



**HAL**  
open science

# Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques

Camille Justeau

## ► To cite this version:

Camille Justeau. Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques. Matériaux. Université de Tours, 2020. Français. NNT: . tel-03223998

**HAL Id: tel-03223998**

**<https://hal.science/tel-03223998v1>**

Submitted on 11 May 2021

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

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

# UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE : EMSTU

ÉQUIPE de RECHERCHE : GREMAN

**THÈSE** présentée par :

**Camille JUSTEAU**

Soutenue le : 6 Mars 2020

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Tours**

Discipline/ Spécialité : Electronique

**Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques**

**THÈSE dirigée par :**

**M. ALQUIER Daniel**

Professeur, Université de Tours

**RAPPORTEURS :**

**Mme LEPRINCE-WANG Yamin**

Professeure, Université Gustave Eiffel

**M. CONSONNI Vincent**

Chargé de Recherche HDR, LMGP-CNRS, Grenoble

**JURY :**

**M. NIKRAVECH Mehrdad**

Professeur, Université Paris 13

**Mme LEPRINCE-WANG Yamin**

Professeure, Université Gustave Eiffel

**M. CONSONNI Vincent**

Chargé de Recherche HDR, LMGP-CNRS, Grenoble

**M. ALQUIER Daniel**

Professeur, Université de Tours

**M. NADAUD Kevin**

Maître de Conférence, Université de Tours

**Mme POULIN-VITTRANT Guylaine**

Chargée de Recherche HDR, GREMAN-CNRS, Tours

**« On n'atteint pas toujours son objectif. Ce n'est pas une raison pour renoncer »**

Mike Horn

## Remerciements

Un projet de thèse est un travail qui demande de l'investissement et de la persévérance tout au long de sa durée. Je tiens donc à adresser mes remerciements à mes encadrants Pr Daniel ALQUIER, Dr Guylaine POULIN-VITTRANT et Dr Kevin NADAUD pour leur disponibilité, leur soutien, leurs conseils, leur aide et les échanges que nous avons eu tout au long de ce projet. Merci au reste de l'équipe ZnO pour leurs conseils et les formations dispensées à mon arrivée. J'adresse mes remerciements à l'ensemble des Ingénieurs qui m'ont formée, conseillée et permise d'être autonome sur des équipements industriels, en particulier merci au Dr Damien VALENTE, que j'ai eu l'occasion de plus solliciter et qui s'est toujours rendu disponible. Merci aussi aux Dr Cécile AUTRET, Dr Emre ERDEM, Pr Salvatore MIRABELLA et son équipe avec qui j'ai pu découvrir et approfondir des techniques de caractérisations, qui m'ont permises de mener des études et d'en tirer des interprétations approfondies sur mon sujet de thèse. Merci aussi à l'ensemble des personnes du laboratoire qui m'ont accompagnée et avec qui j'ai pu échanger au cours de ce projet.

Un immense merci au Dr Taoufik SLIMANI-TLEMCANI, dont j'ai appris énormément, tant sur les démarches de réflexion scientifique que sur les méthodes de caractérisation. L'application que tu portes à ton travail de recherche ainsi que l'éternel optimisme et la curiosité dont tu fais preuve, sont pour moi les valeurs éthiques et morales d'un vrai chercheur. Merci aussi pour toutes ces séances de sport, de rire et d'apprentissage de la langue marocaine. Chokran khoya ! Un immense merci à toute la bande de doctorants et d'ingénieurs qui sont devenus des copains au fur et à mesure des galères, des soirées, des jeux de société, des sorties sport, des repas etc... particulièrement Jaweb BEN MESSAOUD mon binôme de galère arrivé à la même période que moi et sans qui je ne serai jamais allée au bout. J'admire ta ténacité, ta persévérance, ton sérieux dans ton projet et la manière dont tu travailles à comprendre les technologies et théories qui t'entourent : Merci Chacal !

Enfin, je souhaite remercier ma famille de leur soutien qui dure depuis toujours. Depuis toujours ils me laissent leur raconter mon travail et prennent la peine de la lire sans même être scientifiques pour certains. Merci pour l'intérêt que vous portez à mon travail, de votre patience, de votre amour et de vos sourires pendant cette période. Merci de me soutenir autant sur le plan professionnel que personnel.

## Résumé

Ces dernières années, les progrès technologiques qui ont conduit à la miniaturisation des systèmes, notamment dans le domaine de la microélectronique, ont profondément changé notre rapport à l'énergie. Bien que les systèmes électroniques embarqués soient aujourd'hui peu consommateurs d'énergie, l'augmentation de leur densité sur une même puce mène malgré tout à des besoins énergétiques globaux considérables. La question de l'alimentation de ces systèmes électroniques a amplifié les travaux de recherche sur les micro-sources d'énergie, capables de récupérer de l'énergie disponible dans l'environnement immédiat du système. En particulier, la récupération d'énergie mécanique par les matériaux piézoélectriques apparaît comme une solution séduisante du fait des possibilités de miniaturisation de ces générateurs piézoélectriques.

Cette thèse s'intéresse au développement de dispositifs électromécaniques de conversion de l'énergie à base de nanofils piézoélectriques de ZnO, synthétisés par voie chimique, et plus précisément, par synthèse hydrothermale. Il est question, ici, d'optimiser à la fois les nanofils ZnO pour l'application visée et la structure multicouches des nanogénérateurs, en s'appuyant sur des caractérisations structurales, électriques et fonctionnelles.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de travailler spécifiquement sur les paramètres de la synthèse, particulièrement sur les conditions de dépôt de la couche d'ensemencement, qui ont permis d'obtenir des réseaux de nanofils extrêmement alignés et de taille homogène. Par ailleurs, le travail sur les concentrations en précurseurs et sur le pH du milieu réactionnel a permis de faire le lien entre vitesse de croissance et taux de défauts des nanofils de ZnO. A pH élevé (11,5), de grandes vitesses de croissance sont constatées, jusqu'à 30-50 nm/min, au détriment du taux de défauts, bien supérieur à celui des nanofils synthétisés à pH neutre (proche de 7,5), qui donne des vitesses de seulement 2-3 nm/min.

