bonne qualité structurale, optique et possédant de meilleures propriétés électriques. La synthèse liquide, quant à elle, dégrade les propriétés électriques et optiques, du fait de la présence d'une forte concentration de défauts ponctuels. La croissance en phase liquide a connu un grand intérêt depuis les années 2000 car elle est effectuée à basse température. De plus elle est bien adaptée à grande échelle ainsi qu'aux différents substrats flexibles et plastiques [17]. Parmi les techniques de croissance en phase liquide, la méthode de synthèse hydrothermale est actuellement la plus répandue [18,19]. Cette méthode consiste à produire des nanostructures de ZnO par précipitation dans une solution où le solvant peut être l'eau, un solvant organique comme l'éthanol ou le butanol [20], ou un

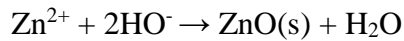
mélange des deux [21]. La solution de croissance contient deux précurseurs, l'un représentant la source des ions de zinc Zn(II), l'autre source d'ions hydroxyde (OH⁻) [22]. La synthèse des nanostructures de ZnO a lieu au sein de la solution (on parle alors de croissance homogène) et / ou à la surface d'un substrat (c'est la croissance hétérogène). La croissance sur substrat nécessite la présence d'une couche de nucléation qui peut être une couche mince de ZnO [23,24], ou encore une couche d'or (111) [24,25] ou de nitrure de gallium (GaN) [26].

1.2 Etat de l'art sur la synthèse hydrothermale des NFs d'oxyde de zinc

La croissance des NFs par synthèse hydrothermale a été initiée en 1990 par les travaux d'*Andres-Vergés et al.* [27], où des microstructures de ZnO ont été synthétisées par croissance homogène. Cependant, ce n'est qu'à partir de 2001 que cette méthode a suscité un intérêt pour la communauté scientifique, avec les travaux de *Vayssieres et al.* [28]. Dans ces travaux, des NFs ont été synthétisés à la surface de substrats en silicium et en verre. Depuis, il existe de nombreux travaux qui portent sur la synthèse hydrothermale de NFs de ZnO et l'étude de leurs propriétés en fonction de différents paramètres, comme par exemple l'effet de la surface du substrat utilisé [25], l'effet de la température, l'effet du temps de croissance, ainsi que les concentrations des réactifs [25,29,30].

Dans la littérature, il existe différentes approches pour la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO. Cependant, celle utilisant un mélange de nitrate de zinc Zn(NO₃)₂ et de l'hexaméthylène tétramine, appelé aussi HMTA [31–33], est la plus répandue. En se décomposant dans l'eau le Zn(NO₃)₂, forme différents complexes Zn(II) (Équation 1-1). La formation de ces complexes dépend de plusieurs paramètres de croissance telles que la température et le pH de la solution [34]. Le HMTA se décompose en formaldéhyde (CH₂O) et en ammoniacque (NH₃) selon l'Équation 1-2. L'ammoniacque produit ensuite des ions OH⁻ en réagissant avec l'eau suivant l'Équation 1-3. La formation des NFs de ZnO se produit alors à travers l'Équation 1-4





Équation 1-4

Au cours des dernières années, un nombre important d'études ont été menées afin de pouvoir contrôler les propriétés et la morphologie des NFs obtenus par cette voie de synthèse. Le contrôle de la densité, de l'uniformité et de l'alignement des NFs, ont déjà été montrés et réalisés par l'utilisation des masques dans le cas de croissance en phase vapeur ou en bain chimique. Différents masques sont utilisés, les zones de croissance sont ouvertes par différentes techniques de lithographies. *Wang et al.* [35] ont utilisé la lithographie submicrométrique afin de définir les zones de croissance. Tout d'abord, une monocouche bidimensionnelle de sphère de taille inférieure au micron ont été formées sur un substrat monocristallin d'alumine (Al_2O_3). Puis, une fine couche de particules d'or a été déposée sur cette monocouche; les sphères sont ensuite retirées en utilisant une gravure, laissant un ensemble de motifs à base d'or. Des NFs de ZnO sont ensuite synthétisés sur le substrat en utilisant une synthèse en phase Vapeur-liquide-solide. Les NFs de ZnO obtenus sont bien perpendiculaires au substrat, même si certains se trouvent à l'horizontale. *Consonni et al.* [36], ont réalisé une croissance localisée des NFs, en utilisant la lithographie par faisceau d'électrons. Le masque est constitué d'une fine couche de $\text{SiO}_x / \text{Si}_x\text{N}_y$ déposée sur un monocristal de ZnO réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La définition des motifs est ensuite réalisée via une étape de lithographie par faisceau d'électrons. Une gravure ionique est ensuite utilisée pour définir les zones de croissance. Ces monocristaux à motifs sont ensuite introduits dans une solution contenant de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA à proportion équimolaire de réactifs et à une température modérée. Dans cette étude, deux monocristaux de ZnO de polarité différentes ont été utilisés, un de polarité zinc et un de polarité oxygène. L'alignement et l'arrangement des NFs sur le substrat sont indépendants de la polarité du monocristal. Les NFs obtenus sont bien ordonnés et parfaitement alignés. Le rapport de forme est, quant à lui, dépendant de la polarité du monocristal. En effet, le rapport de forme est important pour les NFs synthétisés sur un monocristal de ZnO de polarité oxygène (4,7) deux fois plus élevée que les NFs synthétisés sur un monocristal de polarité zinc (2,7) [36]. *Wei et al.* [37] ont utilisé la lithographie par interférence laser afin de former des motifs sur la couche de résine photosensible négative SU-8, qui est appliquée par centrifugation sur une plaquette de silicium. Le motif des réseaux à trous ouverts a été formé uniformément aux emplacements de la résine non exposés. Le substrat à motifs est ensuite introduit dans une solution de croissance contenant une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et (HMTA) à proportion équimolaire de concentration 5 mM, la température de la croissance est fixée à 85 °C, la croissance est effectuée pendant 24 heures. L'utilisation de ces

méthodes reste limitée du fait de leur coût élevé et de la complexité des équipements utilisés, mais aussi de leur incompatibilité avec les substrats flexibles. Pour y remédier, de nombreuses études ont été consacrées à l'étude des paramètres intervenant dans la synthèse hydrothermale. *Parize et al.* [38] montre que le contrôle de la morphologie des NFs de ZnO est possible par un contrôle précis de la concentration des précurseurs de croissances utilisés ($Zn(NO_3)_2$ et (HMTA)). D'après ces études, une faible concentration de précurseurs, permet d'obtenir des NFs courts et fins. En augmentant la concentration des précurseurs de croissance, les NFs possèdent une longueur et un diamètre plus important (Figure 1-3). La densité surfacique des NFs correspondant au nombre de NFs sur $1 \mu m^2$ diminue lorsqu'on augmente la concentration des précurseurs. A une concentration de 50 mM, les NFs ont tendance à coalescer (Figure 1-3) et à former une couche mince au-delà de cette concentration. Cependant, les NFs de ZnO synthétisés présentent une bonne verticalité. Dans ces études, une concentration limite a été trouvée afin de pouvoir obtenir des NFs et elle est égale à 50 mM.

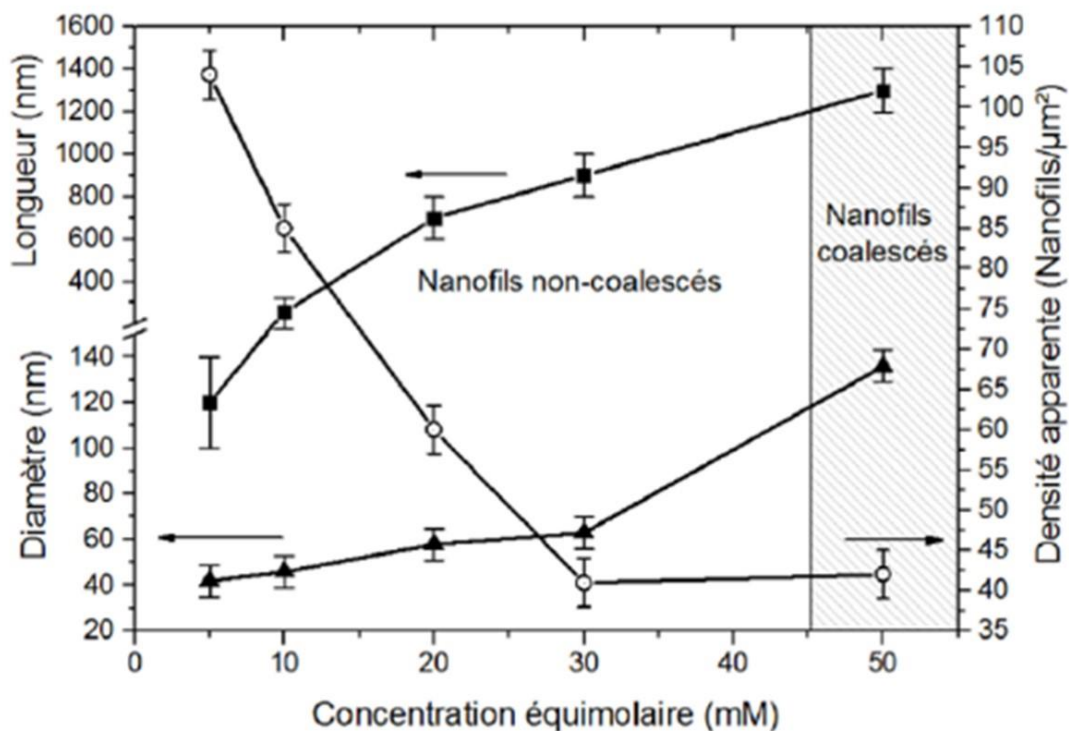


Figure 1-3 : Diamètre, longueur et densité des NFs de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction de la concentration équimolaire des précurseurs de croissance selon [38]

En général, une couche mince ou des nanoparticules de ZnO sont nécessaires pour la croissance des NFs de ZnO [8]. Par conséquent, la présence d'une telle couche de ZnO entre l'électrode métallique et les NFs de ZnO a tendance à augmenter la résistance de contact, ce qui réduit les

performances du dispositif final en raison d'une mauvaise injection / extraction des charges au travers l'interface métal / semi-conducteur. Ce transport de charges, via le contact métal / semi-conducteur, peut être amélioré par une synthèse des NFs réalisé directement sur une électrode métallique telle que l'or, comme cela est proposé dans ce travail. Ce choix s'inspire des travaux de *Xu et al.* [24] qui ont réalisé la synthèse des NFs de ZnO dans une solution contenant du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et du HMTA en proportion équimolaire. Ils ont ainsi obtenu, sur une couche mince d'or déposée sur deux substrats différents (silicium (100) et Kapton) des NFs de ZnO monocristallins orientés selon l'axe c avec une bonne uniformité tout au long du NF. Dans leurs travaux, une dépendance entre la densité surfacique des NFs et la concentration des précurseurs a été démontrée. En effet, lorsque la concentration des précurseurs augmente, la densité des NFs augmente également, puis présente un pallier avant une légère diminution (Figure 1-4). Ils ont aussi étudié l'effet de la température de croissance sur la morphologie des NFs. Dans leurs conditions de croissance, la température optimale est définie à 70 °C pour obtenir des NFs avec un rapport d'aspect élevé et une morphologie hexagonale bien définie.