Ces études ont permis de relier les paramètres de synthèse aux propriétés des nanofils de ZnO, mais aussi aux performances des nanogénérateurs finaux. Cela a également permis de consolider le procédé de fabrication des nanogénérateurs flexibles, sur substrat de polydiméthylsiloxane, et d'obtenir des performances reproductibles. Ainsi, sous une force de compression de 3N (à la fréquence de 5Hz), ils fournissent une tension supérieure à 7 V en circuit-ouvert et une puissance crête de plus de 0,5  $\mu$ W. En vue de diminuer le nombre d'étapes du procédé et de réduire l'utilisation de ressources métalliques limitées, des efforts ont aussi été menés sur le choix de la structure et des matériaux employés. Ainsi, la double couche  $\text{or/ZnO}$ , remplissant les rôles d'électrode et de couche de nucléation (nécessaire à la croissance des nanofils de ZnO), peut être remplacée par une seule et unique couche d'un matériau oxyde conducteur. Des nanogénérateurs, intégrant une couche d'oxyde indium-étain (ITO), ont ainsi été fabriqués et testés, affichant des performances prometteuses (5 V, 220 nW). Les résultats obtenus sur ces différents types de nanogénérateurs ont permis de les intégrer dans une chaîne fonctionnelle de récupération et de conversion de l'énergie mécanique, pour charger un supercondensateur. Ces travaux fournissent une preuve de concept des nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO, en tant que micro-sources d'énergie autonomes (AMES). Ces avancées sur la vitesse de croissance des nanofils de ZnO, sur la simplification du procédé de fabrication des nanogénérateurs et sur leurs performances, permettent d'envisager une potentielle industrialisation de ces nanogénérateurs.

**Mots clés :** Nanofils de ZnO, Croissance hydrothermale, Nanogénérateurs piézoélectriques, Récupération d'énergie mécanique

## Abstract

In the past years, the technological progresses that led to the miniaturization of systems, especially in the field of microelectronic, have deeply changed our energetic approach. Embedded electronic systems are nowadays compatible with low energy consumption even though increasing their density on the same chip still leads to considerable overall energy needs. The question of power supply for such electronic systems has raised research work on micro-energy sources, capable of recovering energy available in the immediate environment of the system. In particular, the recovery of mechanical energy by piezoelectric materials appears to be an attractive solution, due to the miniaturization possibilities of these piezoelectric generators.

This thesis focuses on the development of electromechanical energy conversion devices based on piezoelectric ZnO nanowires, chemically synthesized, and more precisely, by hydrothermal synthesis. Based on structural, electrical and functional characterization, the aim here is to optimize both the ZnO nanowires for the targeted applications, and the multi-layer structures of the nanogenerators.

First, it was necessary to work specifically on the synthesis parameters, particularly on the deposition conditions of the seed layers, in order to obtain extremely aligned and homogeneous nanowire arrays. In addition, works on the precursor concentrations and on the pH of the reaction medium has made it possible to link the growth rate to the defect rate of ZnO nanowires. At a high pH (11.5), high growth rates are observed, up to 30-50 nm/min, but it led to higher defect rate compared to nanowires synthesized with a neutral pH (close to 7.5), which gives rates of only 2-3 nm/min.

In these studies we linked the synthesis parameters to the properties of ZnO nanowires, and also to the performance of the final nanogenerators. This has also made it possible to consolidate the manufacturing process of flexible nanogenerators on polydimethylsiloxane substrates and to obtain reproducible performances. Under a compression force of 3N (at the frequency of 5Hz), they provide a voltage greater than 7 V in open circuit, and a peak power of over 500 nW. In order to reduce the number of process steps as well as to limit the use of valuable metallic resources, efforts were also made on selecting the structure and materials. Thus, the gold/ZnO double layer, fulfilling the roles of electrode and nucleation layer (needed for the growth of ZnO nanowires), can be replaced by a single layer of a conductive oxide material. Nanogenerators, incorporating an indium-tin oxide (ITO) layer, have been manufactured and tested, showing promising performance (5 V, 220 nW). The results obtained on these different types of nanogenerators have made it possible to integrate them into a functional chain to recover and convert mechanical energy, in order to charge a supercapacitor. This work provides a proof of concept of piezoelectric nanogenerators based on ZnO nanowires as autonomous micro-energy sources (AMES). These advances on the growth rate of ZnO nanowires, the simplification of the nanogenerator manufacturing process while maintaining reproducible performances, are promising to consider a potential industrialization of these nanogenerators.