Cette approche expérimentale permettant un contrôle de la morphologie et de la densité surfaciques de NFs de ZnO directement sur une électrode métallique, sans utilisation de techniques de lithographie, est très intéressante et, dans ce manuscrit, nous avons adopté cette approche afin de contrôler la densité surfacique et la morphologie des NFs.

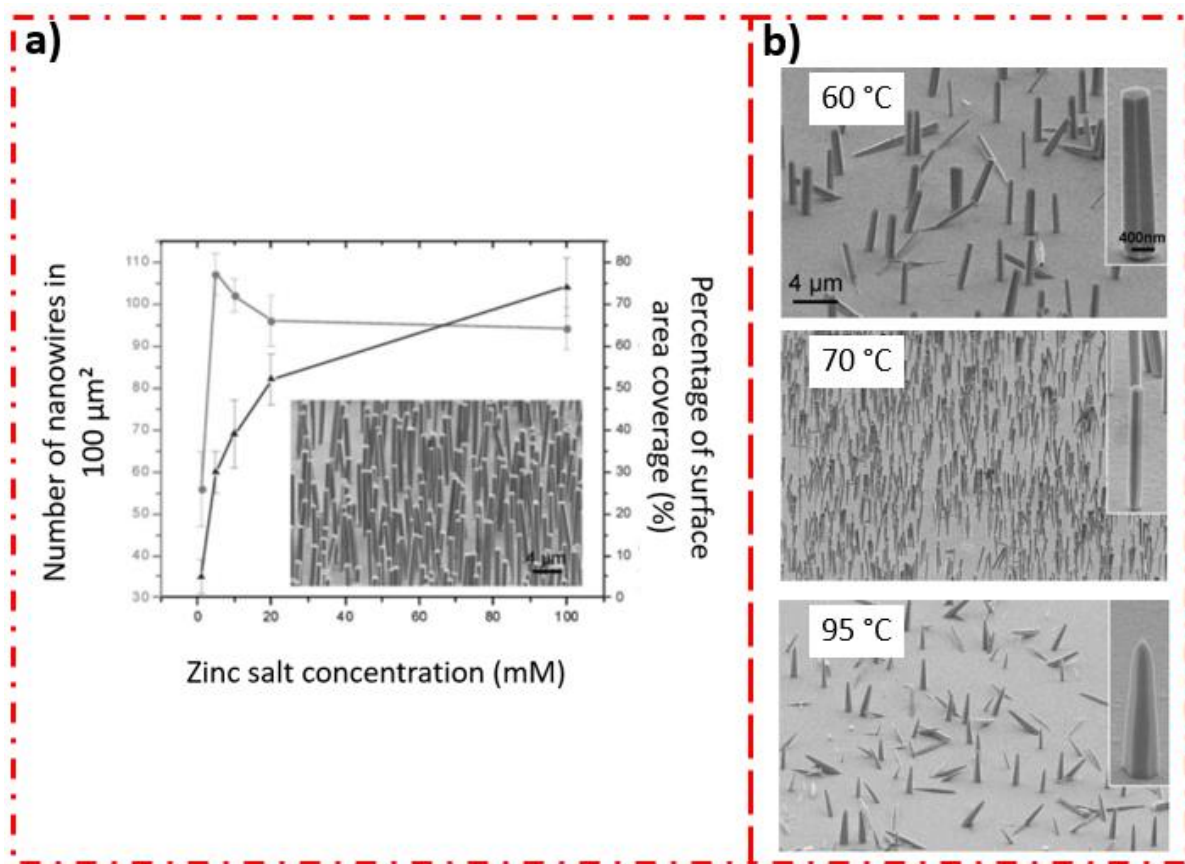


Figure 1-4: a) Effet de la concentration des précurseurs sur la densité surfacique des NFs. b) Effet de la température de croissance sur la morphologie des NFs selon [25]

1.3 Procédure expérimentale

1.3.1 Préparation du substrat

Pour réaliser une croissance hydrothermale, le substrat recouvert de l'électrode métallique est introduit dans l'autoclave. L'autoclave est ensuite mis dans une étuve à la température et la durée désirée.

Avant de réaliser la croissance, une étape de nettoyage de substrat, suivie d'une étape de dépôt de couche d'or est nécessaire. Pour réaliser le nettoyage du substrat, les échantillons de silicium (Si) orienté (100) sont introduits dans une solution composée de (1:1 H_2SO_4 et H_2O_2) pendant 10 min, puis dans une solution d'acide fluorhydrique (50 %) pour éliminer la couche mince d'oxyde qui se forme durant le nettoyage précédent. Ce nettoyage est suivi d'un séchage sous flux azote avant d'effectuer un recuit à 200°C afin d'éliminer toute vapeur d'eau avant le dépôt de la couche d'or. La couche d'or (200 nm) est déposée par pulvérisation cathodique. Ce dépôt est précédé d'un dépôt de titane (100 nm) en utilisant la même technique, dont le but est

d'améliorer l'adhésion entre le silicium et l'or. La Figure 1-5, représente une image de la couche d'or réalisée par microscopie à force atomique (AFM). La rugosité de la surface d'or est d'environ 1 nm (RMS).

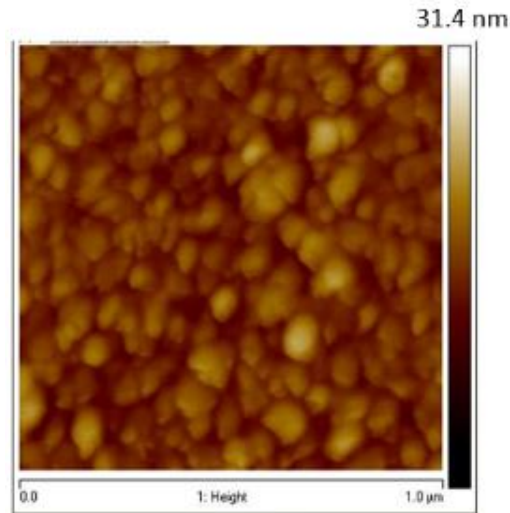


Figure 1-5: Image AFM de la couche d'or.

1.3.2 Mise en œuvre de la synthèse hydrothermale de NFs d'oxyde de zinc

Les substrats recouverts de la couche d'or sont ensuite introduits dans un autoclave contenant une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA dissouts en proportion équimolaire dans de l'eau dé-ionisée. Ces substrats sont placés face d'intérêt vers le bas (face où la croissance de NFs est souhaitée) et inclinés par rapport à la verticale afin d'éviter les impuretés qui viennent s'installer au-dessus, afin d'éviter les problèmes liés à la croissance homogène (Figure 1-6)

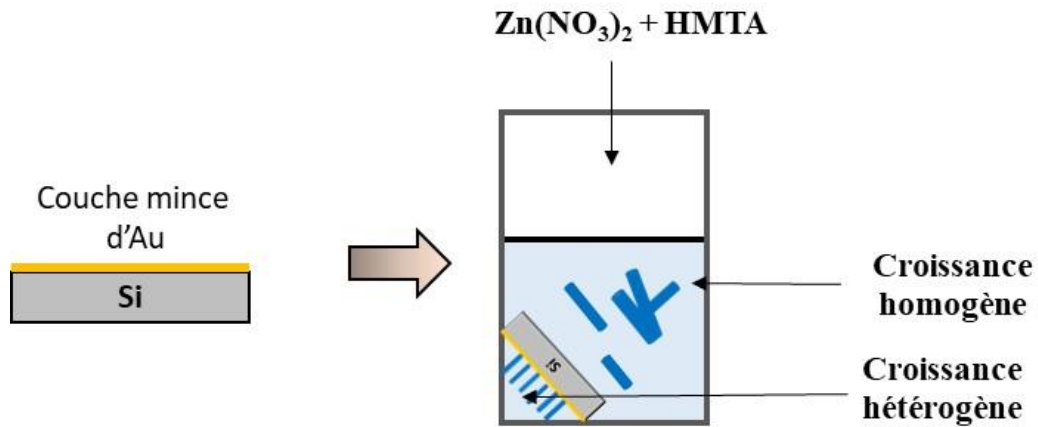


Figure 1-6: Représentation schématique d'une croissance hydrothermale de NFs de ZnO sur une couche d'or.

L'autoclave (Figure 1-7) est ensuite refermé et placé dans une étuve chauffée (Memmert 100 universal) à une température comprise entre 70 °C et 100 °C. Les caractéristiques morphologiques des NFs de ZnO ont été obtenues en utilisant le microscope à balayage électronique (MEB) en utilisant une énergie de faisceau de 10 kV.