**Key words:** ZnO nanowires, Hydrothermal growth, Piezoelectric nanogenerators, Mechanical energy harvesting

## Table des Matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>1</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>2</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>3</b>
<b>Table des Matières .....</b>	<b>4</b>
<b>Liste des Symboles.....</b>	<b>9</b>
<b>Liste des Acronymes.....</b>	<b>10</b>
<b>Liste des composés chimiques .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre 1. Etat de l’art de la récupération d’énergie .....</b>	<b>14</b>
L’Internet des Objets .....	14
1.1 Les enjeux de la récupération d’énergie .....	15
1.1.1 Le projet « Energy for Smart Objects » EnSO.....	15
1.1.1.1 Contexte du projet.....	15
1.1.1.2 Echelle d’énergie .....	17
1.1.1.3 Objectifs et axes de travail du projet.....	18
1.1.1.4 Applications visées et utilisateurs finaux.....	19
1.1.1.5 Objectifs de thèse et intérêts industriels.....	20
1.1.2 La récupération d’énergie mécanique .....	20
1.1.2.1 Disponibilité des sources d’énergie et phénomènes associés .....	21
1.1.2.2 Les technologies de récupération et de conversion des sources d’énergie ...	21
1.1.2.3 Intérêt de l’énergie mécanique par rapport aux autres sources.....	23
1.1.3 La piézoélectricité .....	24
1.1.3.1 Principe .....	24
1.1.3.2 Les matériaux piézoélectriques.....	28
1.1.3.3 Structures « classiques » de générateurs piézo-macroscopiques .....	30
1.1.3.4 La piézoélectricité parmi d’autres phénomènes.....	31
1.2 Structures de nanogénérateurs et techniques de fabrication .....	32
1.2.1 Les architectures possibles de nanogénérateurs piézoélectriques .....	32
1.2.1.1 NG et enjeux associés aux NFs.....	32
1.2.1.2 Structure et principe de fonctionnement des NGs piézoélectriques intégrant des NFs verticaux .....	33

## TABLE DES MATIERES

---

1.2.1.3	Structure, principe de fonctionnement et méthodes de fabrication des NGs intégrant des NFs latéraux.....	34
1.2.2	Techniques de fabrication des Nanofils .....	36
1.2.2.1	Approche descendante dite « top-down ».....	37
1.2.2.2	Approche ascendante dite « bottom-up».....	39
1.3	Le ZnO, un matériau prometteur ? .....	41
1.3.1	Structure et propriétés du ZnO .....	41
1.3.2	Les défis liés au ZnO.....	43
1.3.2.1	Défauts présents dans le ZnO .....	43
1.3.2.2	Gestion du type de dopage du ZnO.....	46
1.4	Historique des choix technologiques du GREMAN.....	47
1.4.1	Modélisation.....	47
1.4.2	Synthèse et propriétés des NFs de ZnO .....	48
1.4.2.1	Synthèse de NFs de ZnO.....	49
1.4.2.2	Etude des propriétés des NFs.....	50
1.4.3	Evolution et choix de structure des NGs fabriqués au GREMAN.....	50
1.4.3.1	Matrice polymérique .....	50
1.4.3.2	Substrats.....	51
1.4.3.3	Historique des performances des NGs .....	52
1.5	Une variété d'applications .....	53
1.5.1	Capteurs de pression.....	53
1.5.2	Capteurs de gaz .....	53
1.5.3	Optoélectronique .....	55
	Conclusion.....	56
	<b>Chapitre 2. Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO.....</b>	<b>58</b>
	Introduction .....	58
2.1	La croissance hydrothermale des nanofils de ZnO.....	59
2.1.1	Procédure expérimentale .....	59
2.1.1.1	Nettoyage des substrats.....	59
2.1.1.2	Dépôt des couches d'ensemencement.....	59
2.1.1.3	Croissance des nanofils de ZnO.....	60
2.1.2	Mécanismes de synthèse et rôles des précurseurs .....	61
2.1.3	Réacteur de croissance .....	61
2.2	Techniques de caractérisations structurales et morphologiques.....	64



## TABLE DES MATIERES

---

2.2.1	Principe de la Diffraction des Rayons X.....	64
2.2.2	Principe de la Microscopie Electronique à Balayage.....	65
2.2.3	Extraction de données via Image J.....	66
2.2.4	Principe de la Microscopie de Force Atomique.....	66
2.2.5	Principe de la Spectroscopie de Photoluminescence continue.....	67
2.3	Impact de la couche d'ensemencement sur la formation des NFs de ZnO.....	68
2.3.1	Modulation de la puissance de dépôt RF.....	69
2.3.1.1	Caractérisations morphologiques des sous-couches et des NFs de ZnO.....	69
2.3.1.2	Caractérisations structurales des sous-couches et des NFs de ZnO.....	70
2.3.2	Influence du temps de dépôt et du recuit.....	72
2.3.2.1	Caractérisations DRX des sous couches et des NFs de ZnO.....	72
2.3.2.2	Caractérisation MEB des sous-couches et des NFs de ZnO.....	74
2.3.2.3	Répartition de la population des NFs de ZnO.....	76
2.3.2.4	Caractérisations AFM des sous-couches de ZnO.....	78
2.4	Gestion des paramètres de synthèse.....	79
2.4.1	Température de croissance.....	80
2.4.2	Influence du pH et qualité structurale des NFs de ZnO.....	82
2.4.2.1	Comparaison de deux synthèses hydrothermales.....	83
2.4.2.2	Vitesse de croissance et morphologie des NFs de ZnO.....	84
2.4.2.3	Evaluation de la qualité des NFs de ZnO par PL.....	86
	Conclusion.....	88
<b>Chapitre 3. Défauts et dopage natif des nanofils de ZnO.....</b>		<b>90</b>
	Introduction.....	90
3.1	Répartition des défauts structuraux dans les NFs de ZnO.....	91
3.1.1	Préparation des échantillons issus des nucléations homogène et hétérogène.....	92
3.1.2	Techniques de caractérisation.....	92
3.1.2.1	Techniques de caractérisation classiques.....	92
3.1.2.2	Principe de Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique...	93
3.1.3	Influence d'une étape de recuit sur le comportement des défauts dans des NFs de ZnO issus de la nucléation homogène.....	95
3.1.3.1	Analyses morphologiques et visuelles.....	95
3.1.3.2	Analyses RPE.....	96
3.1.3.3	Analyses DRX.....	100
3.1.3.4	Analyses PL.....	101

## TABLE DES MATIERES

---

3.1.4	Comparaison avec le système NFs sur substrats Si/Ti/Au.....	103
3.1.4.1	Analyses morphologiques et visuelles .....	104
3.1.4.2	Analyse PL.....	105
3.2	Répartition et comportement du dopage dans les NFs de ZnO .....	108
3.2.1	Préparation des échantillons et Transistors à effet de champ.....	108
3.2.2	Techniques de caractérisation .....	110
3.2.2.1	Principe de mesure électriques par AFM.....	110
3.2.2.2	Théorie des transistors à effet de champ à grille inférieure .....	111
3.2.2.3	Mesure électriques par station sous pointes et paramètres importants .....	112
3.2.3	Résultats de mesures électriques .....	113
3.2.3.1	Mesures électriques par station sous pointes .....	113
3.2.3.2	Evaluation et cartographie du dopage d'un NF de ZnO .....	114
	Conclusion.....	119
<b>Chapitre 4. Design de Nanogénérateurs Piézoélectriques .....</b>		<b>121</b>
	Introduction .....	121
4.1	Des nanogénérateurs rigides aux nanogénérateurs flexibles .....	122
4.1.1	Fabrication des nanogénérateurs rigides .....	122
4.1.1.1	Matrice polymérique .....	122
4.1.1.2	Electrode supérieure.....	123
4.1.1.3	Raccordement externe.....	124
4.1.1.4	Encapsulation par PDMS .....	124
4.1.2	Les nanogénérateurs flexibles .....	124
4.1.2.1	Procédé de fabrication.....	125
4.1.2.2	Choix du PDMS .....	125
4.1.2.3	Potentiel de contribution du PDMS aux performances piézoélectriques.....	126
4.2	Caractérisation des matériaux.....	127
4.2.1	Techniques classiques .....	127
4.2.2	Principe de mesure de résistivité par Effet Hall.....	127
4.3	Caractérisation des performances des NGs .....	128
4.3.1	Mesure d'impédance .....	128
4.3.2	Test de force - Mesure de puissance .....	129
4.3.2.1	Présentation du banc de test.....	129
4.3.2.2	Mesure en mode contact .....	132
4.3.2.3	Mesure en mode impact.....	132

## TABLE DES MATIERES

---

4.3.2.4	Traitement des données.....	133
4.4	Impact de l'optimisation des matériaux sur les performances des NGs.....	133
4.4.1	Epaisseur et recuit des couches d'ensemencement de ZnO .....	133
4.4.2	pH et taux de défauts des NFs de ZnO .....	135
4.5	Optimisation de la structure des NGs .....	136
4.5.1	Optimisation du support flexible.....	136
4.5.2	Le double rôle de l'AZO et son insertion dans les NGs.....	137
4.5.2.1	Intérêt de l'intégration de l'AZO dans les NGs .....	138
4.5.2.2	Caractérisations cristallines et morphologiques liées à l'insertion des films d'Au, ZnO et AZO dans les NGs .....	139
4.5.2.3	Performances électriques des NGs intégrant les films d'Au, ZnO et AZO .....	142
4.5.3	Adaptabilité des électrodes au substrat flexible .....	145
4.5.3.1	Performances des NGs flexibles à base de ZnO et d'ITO .....	145
4.5.4	Tableau récapitulatif des performances des NGs rigides et flexibles .....	146
4.6	Raccordement du NG à des charges électriques externes .....	147
4.6.1	Problématiques liées à l'adaptabilité des NGs à des charges externes .....	147
4.6.2	Partenariat avec Fraunhofer IIS.....	148
4.6.3	Partenariat avec Nawa Technologies .....	152
4.6.3.1	Technologie de supercondensateurs .....	152
4.6.3.2	Tests de charge avec un buzzer PZT.....	154
4.6.3.3	Tests de charge avec un NG.....	155
	Conclusion.....	157
	<b>Conclusion générale et Perspectives .....</b>	<b>160</b>
	<b>Références .....</b>	<b>164</b>
	<b>Annexe A : Comparaison des valeurs moyennes et crêtes des performances d'un NG....</b>	<b>190</b>
	<b>Annexe B : Protocole de dépôt des couches d'ITO .....</b>	<b>191</b>
	<b>Annexe C : Influence du PDMS .....</b>	<b>192</b>
	<b>Liste des Tableaux.....</b>	<b>193</b>
	<b>Liste des Figures .....</b>	<b>195</b>
	<b>Liste des Publications.....</b>	<b>202</b>

## Liste des Symboles

<b>Symbole</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
$a$	Rayon moyen de la pointe AFM en contact avec l'échantillon	m
$\mu$	Moment magnétique	N.m.T <sup>-1</sup>
$\mu_{Fe}$	Mobilité de l'effet de champ	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
$B_0$	Champ magnétique	G
$d$	Chemin optique	m
$r_{NF}$	Rayon moyen du NF	m
$L$	Longueur du NF	m
$\beta$	Magnéton de Bohr	eV.T <sup>-1</sup>
$\nu$	Fréquence	Hz
$h$	Constante de Planck	
$V_{Seuil}$	Tension de seuil	V
$V_{GS}, V_{DS}$	Tension Source-Grille, Source-Drain	V
$V_{OC}$	Tension de circuit ouvert	V
$\epsilon_0$	Permittivité du vide	-
$\epsilon$	Permittivité relative	-
$t_i$	Epaisseur de l'isolant	m
$E$	Energie	eV
$g$	Facteur de Landé	-
$I_{SC}$	Courant de court-circuit	A
$g_m$	Transductance	S
$R$	Résistance	$\Omega$
$\rho$	Résistivité	$\Omega.cm$
$Q$	Quantité de charges accumulées	-
$q$	Charge élémentaire	C