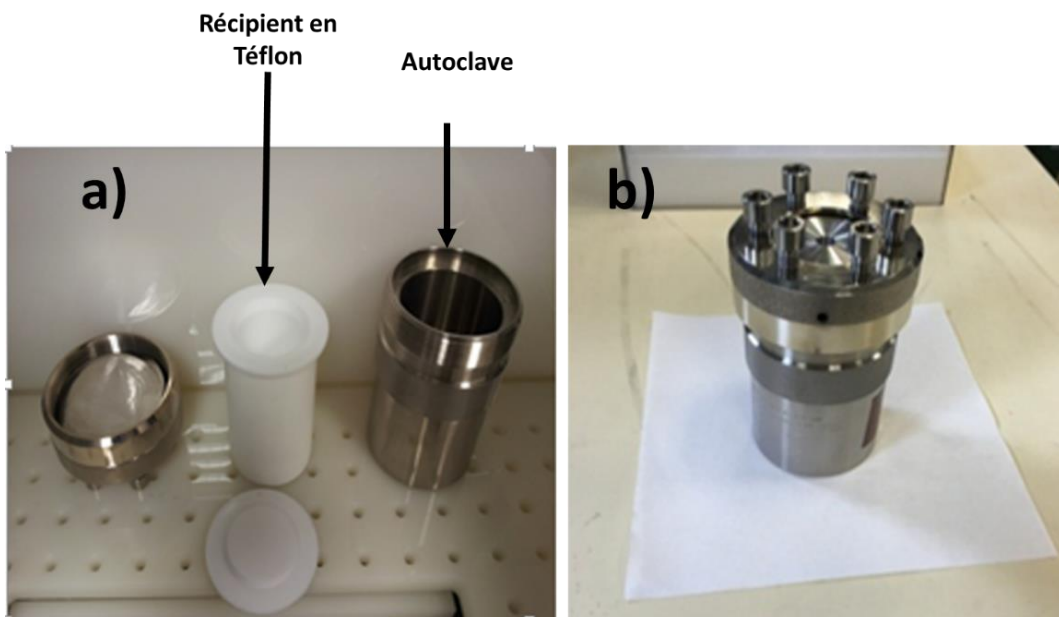


Figure 1-7 : Equipement expérimental utilisé pour la croissance hydrothermale : a) Les éléments de l'autoclave. b) Fermeture après positionnement de la solution contenant le substrat.

1.4 Etude de la densité et de la morphologie des NFs ZnO selon les paramètres de la synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale des NFs de ZnO a été effectuée au GREMAN. Au cours de ces cinq dernières années, le laboratoire a acquis une expertise dans la croissance de NFs de ZnO, sur des couches minces d'or ou de ZnO (Figure 1-8) [39–42].

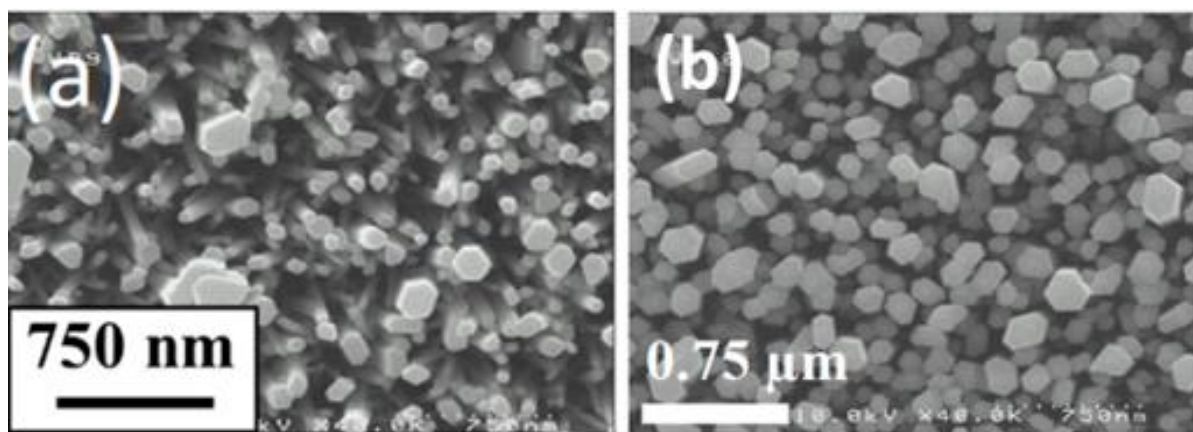


Figure 1-8: Croissance hydrothermale de NFs ZnO sur couche a) ZnO, b) Or.

La croissance est réalisée à 100 °C, pour des concentrations équimolaires de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA correspondant à 100 mM, avec l'ajout d'hydroxyde d'ammonium comme additif. Cette recette permet d'obtenir une densité surfaciques élevée ($7,5 \times 10^9$ NFs / cm^2), de $0,97 \pm 0,34 \mu\text{m}$ de longueur et de 115 ± 64 nm de diamètre. Cependant, une étude systématique, pour contrôler la densité et la morphologie des NFs a été nécessaire afin d'améliorer les performances du PENGs. En effet, des études antérieures réalisées en simulation par *Hinchet et al.* [1] ont montré que la densité ainsi que la morphologie des NFs ont un effet déterminant sur l'efficacité des PENGs à base de NFs de ZnO.

Par la suite, nous allons montrer que la densité et la morphologie des NFs peuvent être contrôlées par le biais de la température et de la concentration en hydroxyde d'ammonium. Notons que le temps de croissance précédemment choisi au GREMAN (15 h) s'est avéré inutilement long et peu judicieux d'un point de vue industriel où l'objectif est de baisser le coût de fabrication des PENGs. Dans cette partie, nous discuterons point par point l'effet des divers paramètres de la synthèse hydrothermale pour l'optimisation de la densité et de la forme des NFs sur couche d'or.

1.4.1 Effet de la température de croissance

Les mécanismes qui régissent la croissance des nanostructures unidimensionnelles de ZnO ont été beaucoup étudiés dans la littérature [43,44]. La croissance anisotrope des NFs de ZnO trouve son origine dans sa structure cristalline et est influencée par d'autres facteurs de croissance comme la température ou la concentration en précurseurs. Le ZnO est un cristal polaire, sa croissance par synthèse hydrothermale a été largement étudiée [29,45,46]. En général, la morphologie et le rapport d'aspect des cristaux sont dictés par la vitesse de croissance relative aux différentes faces du cristal. La vitesse de croissance d'une surface est généralement contrôlée par différents facteurs externes comme la sursaturation de la solution, la température, ainsi que les solvants utilisés. Dans ce qui suit, l'eau a été utilisée comme solvant et la concentration des précurseurs a été fixée à 100 mM, sans ajout de l'hydroxyde d'ammonium. La durée de la croissance a été fixée à 6 heures. Dans cette expérience, la température de l'étuve varie de 70 °C à 100 °C afin d'étudier l'effet de la température de croissance sur la morphologie des NFs.

Les propriétés morphologiques des NFs de ZnO obtenus en faisant varier la température de croissance sont représentées dans Figure 1-9. La morphologie des NFs est bien affectée par la température de croissance. Pour une température de 70 °C, le diamètre des NFs est uniforme le long du NF et ils possèdent une surface hexagonale bien définie. A partir de 90 °C, les NFs changent de forme et se présentent sous forme conique (*nanopencils*). De plus, on constate de fortes inhomogénéités au niveau des longueurs des NFs.

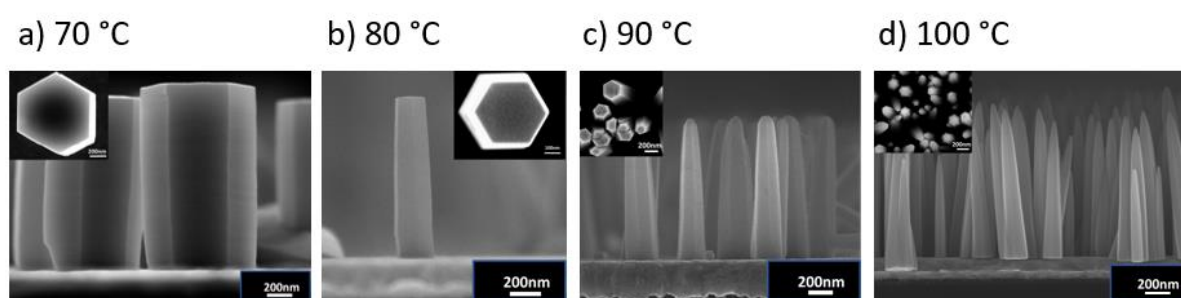


Figure 1-9: Image MEB des NFs pour différentes températures de croissance (durée 6 heures) : a) 70 °C, b) 80°C, c) 90 °C, d) 100 °C. Les images intérieures représentent les NFs vue de dessus.

L'évolution de la densité des NFs a été déterminée par analyse des images MEB vues de dessus en quatre endroits différents du substrat. La densité surfacique augmente de $4,6 \pm 2 \times 10^5$ à

$6,25 \pm 1,7 \times 10^6$ (/ cm²) lorsque la température passe de 70°C à 80°C. Lorsque la température passe à 90°C, la densité surfacique augmente à $8,25 \pm 3,5 \times 10^8$ (/ cm²). Lorsque la température augmente à 100°C la densité surfacique des NFs devient $2,4 \pm 1,25 \times 10^9$ (/ cm²).

Le rendement de la croissance hydrothermale, définie comme la masse de ZnO déposée sur le substrat par croissance hétérogène, est évaluée à différentes températures et présentée dans le Tableau 1-1. Comme on ne prend pas en compte la masse produite par croissance homogène dans la solution, cette masse est nommée efficacité apparente. Elle est évaluée en utilisant la longueur, la densité et le diamètre des NFs de ZnO. Le diamètre des NFs est mesuré au sommet des NFs pour les températures 70 et 80 °C. Pour les températures 90 °C et 100 °C, le diamètre des NFs est pris à ¼ de leur longueur, puisqu'ils ont une forme conique. Lorsque la température de la solution augmente, la masse produite augmente jusqu'à 1,3 mg à 90 °C, pour ensuite diminuer à 0,76 mg à 100°C. Cela peut être dû au fait qu'en augmentant la température de la solution, la longueur de diffusion des ions augmente, en raison d'un apport énergétique plus élevé, ce qui favorise la croissance hétérogène. Cependant, lorsque la température atteint la valeur élevée de 100 °C, le HMTA est rapidement dissout, ce qui conduit à une déplétion des précurseurs dans la solution et augmente la croissance homogène dans la solution. D'après les études réalisées par *Xu et al.*, la température de 70 °C est trouvée comme optimale afin d'obtenir des NFs possédant une morphologie hexagonale bien définie et présentant un meilleur alignement et un rapport d'aspect élevé [25], et en conservant une mobilité et une longueur de diffusion des ions modérées. Dans notre cas, cette température est évaluée à 85 °C, où on obtient un bon alignement des NFs, avec une forme hexagonale bien définie ainsi qu'une uniformité du diamètre selon la longueur. Cependant, dans notre cas, bien que la densité des NFs continue d'augmenter avec la température, la masse produite sur le substrat diminue entre 90 °C et 100 °C. Cela peut être dû à une rapide consommation des précurseurs à forte température, due à une croissance homogène prédominante.