## Liste des Acronymes

AFM	Microscopie à force atomique
AC/DC	Courant Alternatif/Continu
D, G, S	Drain, Source, Grille
DI	Eau distillée
DRX	Diffraction à rayons X
FET	Transistor à effet de champ
LING	Nanogénérateur Intégrant des Nanofils Latéraux
LMH	Largeur à mi-hauteur
MEB	Microscopie à balayage électronique
MOS	Métal/Oxyde/Semi-conducteur
NF(s)	Nanofils
NG(s)	Nanogénérateurs
O <sub>i</sub> , Zn <sub>i</sub> ...	Atomes interstitiels
O <sub>Zn</sub> , Zn <sub>O</sub>	Atomes antisites
PL	Photoluminescence
PVD	Déposition Phase Vapeur (Vapor Phase Deposition)
RF	Radiofréquence
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SC	Semiconducteur
SCM	Scanning Capacitance Microscopy
SSRM	Scanning Spreading Resistance Microscopy
UV	Ultra-Violet
VING	Nanogénérateur Intégrant des Nanofils Verticaux
VDP	Dépôt sous Vide et Procédé de Polymérisation (Vacuum Deposition and Polymerization Process)
V <sub>O</sub> , V <sub>Zn</sub> ...	Lacunes

## Liste des composés chimiques

Au	Or
AZO	Oxyde de zinc dopé aluminium
O, O <sub>2</sub>	Oxygène, dioxygène
GaAs	Arséniure de gallium
GaN	Nitride de gallium
H	Hydrogène
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
HF	Acide Fluorhydrique
HMTA	Hexaméthylènetétramine
IPA	Isopropanol
ITO	Oxyde d'indium-étain
Li	Lithium
MA	Acide méthacrylique
N, N <sub>2</sub>	Azote, diazote
NH <sub>4</sub> OH	Hydroxyde d'ammonium
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEI	Polyéthylèneimine
PMMA	Polyméthacrylate de méthyl
PZT	Titano-zirconate de plomb
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
Si	Silicium
Ti	Titane
Zn, ZnO	Zinc, Oxyde de zinc
ZnO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrate de zinc

## Introduction Générale

La miniaturisation des dispositifs électroniques, qui a été engagée il y a de nombreuses années, se poursuit actuellement. Elle fait face à des verrous technologiques concernant notamment l'alimentation en énergie électrique. En effet, jusqu'à présent, la gestion de l'alimentation des systèmes portables s'est concentrée sur des dispositifs de taille centimétrique et les techniques utilisées précédemment ne sont plus applicables pour les objets dont la taille devient petite. Bien que les besoins en énergie associés à un transistor aient drastiquement diminué avec la réduction d'échelle, on assiste en parallèle à une augmentation exponentielle de la densité de transistors intégrés sur une même puce électronique et les besoins énergétiques globaux des dispositifs restent donc extrêmement conséquents. Il s'agit donc aujourd'hui de développer des dispositifs capables de récupérer et de convertir, à petite échelle, les sources d'énergie environnantes (mécanique, solaire, thermique...) afin d'alimenter des dispositifs microélectroniques, de manière autonome et efficace. Avec les développements liés à l'Internet des Objets qui ont émergés ces dernières années, l'utilisation de dispositifs de récupération d'énergies s'avère intéressante pour répondre aux besoins d'applications utilisant des capteurs autonomes communicants disséminés dans notre environnement, intégrés à nos vêtements ou bien même au sein de notre corps.

La problématique de récupération d'énergie, en particulier mécanique, s'inscrit dans la continuité du travail du GREMAN. En effet, une des opérations de recherche du laboratoire concerne le développement de micro et nano-systèmes pour la conversion électromécanique, que ce soit pour la récupération d'énergie ou pour la transduction ultrasonore. Depuis plusieurs années, les activités du laboratoire visent à modéliser et optimiser les choix de matériaux et de design de différents dispositifs, pour faire émerger des solutions technologiques fiables et efficaces dans le domaine de la gestion, de la conversion et du stockage de l'énergie. Les travaux effectués au sein de l'équipe, concernant la récupération d'énergie à base de nanostructures de ZnO, ont commencé en 2008. Trois thèses ont été finalisées, aussi bien sur la modélisation, la fabrication et la caractérisation de dispositifs incluant des nanostructures de ZnO.

Le projet EnSO, qui a permis de financer cette thèse, s'inscrit donc parfaitement dans la dynamique du GREMAN, puisqu'il vise à développer des micro sources d'énergie autonomes (AMES), constituées d'une micro batterie alimentée par divers sous-systèmes de récupération d'énergie, solaire, thermique ou mécanique. De ce fait, notre participation au sein du projet EnSO se focalise sur le développement et l'optimisation d'une méthode de synthèse de nanofils de ZnO, pour la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques. La démarche choisie, pour mener à bien ce projet de thèse, a été de travailler de l'élaboration du matériau, jusqu'à la fabrication dispositif fonctionnel. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la maîtrise de la synthèse et sur l'optimisation du matériau ZnO, au cœur de la technologie. Dans un second temps, nous avons travaillé à l'insertion du matériau dans des applications de récupération et de conversion électromécanique de l'énergie, à travers la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques. Cela a permis d'évaluer leurs performances et de chercher un compromis entre l'optimisation des propriétés du matériau et les contraintes imposées par les étapes technologiques aboutissant au générateur complet. Enfin, la dernière étape de notre démarche a été d'intégrer nos nanogénérateurs à la chaîne fonctionnelle d'un AMES et d'évaluer ses performances lors des tests sur le banc de mesure dédié, reproduisant des conditions de sollicitation mécanique réalistes.

Le Chapitre 1 présente le projet EnSO dans son contexte détaillé, avec la répartition des axes de travail des partenaires, ainsi que les objectifs chiffrés à atteindre afin d'envisager une

industrialisation et des utilisations de nos technologies dans les applications des utilisateurs finaux. Un état de l'art des récents développements dans les procédés et les matériaux utilisés pour la fabrication des technologies de récupération de l'énergie mécanique y est décrit. L'historique des travaux effectués par le GREMAN est aussi présenté, afin de justifier les choix mis en place pour la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO, et afin de présenter les défis technologiques qui font l'objet de cette thèse.