Tableau 1-1: Variation de la masse de ZnO produite sur le substrat en silicium en fonction de la température.

Température de croissance (°C)	Masse produite sur le substrat (mg)	Longueurs (µm)	Diamètre (µm)	Densité (/ cm ²)
70	0,015	1,47±0,07	1,12±0,17	4,6 ± 2×10 ⁵
80	0,012	1,25±0,07	0,304±0,084	6,25 ± 1,7 ×10 ⁶
90	1,3	1,53±0,18	0,244±0,069	8,25 ± 3,5×10 ⁸
100	0,76	1,2±0,3	0,123±0,066	2,4 ± 1,25 × 10 ⁹

La température est donc bien un paramètre important dans la cinétique de croissance des NFs de ZnO. En effet, l'équilibre de réactions chimiques intervenant dans la croissance évolue avec la température. L'hydrolyse du HMTA dans la solution est dépendante de la température et même si ses effets sur la croissance ne sont pas clairs dans la littérature, son rôle majeur est de libérer des ions OH⁻ et de maintenir le pH de la solution constant. Lorsque la température de la solution augmente, elle produirait rapidement une grande quantité d'ions OH⁻, ce qui aurait tendance à augmenter la croissance homogène mais aussi la croissance hétérogène sur la surface du substrat [47]. Ceci est confirmé, dans nos expériences, par une augmentation de la densité et de la masse des NFs de ZnO produites. Lorsque la température est faible, la longueur de diffusion des ions est faible, ce qui limite la diffusion des ions sur le substrat [25] et, par conséquent, les NFs formés possèdent un très large diamètre. Lorsque la température augmente, la longueur de diffusion et la mobilité des ions augmentent, l'affinité des ions aux NFs déjà formés est alors élevée, ce qui entraîne l'augmentation du facteur de forme des NFs en fonction de la température. La forme conique des NFs peut être expliquée par un épuisement de précurseurs à une température plus élevée. Au cours du temps, à une température fixée, il n'y a plus assez de précurseurs pour synthétiser des NFs uniformes suivant la longueur.

En se basant sur les résultats obtenus, nous avons choisi de travailler à des températures comprises entre 80 et 90 °C pour la présente thèse. Ce choix s'est appuyé sur les observations expérimentales suivantes :

1. La masse de ZnO présente sur le substrat est maximale à 90 °C et commence à diminuer au-dessus de cette valeur, en raison de la consommation rapide de précurseurs de croissance.
2. Jusqu'à 80 °C, les NFs possèdent une section constante sur toute la longueur. Au-delà de 90 °C, ils commencent à présenter une forme de « *nanopencils* ».

Comme nous cherchons à avoir des NFs de section constante et une croissance hétérogène majoritaire, nous avons décidé de réaliser toutes les croissances suivantes à 85 °C.

1.4.2 Effet de la concentration en hydroxyde d'ammonium

L'influence de l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution est largement étudiée dans la littérature dans le cas de la croissance homogène [48–50]. Des nanostructures de morphologies différentes ont été obtenues en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium ajoutée dans la solution. Ces différences de morphologies sont expliquées par des changements de sursaturation de la solution, mais aussi par la présence des différents complexes dans la solution, qui favoriserait la croissance de certaines faces cristallographiques. La concentration en hydroxyde d'ammonium peut être modifiée de deux manières, en gardant une concentration initiale constante et en modifiant le ratio volumique, ou en modifiant la concentration initiale en ammoniaque, tout en gardant le volume de la solution constant. Des études antérieures au sein de l'équipe ont prouvé que la densité des NFs augmente lorsque le volume de l'hydroxyde d'ammonium augmente [51]. Dans la présente étude, la concentration initiale en hydroxyde d'ammonium a été modifiée. L'hydroxyde d'ammonium joue deux rôles dans la croissance des NFs ZnO. Tout d'abord, elle est à l'origine des ions oxygènes dans les nanostructures de ZnO, mais aussi elle est source d'ions qui peuvent former différents complexes avec les ions de Zn. La condition d'équilibre des équations intervenant dans la croissance conditionne la forme des NFs. L'élongation des NFs et le diamètre à leur base sont déterminés par la quantité des ions OH^- disponibles et celle de Zn^{2+} initialement libéré, ainsi que par la quantité de matière disponible au départ et au cours de la croissance. La densité des NFs est déterminée par divers facteurs, comme le nombre de sites de nucléation générés sur différents substrats à l'état initial. Afin de comprendre l'effet de l'hydroxyde d'ammonium, deux séries d'expériences sont réalisées pour deux temps de croissance différents, 6h et 15h pour différente concentration en hydroxyde d'ammonium. Dans la présente étude, la synthèse hydrothermale a été réalisée à différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium en gardant une température de 85 °C qui correspond à une vitesse de croissance modérée, avec une uniformité du diamètre le long du NF.

1.4.2.1 Temps de croissance de 6 heures

Les caractéristiques morphologiques des NFs obtenus pour des concentrations en hydroxyde d'ammonium variant de 0 à 40 mM par pas de 10 mM sont représentées dans la Figure 1-10. Dans l'électronique flexible, le rapport de la surface au volume est important et un rapport élevé

est préférable afin d'améliorer l'absorption des contraintes. Par conséquent, le rapport d'aspect ainsi que la densité des nanostructures détermine l'application visée.

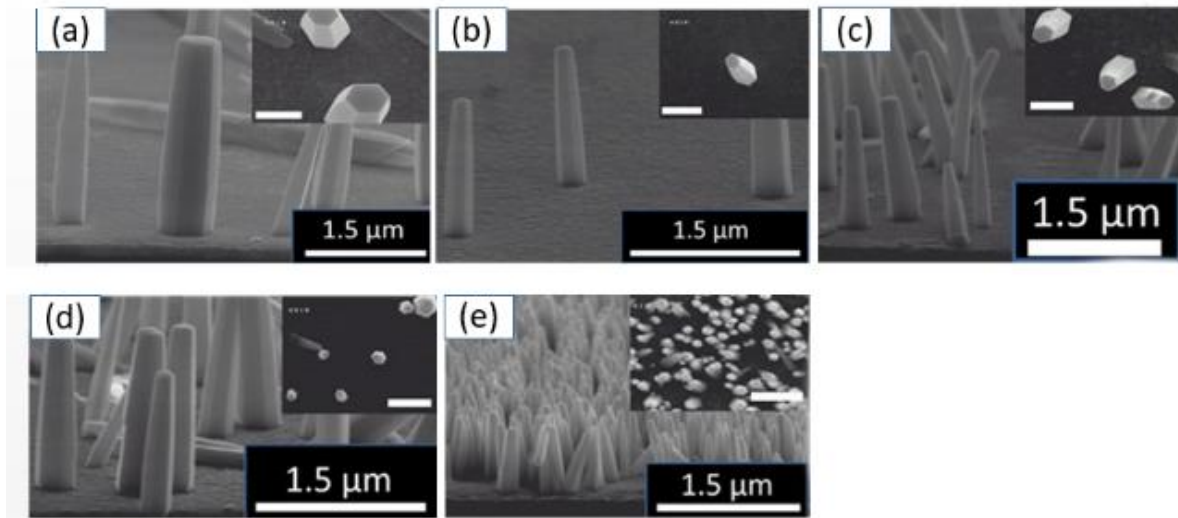


Figure 1-10: Image MEB des NFs obtenus pour différentes concentrations de l'hydroxyde d'ammonium, une température de 85 °C et un temps de croissance de 6 h: (a) 0 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, (d) 30 mM, (e) 40 mM. Les images intérieures représentent les NFs vus de dessus.

La longueur des NFs diminue de 1,5 μm à 750 nm lorsque la concentration de l'hydroxyde d'ammonium passe de 10 mM à 40 mM. De plus, la densité surfacique des NFs représentée sur la Figure 1-11 est affectée par la concentration en hydroxyde d'ammonium introduite dans la solution.

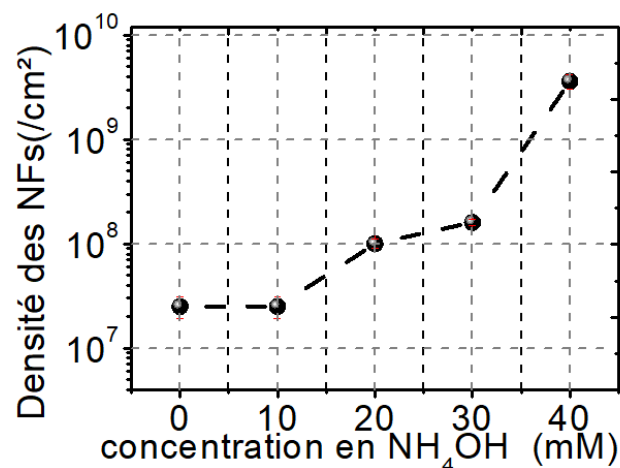


Figure 1-11: Graphique représentant la variation de densités surfaciques des NFs.

La densité des NFs passe de $2,5 \times 10^7$ ($/\text{cm}^2$) à 3×10^9 ($/\text{cm}^2$), lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium augmente de 10 mM à 40 mM. Le rapport d'aspect, correspondant au

ratio du diamètre inférieur divisé par la longueur, a également été calculé et reporté dans le Tableau 1-2. Le rapport d'aspect passe de 6,5 à 14 lorsque la concentration de l'hydroxyde d'ammonium passe de 0 à 30 mM, pour ensuite diminuer légèrement à 12,5 pour 40 mM de l'hydroxyde d'ammonium. Une concentration de l'hydroxyde d'ammonium de 30 mM est donc favorable si l'on recherche un plus fort rapport d'aspect. Dans le prochain chapitre, nous allons examiner l'effet de de l'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés optiques et électriques des NFs.

Tableau 1-2: Variation de la longueur et du rapport d'aspect des NFs (température de 85 °C et temps de croissance de 6 h).

Concentration en hydroxyde d'ammonium (mM)	Longueur moyenne (μm)	Rapport d'aspect
0	2,6	6,5
10	1,5	7,5
20	1,45	7,25
30	1,4	14
40	0,75	12,5

1.4.2.2 Temps de croissance de 15 heures

Des expériences sont ensuite réalisées pour un temps de croissance de 15 h. La concentration en hydroxyde d'ammonium varie de 10 mM à 40 mM. Les résultats de croissance obtenus sont représentés sur Figure 1-12.

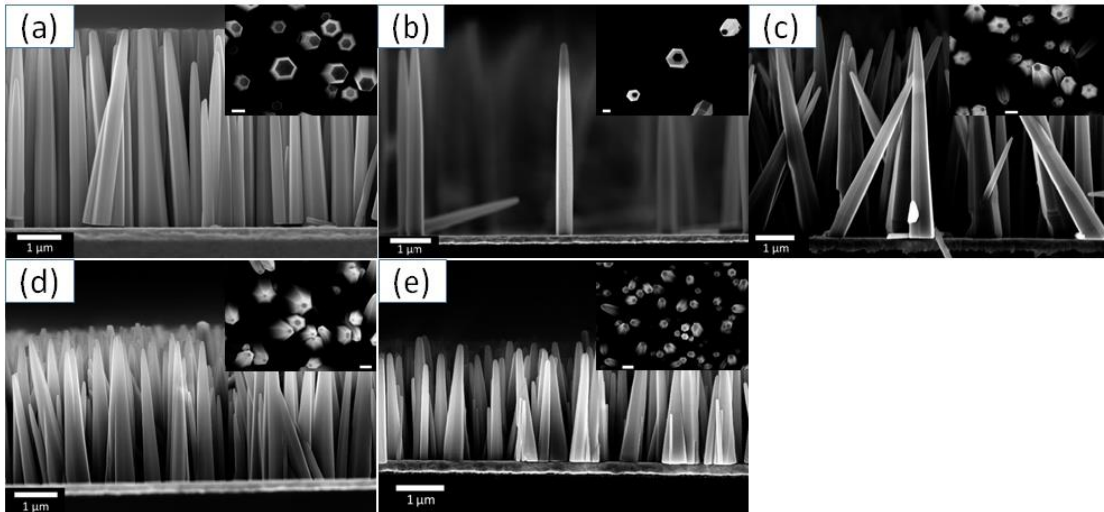


Figure 1-12 : Image MEB des NFs pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium, une température de 85 °C et une croissance de 15 h: (a) 0 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, (d) 30 mM (e) 40 mM. Les images intérieures représentent les NFs vus de dessus, acquises du même, avec une échelle de 500 nm (f).

Les NFs de ZnO obtenus sont perpendiculaires à la surface du substrat pour toutes les concentrations en hydroxyde d'ammonium. Les densités surfaciques sont extraites à partir des images MEB à différents endroits de l'échantillon et sont représentées sur la Figure 1-13.

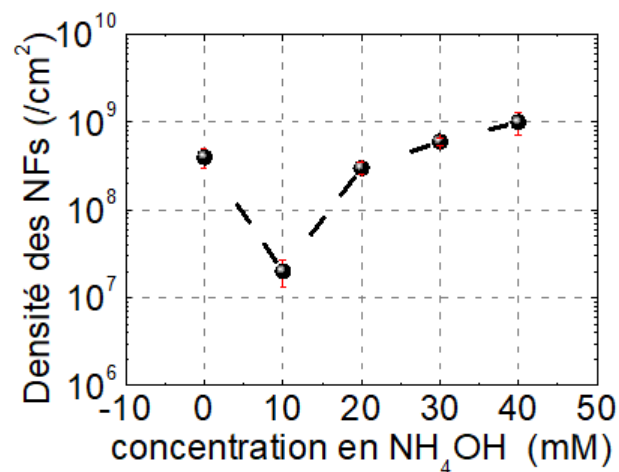


Figure 1-13 : Graphique représentant la variation de la densité des NFs synthétisé à 85 °C pour 15 h.

D'après la Figure 1-13, la densité surfacique des NFs augmente avec la concentration en hydroxyde d'ammonium, elle est de 10^7 ($/\text{cm}^2$) lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium est de 10mM. Lorsque la concentration devient 40 mM, la densité des NFs est de

10^9 (/ cm^2). De plus, les NFs changent de forme en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium. Des *nanopencils* sont observés à haute concentration en hydroxyde d'ammonium. De plus, l'aspect «*nanopencil*» est plus prononcé comparé au cas synthétisé en 6 h. Pour estimer avec précision la variation du rapport d'aspect, ces NFs ont été dispersés sur un substrat de silicium. Pour cela les échantillons intégrant des NFs disposés verticalement au substrat sont introduits dans une solution d'isopropanol. Une brève agitation, dans un bain sonore (5-10 sec) permet une libération et une suspension des NFs dans le solvant. La solution contenant les NFs est ensuite directement transférée sur les substrats en utilisant une pipette. Le rapport d'aspect supérieur correspond au ratio entre le diamètre supérieur et la longueur du NF, alors que le rapport d'aspect inférieur correspond au ratio entre le diamètre inférieur et la longueur du NF. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3: variation du rapport d'aspect en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium (température 85 °C et croissance de 15 h).

Concentration en hydroxyde d'ammonium (mM)	Longueur moyenne (μm)	Rapport d'aspect supérieur	Rapport d'aspect inférieur
0	4,6	22±6	9±1
10	4,7	29±4	10±1
20	4,8	30±4	12±2
30	3,4	19±3	10±2
40	2,2	20±3	10±2

A travers le Tableau 1-3, on peut voir que malgré la variation de la longueur des NFs, le rapport d'aspect inférieur varie peu en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium dans la solution. Toutefois, une variation plus importante du rapport d'aspect supérieur est observée. Le rapport d'aspect atteint une valeur maximale de 30 pour une concentration de 20 mM de l'hydroxyde d'ammonium. Les valeurs des rapports d'aspect obtenus pour la croissance de nos NFs sont comparables à ceux obtenus dans la littérature portant sur les NFs de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale [24]. A travers ces deux études fonction du temps, on constate que le rapport d'aspect pour les NFs synthétisés pendant 15 h, peuvent mener à une surestimation du rapport d'aspect, lorsqu'on considère des images vues en dessous prenant en compte le diamètre supérieur des NFs. Cette surestimation est due à la forme conique des NFs.

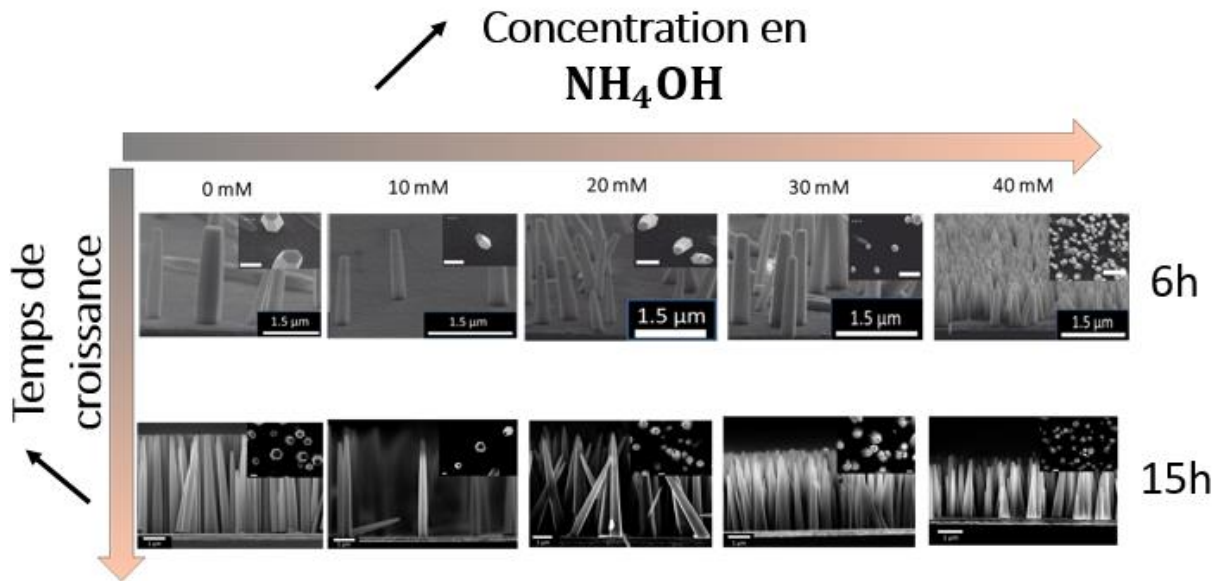


Figure 1-14 : Morphologie des NFs en fonction du temps et de la concentration en hydroxyde d'ammonium (température de croissance 85 °C).

La Figure 1-14 met en évidence le contrôle de la densité et de la morphologie des NFs de ZnO en modifiant deux paramètres principaux : Temps de croissance et concentration de l'hydroxyde d'ammonium.

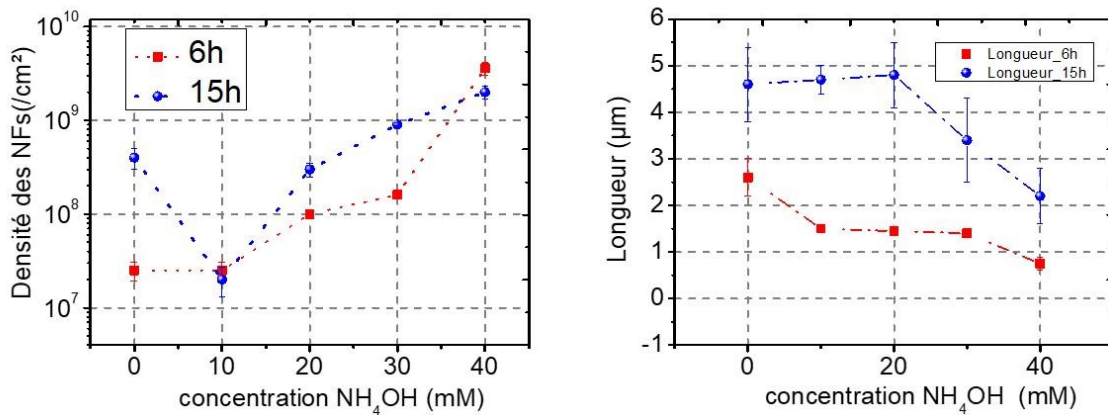


Figure 1-15 : Densité et longueur des NFs pour différents temps de croissance, à différentes concentrations.