Le Chapitre 2 rassemble les études dédiées à l'optimisation de la synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO. Différents paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur importance dans la maîtrise de la formation des nanofils de ZnO. Certains paramètres sont externes, comme la température ou le type de réacteur de croissance. D'autres paramètres sont internes à la synthèse, tels que les concentrations en précurseurs ou les couches d'ensemencement. Il y est notamment démontré que la présence et les conditions de dépôt (puissance, épaisseur) d'une couche d'ensemencement de ZnO, et son éventuel traitement thermique, impactent fortement la morphologie, l'alignement et la structure cristalline des nanofils.

Le Chapitre 3 se place dans la continuité des études du Chapitre 2 en s'intéressant à la présence et à la répartition des défauts dans les nanofils de ZnO. Ces défauts, pour certains responsables du dopage des nanofils, jouent un rôle crucial sur les propriétés électriques du ZnO et par conséquent sur les performances finales des nanogénérateurs. Afin de comprendre plus en profondeur la répartition des défauts et des dopants dans les nanofils, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de la température de recuit sur des nanofils issus du mécanisme de nucléation homogène, qui coexiste avec le mécanisme de nucléation hétérogène que nous exploitons. Les techniques de résonance paramagnétique électronique (RPE) et de spectroscopie de photoluminescence (PL) se sont avérées très utiles pour faire émerger des hypothèses sur la nature et le comportement des défauts face au traitement thermique.

Enfin, le Chapitre 4 vise à confronter les études de matériaux menées précédemment, à la fabrication des nanogénérateurs piézoélectriques. Le design et les performances du nanogénérateur sont étudiés en parallèle, afin de le faire évoluer vers des substrats flexibles. Par ailleurs, les nanogénérateurs ont été connectés à différentes charges électriques externes, ce qui a permis d'identifier les verrous techniques restant à lever pour concevoir un AMES fonctionnel alimenté uniquement par notre nanogénérateur.



# Chapitre 1.

## Etat de l'art de la récupération d'énergie

Ce premier chapitre nous permet de détailler le contexte autour du projet de recherche mis en place lors de cette thèse et de justifier les choix faits lors du démarrage.

Dans une première partie nous aborderons tous les enjeux et objectifs visés par le projet EnSO, sur le thème de la récupération d'énergie pour le développement de solutions autonomes en énergie.

Une seconde partie abordera l'aspect technologique de notre travail avec le choix porté sur les solutions pour le développement de systèmes de récupération et de conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique. La technologie des nanogénérateurs piézoélectriques sera confrontée à ses concurrents ainsi qu'à l'historique de son développement.

Enfin la troisième partie se concentre sur le choix du matériau de cœur utilisé pour le développement de ces systèmes. L'intérêt grandissant que la recherche porte sur le ZnO y est décrit ainsi que l'historique du travail de l'équipe sur ce dernier et sur l'évolution des performances associées aux nanogénérateurs fabriqués par le GREMAN.

### L'Internet des Objets

L'Internet des Objets (IoT : Internet of Things) désigne aujourd'hui la nouvelle ampleur prise par Internet qui ne vise plus seulement à être un espace virtuel d'interactions, mais à créer une communication entre Internet et des objets, lieux ou environnements physiques [1]. L'engouement grandissant autour de ces technologies laisse présager 50 milliards d'objets connectés d'ici 2020 dans notre société, dont un tiers pouvant être considérés en IoT [2]. Les objets connectés nécessitent aujourd'hui d'être robustes, portables, petits, le moins coûteux en énergie possible et autonomes [3]. Pour répondre à ces caractéristiques énergétiques, il faut se tourner vers les systèmes électroniques embarqués dans de tels dispositifs. En effet, avec la miniaturisation croissante de l'électronique, il est maintenant possible de greffer énormément de systèmes électroniques sur un même dispositif. Cette évolution de la technologie à travers la microélectronique a déclenché un changement profond dans notre rapport à l'énergie. Et, bien que la miniaturisation se soit accompagnée d'une réduction des besoins de consommation en énergie des systèmes seuls, l'augmentation de la densité de systèmes électroniques embarqués sur une unique puce soulève de nouveaux problèmes [4]. Il est en effet nécessaire d'adapter les sources et de gérer le stockage de l'énergie pour répondre aux besoins de ces dispositifs, toujours plus petits.

Les technologies de conversion de l'énergie se sont beaucoup développées au cours des dernières années, par exemple à travers les énergies renouvelables, qui ont permis l'accès à des sources d'énergie primaires [5],[6], comme le solaire ou l'éolien, encore sous-exploitées face aux énergies fossiles. Le développement de procédés de fabrication de dispositifs de récupération et de conversion de l'énergie, capables de s'adapter à l'échelle micrométrique a aussi émergé notamment pour l'exploitation des énergies solaire et mécanique [7]. L'énergie mécanique a suscité l'intérêt des chercheurs de par son omniprésence dans l'environnement, qu'elle soit naturelle ou issue du travail humain, et de par les nombreux phénomènes (triboélectricité, électromagnétisme, piézoélectricité) pouvant être utilisés pour l'exploiter. Parmi ces technologies, les récentes évolutions de leurs procédés de fabrication, de leur structure ainsi que de leurs performances, font des dispositifs piézoélectriques, réalisant une

conversion directe de l'énergie mécanique en énergie électrique, des candidats présentant un bon potentiel d'industrialisation.