Pour une même concentration en hydroxyde d'ammonium, la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect sont plus importants pour un temps de croissance de 15 h. Cependant, ce rapport d'aspect peut être surestimé du fait de la conicité des NFs, qui est plus prononcée à 15 h. La structure anisotropique des NFs est liée à la vitesse de croissance élevée de faces cristalline [001]. Le taux de croissance axiale des NFs est donc plus rapide que la croissance latérale. Aux

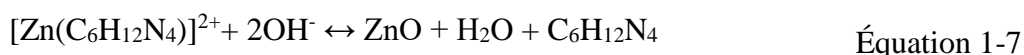
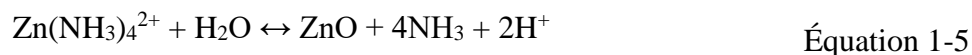
derniers stades de la croissance, où l'apport en nutriments de croissance est limité en raison de la consommation préalable de nucléation et de croissance des NFs, et de la différence des taux de croissance axiale et latérale. Les NFs ont tendance à prendre la forme d'un crayon, à des temps de croissance plus élevés. Le rapport de forme des NFs réalisés en 6 h est comparable au rapport de forme de ceux réalisés en 15 h. Dans une logique de diminution du temps de fabrication du composant complet et sachant que les caractéristiques morphologiques des NFs obtenus avec une croissance de 6 h sont satisfaisantes, nous avons choisi de réduire ce temps de croissance à 6 h.

1.4.2.3 Mécanisme intervenant lors de la croissance

Dans la littérature, malgré de nombreux progrès réalisés dans la maîtrise de la synthèse hydrothermale, les mécanismes intervenant lors de la croissance des NFs de ZnO ne sont pas encore réellement clairs. Dans cette partie, nous allons proposer un mécanisme de croissance intervenant lors de la croissance hydrothermale des NFs de ZnO.

Dans la littérature, diverses méthodes ont été présentées dans le but de contrôler la densité des NFs de ZnO sur couches minces d'or en contrôlant le processus de nucléation de ces couches. *Weintraub et al.* appliquent sur la surface de croissance un champ électrique afin de favoriser une forte nucléation des NFs sur cette surface [52]. Le rôle de champs électrique est de provoquer une forte concentration de précurseurs de ZnO à se localiser dans la surface de l'or, en favorisant ainsi la nucléation hétérogène. Afin de contrôler la densité des NFs ainsi que l'alignement des NFs, différents traitements de la couche d'or est réalisé en utilisant des solutions chimiques [53]. Ces méthodes consiste à introduire les substrats, contenant la couche mince d'or, dans différentes solutions, pour ensuite observer l'effet de ces différents traitements chimiques sur la croissance des NFs. Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, le contrôle de la densité des NFs ne nécessite pas une étape supplémentaire ou intermédiaire d'activation de la surface d'or. Dans notre cas, le contrôle de cette densité est réalisé directement par un contrôle de la concentration d'additifs. Comme vu précédemment, les précurseurs de nitrate de zinc et de HMTA produisent, en s'hydrolysant, des ions zinc, ainsi que de l'hydroxyde d'ammonium et du formaldéhyde, selon les Équation 1-5, Équation 1-6, Équation 1-7. Les ions nitrate de zinc peuvent réagir directement avec les ions HMTA ou NH_3 , pour fournir d'une part des complexes Zn (II) chargés positivement, et d'autre part, des complexes Zn (II) chargés négativement.

Suivant les conditions de pH et de température, le Zn (II) peut exister principalement sous la forme ZnOH_4^{2-} ou $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Les NFs sont alors formés sur des substrats par la condensation de ces complexes Zn (II) (Équation 1-5, Équation 1-6, Équation 1-7)



Toutes ces réactions se produisent à l'équilibre et, par conséquent, peuvent être contrôlées en modifiant les paramètres de la réaction, tels que la concentration du précurseur, le pH et la température.

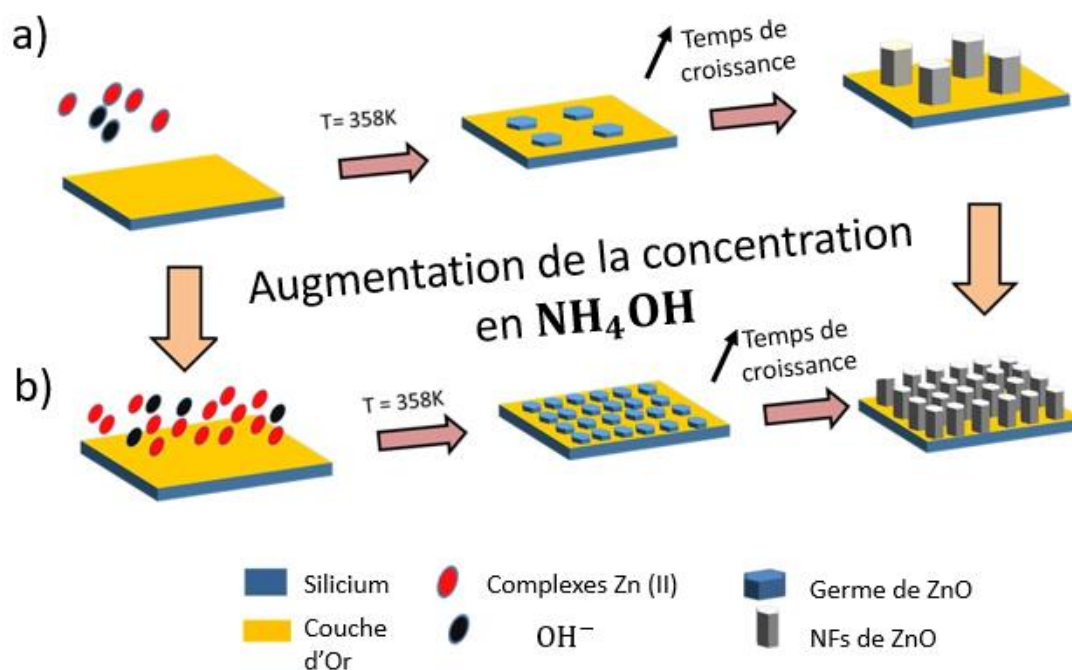


Figure 1-16: Mécanisme intervenant lors de la croissance des NFs de ZnO. a) avec une faible densité. b) ou une forte densité.

Dans l'essentiel de la littérature, des recuits thermiques sont appliqués sur la surface de l'or, afin d'améliorer sa qualité cristalline. Dans notre étude, aucun recuit n'est réalisé. L'essentiel de la littérature existante montre que les nanostructures de ZnO sont formées par l'hydrolyse du nitrate de zinc et du HMTA. Selon la théorie de la croissance des cristaux, une des conditions

requis pour la nucléation d'un NF est la présence continue de la sursaturation dans la solution afin de fournir une force thermodynamique permettant une croissance spontanée des sites de nucléation sur les substrat [34]. Le chauffage de la solution, contenant des complexes de zinc dissous, fournit cette force motrice thermodynamique pour la synthèse du ZnO [34]. Dans le cas présent, avec très peu de NH_4OH (10 mM), le pH de la solution de croissance est mesuré et évalué à environ 6,8. À ce niveau de pH et de température (358 K), il y a très peu d'espèces complexes de Zn(II) chargées positivement dans la solution de croissance [34]. Une concentration aussi faible des précurseurs de ZnO se traduit par une faible densité des sites de nucléation de NFs de ZnO (Figure 1-16a). En augmentant la concentration de NH_4OH de 10 à 40 mM, le pH du système passe de 6,8 à environ 7. Bien que le changement du pH soit très faible, il entraîne une évolution exponentielle des espèces Zn(II). L'augmentation du pH permet donc l'augmentation de Zn(II) dans la solution, qui à son tour diminue fortement la solubilité du Zn. Cela se traduit par une sursaturation suffisamment importante pour conduire à un large taux de nucléation dans la solution et le substrat. Cela provoque une forte localisation des précurseurs de ZnO à la surface de l'or. Ainsi, une augmentation des sites de nucléation sur la surface de l'or est obtenue quand la concentration en NH_4OH dépasse les 20 mM (Figure 1-16b).

Nous avons ensuite réalisé des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) afin d'évaluer la cristallinité des NFs avec la concentration en hydroxyde d'ammonium. Un diffractomètre Bruker D8 à faisceau parallèle et à haute résolution a été utilisé. Les rayons X sont produits par rayonnement $\text{K}\alpha_1$ du cuivre. Le balayage de 2θ est effectué dans la gamme 2θ de 25° à 50° à une vitesse de balayage de $0.01^\circ / \text{s}$. Les spectres DRX enregistrés à partir des échantillons à différents concentrations de NH_4OH sont présentés sur la Figure 1-17. Les pics de diffraction attribués au ZnO sont détectés à $31,7^\circ$ et à $34,4^\circ$. Le pic apparaissant à $38,3^\circ$ est attribué à l'or. Le pic de diffraction à $34,4^\circ$ correspondant à des réflexions des plans (0002) est dominant. Cette observation prouve que les réseaux de NFs de ZnO présentent une orientation préférentielle suivant l'axe c et sont synthétisés verticalement par rapport au substrat. Aucun changement n'est observé au niveau de ce pic de ZnO (0002) lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium augmente. Ceci permet d'affirmer qu'aucune contrainte n'est induite par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium, et qu'aucune distorsion du paramètre de maille des NFs de ZnO n'est engendrée par le changement de densité des NFs. L'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance, n'induit pas d'apparition de nouveaux pics de diffractions. Ceci permet de conclure que les NFs ne présentent pas de nouvelle phase

crystalline lié à l'ajout d'hydroxyde d'ammonium et présente une structure cristalline de type wurtzite.

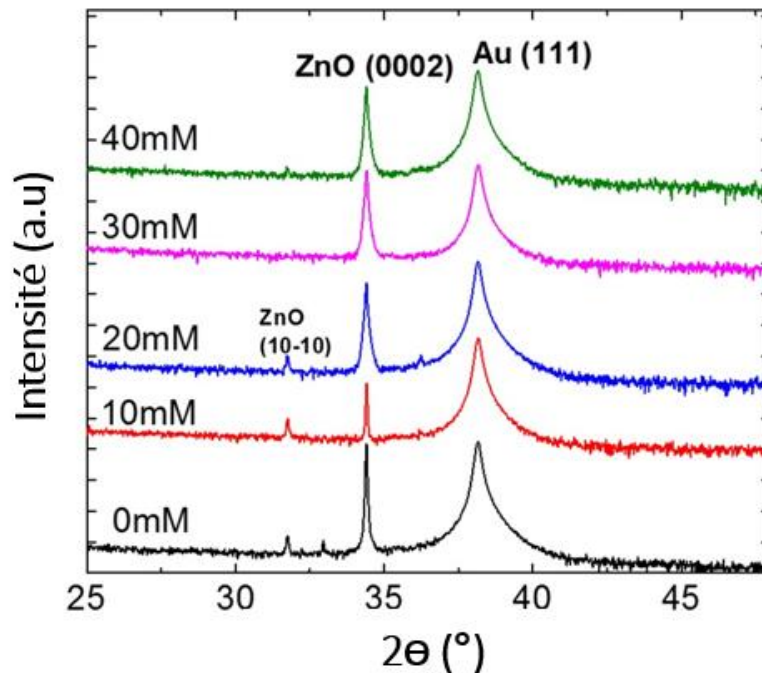


Figure 1-17: Spectres XRD des NFs de ZnO obtenus à différentes concentrations en l'hydroxyde d'ammonium

Afin de vérifier en détail la qualité cristalline et la pureté des NFs de ZnO synthétisés à différentes concentrations de l'hydroxyde d'ammonium, des mesures par micro-Raman ont été réalisées. En effet, la spectroscopie micro-Raman est une méthode de caractérisation précise pour la détection de défauts ponctuels, de dopage et de changement de structure cristalline du matériau. Les mesures ont été effectuées à température ambiante en utilisant l'équipement Renishaw Invia Reflex. Le faisceau laser incident utilisé de longueur d'onde 514,5 nm et de puissance 1 mW est focalisé grâce à une lentille de grossissement 100x de largeur d'environ 1 μm . Cette lentille est également utilisée pour récolter la lumière diffusée, dispersée grâce à un réseau holographique de 2400 lignes / mm. Les spectres enregistrés pour diverses concentrations de NH_4OH sont présentés en Figure 1-18. Deux pics centrés à 98,3 et 437,5 sont dominants. Ces pics sont attribués aux deux modes actifs non-polaires de premier ordre Raman E2 (faible) et E2 (élevé), décrits par les règles de sélection de Raman pour une structure wurtzite. De même que pour les mesures par DRX, les modes Raman de fréquence ZnO restent inchangés quelle que soit la concentration en NH_4OH et aucun mode supplémentaire n'est détecté. Ceci confirme la formation de la structure wurtzite. De plus, les deux pics montrent des

valeurs de FWHM (largeur à mi-hauteur) de 3 et 7 cm^{-1} , respectivement. De si faibles valeurs de FWHM, obtenues quelle que soit la concentration de NH_4OH , suggèrent une synthèse de NFs monocristallins de haute qualité. Notons enfin que le pic apparaissant à 331,6 ° est la diffusion du deuxième ordre des frontières de phase de ZnO.

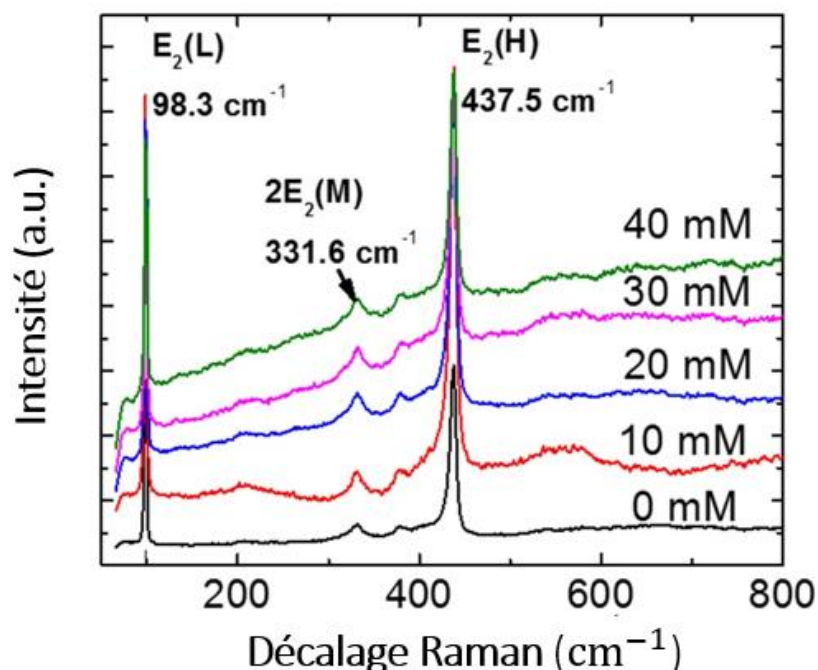


Figure 1-18: Spectre Raman obtenu sur des NFs synthétisés à différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium.

1.4.3 Effet de la température et de l'hydroxyde d'ammonium

La température est un facteur important dans la décomposition du HMTA mais aussi dans la décomposition de l'hydroxyde d'ammonium. Comme vu précédemment, lorsqu'on augmente la concentration en hydroxyde d'ammonium, la densité des NFs augmente. Afin de contrôler la densité des NFs à basse température de croissance, tout en maintenant leur morphologie hexagonale, on a étudié simultanément l'effet de la température et la concentration en hydroxyde d'ammonium, pour une durée de croissance de 6 h. Les caractéristiques morphologiques des NFs obtenus sont représentées sur la Figure 1-19. A une température fixe, la morphologie en *nanopencil* est plus prononcée lorsqu'on augmente la concentration en hydroxyde d'ammonium dans la solution et, en outre, le diamètre des NFs diminue.

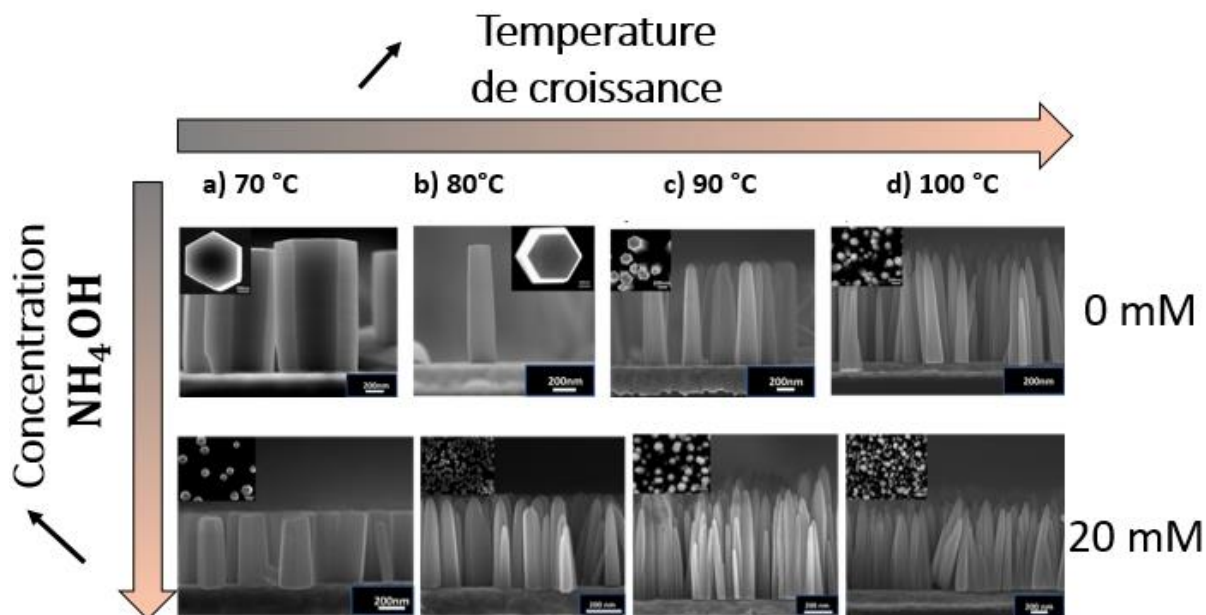


Figure 1-19: Images MEB des NFs de ZnO en fonction de la température et de la concentration en hydroxyde d'ammonium (croissance de 6 h).

La densité des NFs est représentée en fonction de la température de croissance sur la Figure 1-20. On constate que, pour une température donnée, la densité des NFs est plus importante lorsqu'on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium.

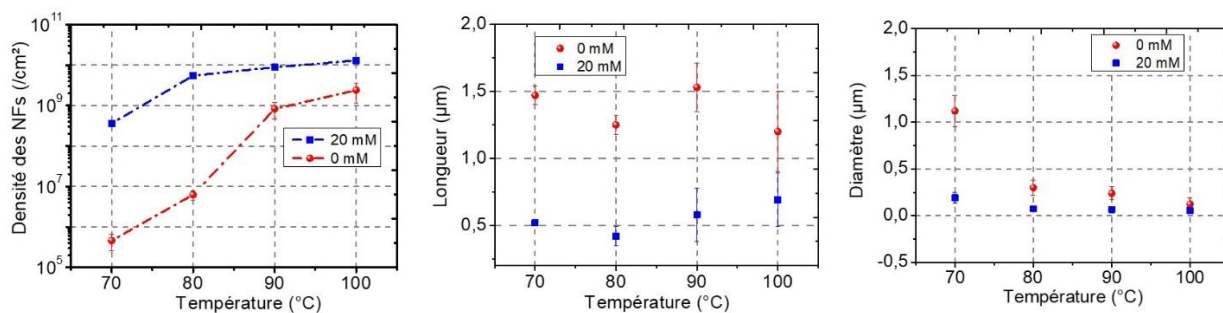


Figure 1-20: Variation de la densité surfacique des NFs de ZnO en fonction de la température à deux concentrations différentes en hydroxyde d'ammonium (croissance de 6 h).

Les masses apparentes de ZnO produites sur le substrat, évaluées à partir de la longueur, du diamètre et de la densité des NFs, sont listées dans le Tableau 1-4. Pour des températures inférieures à 90 °C, la masse produite de ZnO est supérieure avec 20 mM de l'hydroxyde d'ammonium que sans, et ceci tout en conservant la forme hexagonale des NFs. Même si les valeurs à 90 °C sont très différentes pour les deux concentrations en hydroxyde d'ammonium, nous avons néanmoins montré par deux études (Température et température hydroxyde

d'ammonium simultanément), qu'une température comprise entre 80 °C et 90 °C apparait comme une température idéale qui nous permettra de synthétiser des NFs avec un meilleur alignement, avec un diamètre uniforme suivant la longueur et un facteur de forme élevé (meilleure croissance hétérogène). Par conséquent, nous avons fixé la température de croissance autour de 85 °C pour toutes les études suivantes, qui portent sur la densité de porteurs de charge libres, et sur les performances des nano-générateurs intégrant des NFs de différentes densités surfaciques.