Les matériaux piézoélectriques se présentent sous des formes variées qui offrent de nombreuses possibilités de développement technologique avec un choix adapté en fonction de leurs propriétés physiques et des applications visées. Le titano-zirconate de plomb (PZT), est l'un des matériaux piézoélectriques les plus efficaces, cependant la nécessité de travailler avec des matériaux ne contenant pas de plomb, imposées par les directives européennes RoHS (et le PZT bénéficie d'une exemption temporaire), ou d'autres métaux lourds, pouvant impacter l'environnement, a poussé la recherche à s'intéresser plus particulièrement aux matériaux semiconducteurs tels que le nitrure de gallium (GaN) ou l'oxyde de zinc (ZnO). La maîtrise grandissante des méthodes de synthèse pour la fabrication de nanostructures et le travail d'optimisation des matériaux permettent petit à petit d'améliorer leur structure, de rendre leur intégration dans des dispositifs de récupération d'énergie plus facile et d'augmenter les performances attendues.

L'objectif à travers ce premier Chapitre est donc de présenter en détail le contexte et les enjeux gravitants autour de ce projet ainsi que l'état de l'art associé au développement des technologies de récupération de l'énergie, afin de justifier l'historique et les choix de notre équipe.

### 1.1 Les enjeux de la récupération d'énergie

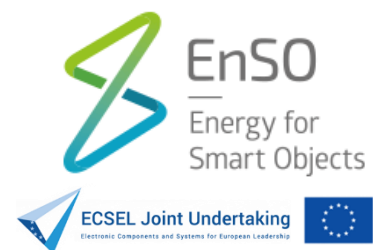
Ces dernières années, de nombreuses pistes de recherche ont émergé au sein de la communauté scientifique, afin de répondre à ces problématiques associées au design et à l'adaptation des micro sources d'énergie autonomes, aux besoins requis par le développement de l'IoT. Cette partie cherche à exposer plus en détail la disponibilité des sources d'énergie ainsi que les enjeux associés à la problématique de la récupération d'énergie et aux développements des dispositifs correspondants.

#### 1.1.1 Le projet « Energy for Smart Objects » EnSO

Il est ici détaillé un des projets Européens qui a été mis en place pour répondre aux problématiques énergétiques soulevées par le développement de l'Internet des Objets. Ce projet a guidé et encadré la majorité du travail de thèse réalisé au cours de ces trois dernières années.

##### 1.1.1.1 Contexte du projet

Le projet « Energy for Smart Objects » EnSO, est un projet financé par l'Union Européenne (programme H2020, financement ECSEL Joint Undertaking) qui a été lancé en janvier 2016 et prendra fin en avril 2020. Il vise le développement de solutions de Micro Sources d'Énergie Autonomes (AMES : Autonomous Micro Energy Sources) pour répondre aux problématiques liées à la gestion énergétique des objets de l'IoT.



La recherche et le développement mis en place pour la fabrication d'un AMES se sont focalisés sur les différents blocs constitutifs de ce type de technologie. Il s'agit en effet de travailler au développement optimal d'un système sans fil multi-composants, capable de récupérer une partie de l'énergie environnante (thermique, mécanique etc...), de la conditionner sous une forme électriquement exploitable et de la stocker pour répondre aux besoins

spécifiques des applications visées. Cette chaîne d'actions (Figure 1.1) attendue de la part d'un AMES, ne peut aujourd'hui être fonctionnelle et exploitable, qu'en travaillant à l'optimisation et à l'association de différents dispositifs tels que : les récupérateurs d'énergie, les convertisseurs électriques et les micro systèmes de stockage de l'énergie comme les micro batteries. Du travail de R&D mené sur chacun de ces dispositifs, mais aussi de leurs différentes interfaces, allié à une optimisation transversale du design global de l'AMES, dépend la réussite de ce projet. En effet, le projet EnSO vise, à terme, la mise en place de lignes pilotes, montrant la faisabilité du concept à l'échelle industrielle.

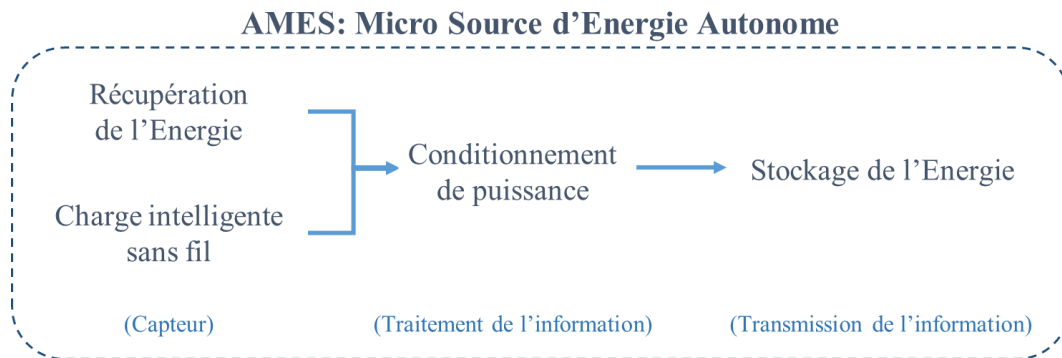


Figure 1.1 - Schéma de principe d'un AMES

Pour répondre à l'objectif global fixé par le projet EnSO, 34 partenaires européens (Figure 1.2) ont pris place au sein du Consortium afin de définir et de se répartir les différents axes de réflexion.



Figure 1.2 – Répartition territoriale des membres du projet Européen EnSO [8]

La mise en commun d'un panel de compétences extrêmement variées est l'un des atouts du projet. En effet, ce projet met en relation des fournisseurs, des instituts de Recherche Académique, des fabricants de dispositifs intégrés et des entreprises se plaçant comme les utilisateurs finaux (Figure 1.3). Cette association de compétences permet à la fois de favoriser les échanges scientifiques et transversaux européens et de mettre au point des solutions technologiques fonctionnelles, industrialisables et compétitives sur différents marchés porteurs.