Tableau 1-4: Variation de la masse de ZnO produit sur le substrat en fonction de la température.

Temperature (°C)	Masse produite (mg) pour 0mM	Masse produite (mg) pour 20 mM
70	0,015	0,12
80	0,012	0,2
90	1,3	0,38
100	0,76	0,47

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le processus de croissance hydrothermale, en vue d'un contrôle précis de la densité et la morphologie des NFs de ZnO. La température et le temps de croissance se révèlent être des paramètres importants qui conditionnent la morphologie des NFs et la densité surfaciques des NFs. Avec l'augmentation du temps et de la température, la forme hexagonale des NFs se transforme en morphologie semblable à celle d'un crayon (*nanopencil*). Cela peut être dû à une déplétion des précurseurs de croissance avec l'augmentation du temps et de la température. En outre, à partir des observations expérimentales, nous avons constaté que la concentration en hydroxyde d'ammonium joue un rôle crucial sur la densité des NFs. En contrôlant cette concentration en hydroxyde d'ammonium, nous avons démontré que la densité des NFs varie de deux ordres de grandeur. Ces résultats de synthèse nous ont suggéré un mécanisme de croissance régissant la synthèse des NFs de ZnO. Il est très probable que la quantité de l'hydroxyde d'ammonium a un effet direct sur la concentration des complexes de Zn(II) qui affecte largement la solubilité de Zn dans la solution. Par conséquent, la sursaturation de la solution de croissance peut être contrôlée, et donc le nombre de sites de nucléation sur le substrat. Cette étude est utile pour contrôler la morphologie et la densité des NFs de ZnO obtenus par croissance hydrothermale sur des substrats sans sous-couche de ZnO. Un tel travail ouvrira la voie à l'utilisation efficace des NFs dans le développement de dispositifs électroniques et électromécaniques flexibles, tels que les PENGs.

Références bibliographiques:

- [1] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2014 Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* **24** 971–7
- [2] Chu S, Wang G, Zhou W, Lin Y, Chernyak L, Zhao J, Kong J, Li L, Ren J and Liu J 2011 Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires *Nat. Nanotechnol.* **6** 506
- [3] Hu Y, Lin L, Zhang Y and Wang Z L 2012 Replacing a battery by a nanogenerator with 20 v output *Adv. Mater.* **24** 110–4
- [4] Yang Y, Guo W, Pradel K C, Zhu G, Zhou Y, Zhang Y, Hu Y, Lin L and Wang Z L 2012 Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy *Nano Lett.* **12** 2833–8
- [5] Sudhagar P, Kumar R S, Jung J H, Cho W, Sathyamoorthy R, Won J and Kang Y S 2011 Facile synthesis of highly branched jacks-like ZnO nanorods and their applications in dye-sensitized solar cells *Mater. Res. Bull.* **46** 1473–9

- [6] Nitta N, Wu F, Lee J T and Yushin G 2015 Li-ion battery materials: Present and future *Mater. Today* **18** 252–64
- [7] Wang Z L 2004 Zinc oxide nanostructures : growth , properties and applications *J. Phys. Condens. matter* **16** R28
- [8] Greene L E, Yuhas B D, Law M, Zitoun D and Yang P 2006 Solution-grown zinc oxide nanowires *Inorg. Chem.* **45** 7535–7543
- [9] Wang X, Zhou J, Song J, Liu J, Xu N and Wang Z L 2006 Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire *Nano Lett.* **6** 2768–72
- [10] Zhao M H, Wang Z L and Mao S X 2004 Piezoelectric characterization individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope *Nano Lett.* **4** 587–90
- [11] Léonard F and Talin A A 2011 Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials *Nat. Nanotechnol.* **6** 773
- [12] Wang Z L, Wang X, Song J, Liu J and Gao Y 2008 Piezoelectric nanogenerators for self-powered nanodevices *IEEE Pervasive Comput.* **7** 49–55
- [13] Pan C, Dong L, Zhu G, Niu S, Yu R, Yang Q, Liu Y and Wang Z L 2013 High-resolution electroluminescent imaging of pressure distribution using a piezoelectric nanowire LED array *Nat. Photonics* **7** 752
- [14] Schmidt-Mende L and MacManus-Driscoll J L 2007 ZnO - nanostructures, defects, and devices *Mater. Today* **10** 40–8
- [15] Susner M A, Carnevale S D, Kent T F, Gerber L M, Phillips P J, Sumption M D and Myers R C 2014 Catalyst-free ZnO nanowires on silicon by pulsed laser deposition with tunable density and aspect ratio *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **62** 95–103
- [16] Dahiya A S, Opoku C, Alquier D, Poulin-vittrant G, Cayrel F and Graton O 2014 Controlled growth of 1D and 2D ZnO nanostructures on 4H-SiC using Au catalyst *Nanoscale Res Lett* **9** 379
- [17] Zheng N, Huang Y, Sun W, Du X, Liu H Y, Moody S, Gao J and Mai Y W 2016 In-situ pull-off of ZnO nanowire from carbon fiber and improvement of interlaminar toughness of hierarchical ZnO nanowire/carbon fiber hybrid composite laminates *Carbon N. Y.* **110** 69–78
- [18] Baruah S and Dutta J 2009 Hydrothermal growth of ZnO nanostructures *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** 13001
- [19] Xu S and Wang Z L 2011 One-dimensional ZnO nanostructures : solution growth and functional properties *Nano Res.* **4** 1013–98
- [20] Cao H. L., Qian X. F., Gong Q., Du W. M., Ma X. D. and K Z Z 2006 Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature

Nanotechnology **17** 3632

- [21] Wen B, Huang Y and Boland J J 2008 Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process *J. Phys. Chem. C* **112** 106–11
- [22] Pauportè T 2014 *Preparation of ZnO Nanorods and Nanowires by Wet Chemistry*
- [23] Baxter J B, Walker A M, Van Ommering K and Aydil E S 2006 Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells *Nanotechnology* **17** S304
- [24] Xu S, Adiga N, Ba S, Dasgupta T, Wu J and Wang Z L 2009 Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments *ACS Nano* **3** 1803–12
- [25] Xu S, Lao C, Weintraub B and Lin Z 2008 Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays *J. Mater. Res.* **23** 20
- [26] Xu S, Wei Y, Kirkham M, Liu J, Mai W, Davidovic D, Snyder R L and Wang Z L 2008 Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14958–9
- [27] Vergés M A, Mifsud A and Serna C J 1990 Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 959–63
- [28] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S-E and Hagfeldt A 2001 Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO *J. Phys. Chem. B* **105** 3350–2
- [29] Richardson J J and Lange F F 2009 Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 1. thermodynamic analysis *Cryst. Growth Des.* **9** 2570–5
- [30] Ma T, Guo M, Zhang M, Zhang Y and Wang X 2007 Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays. *Nanotechnology* **18** 35605
- [31] Vayssieres B L 2003 Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions *Adv. Mater.* **15** 464–6
- [32] Govender K, Boyle D S, Kenway P B and O'Brien P 2004 Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution *J. Mater. Chem.* **14** 2575–91
- [33] Boyle D S, Govender K and Brien P O 2002 Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth *Chem. Commun.* 80–1
- [34] Richardson J J and Lange F F 2009 Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 2. A novel continuous circulation reactor *Cryst. Growth Des.* **9** 2576–81
- [35] Wang X, Summers C J and Wang Z L 2004 Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays *Nano Lett.* **4** 423–

- [36] Consonni V, Sarigiannidou E, Appert E, Bocheux A and Guillemin S 2014 Selective area growth of well-ordered ZnO nanowire arrays with controllable polarity *ACS Nano* **8** 4761–70
- [37] Wei Y, Wu W, Rui Wu, Yuan D, Das S and Wang Z L 2010 Wafer-scale high-throughput ordered growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays *Nano Lett.* **10** 3414–9
- [38] Parize R, Parize R, Zno D De and Parize R 2018 *Architectures radiales à base de réseaux de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques*
- [39] Opoku C, Singh A, Oshman C, Cayrel F, Poulin-vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures *Phys. Procedia* **70** 858–62
- [40] 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
- [41] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures *Phys. Procedia* **70** 858–62
- [42] 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
- [43] Hu Z, Oskam G and Searson P C 2003 Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles *J. Colloid Interface Sci.* **263** 454–60
- [44] Pacholski C, Kornowski A and Weller H 2002 Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41** 1188–91
- [45] Richardson J J and Lange F F 2009 Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 2. A novel continuous circulation reactor *Cryst. Growth Des.* **9** 2570–5
- [46] Yang Z, Wang M, Shukla S, Zhu Y, Deng J, Ge H, Wang X and Xiong Q 2015 Developing seedless growth of ZnO micro/nanowire arrays towards ZnO/FeS₂/CuI P-I-N photodiode application *Sci. Rep.* **5** 11377
- [47] Xu S and Wang Z L 2011 One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties *Nano Res.* **4** 1013–98
- [48] Tian J-H, Hu J, Li S-S, Zhang F, Liu J, Shi J, Li X, Tian Z-Q and Chen Y 2011 Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires. *Nanotechnology* **22** 245601
- [49] Zhang H, Yang D, Li D, Ma X, Li S and Que D 2005 Controllable growth of ZnO

- microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process *Cryst. Growth Des.* **5** 547–50
- [50] Cao B, Cai W, Duan G, Li Y, Zhao Q and Yu D 2005 A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties *Nanotechnology* **16** 2567
- [51] Dahiya A S 2016 *Nanostructures en ZnO pour l'électronique et la récupération d'énergie* (Université François – Rabelais de Tours)
- [52] Weintraub B, Deng Y and Wang Z L 2007 Position-controlled seedless growth of ZnO nanorod arrays on a polymer substrate via wet chemical synthesis *J. Phys. Chem. C* **111** 10162–5
- [53] Murillo G, Lozano H, Cases-utrera J, Lee M and Esteve J 2017 Improving morphological quality and uniformity of hydrothermally grown ZnO nanowires by surface activation of catalyst layer *Nanoscale Res. Lett.* **12** 51