Figure 1.3 – Consortium rassemblant les acteurs du projet EnSO

### 1.1.1.2 Echelle d'énergie

Depuis les années 70, l'accélération de la miniaturisation de l'électronique a permis de nombreuses avancées technologiques. La Figure 1.4 dépeint l'évolution, au cours du temps, de la densité de transistors pouvant être intégrés sur une puce électronique et il est à noter qu'aujourd'hui le nombre de transistors sur une puce dépasse dix milliards, contre seulement dix mille au début des années 70.

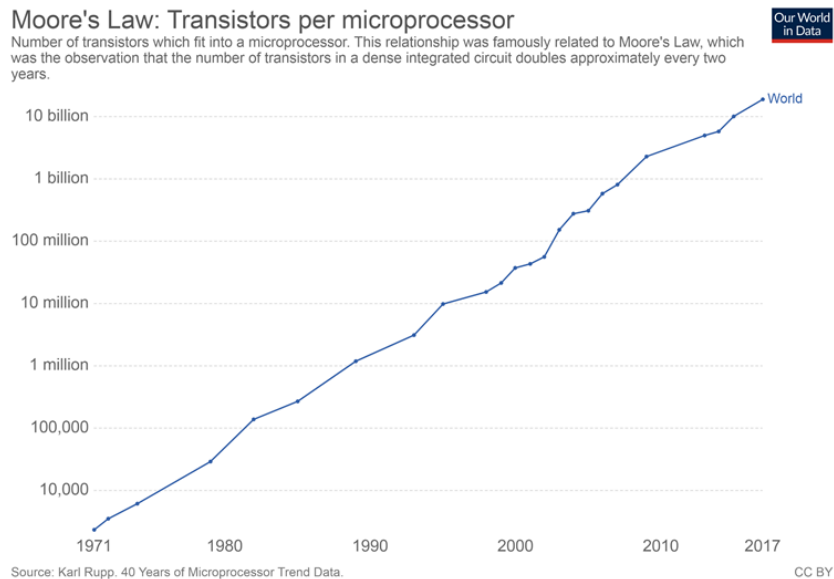


Figure 1.4 - Loi de Moore entre 1971 et 2017, introduisant la densité de transistors sur une puce électronique [9]

Cette miniaturisation structurelle offre la possibilité de créer des réseaux plus complexes et complets de systèmes interconnectés. La société se retrouve cependant aujourd'hui, face à une double problématique, d'une part l'augmentation du nombre de capteurs sur un même support induit des besoins globaux qui restent importants, d'autre part, la consommation des appareils ou modules électroniques ne diminue pas tant que ça, de par leurs fonctionnalités augmentées. A l'instar de la Figure 1.5, on retrouve alors des dispositifs qui consomment aujourd'hui encore jusqu'à plusieurs Watts. Cependant, les efforts intenses de la recherche sur les capteurs basse consommation, notamment pour le médical ou l'environnement, laissent présager une amélioration de cette consommation d'énergie d'ici 10 ans. Par ailleurs, à ces besoins énergétiques considérables s'associent d'autres défis tels que la dissipation thermique

[4]. Il est donc aujourd'hui nécessaire d'exploiter des sources d'énergie environnantes, pour les convertir en énergie électrique capable d'alimenter les microsystèmes, de manière autonome.

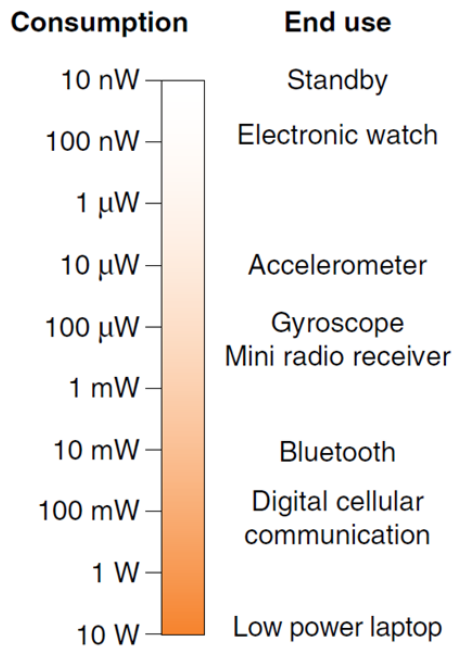


Figure 1.5 – Puissance consommée par des différents dispositifs électroniques [10]

### 1.1.1.3 Objectifs et axes de travail du projet

L'organisation et la structuration du projet EnSO s'appuient sur six objectifs différents [11]:

1. Démontrer la compétitivité des solutions d'énergie proposées par EnSO pour alimenter les objets intelligents de manière autonome et ceci dans les applications utiles au développement des concepts de « société intelligente » et de suivi de la santé.
2. Participer à la dissémination des solutions énergétiques EnSO en fournissant des démonstrateurs simples et des prototypes pouvant alimenter des objets intelligents pour de nombreuses applications et ainsi anticiper l'ascension des marchés émergents.
3. Développer des assemblages technologiques de haute qualité pour la fabrication de micro batteries, de récupérateurs d'énergie, ainsi que pour la gestion de puissance au sein de l'AMES.
4. Développer et démontrer les qualités des familles de produits associées aux micro batteries. On pourra retrouver par exemple des micro batteries de haute capacité (> 20 mAh) et de haute densité (> 300 Wh/L), façonnables, de longue durée et rechargeables.
5. Développer des technologies personnalisables de recharge intelligente et de récupération d'énergie comportant des blocs de conditionnement de puissance, adéquats aux besoins des AMES.
6. Démontrer et évaluer la capacité de conception et de fabrication d'AMES en se basant sur des éléments clés génériques (stockage et conditionnement de puissance), pour des microsystèmes autonomes intelligents.

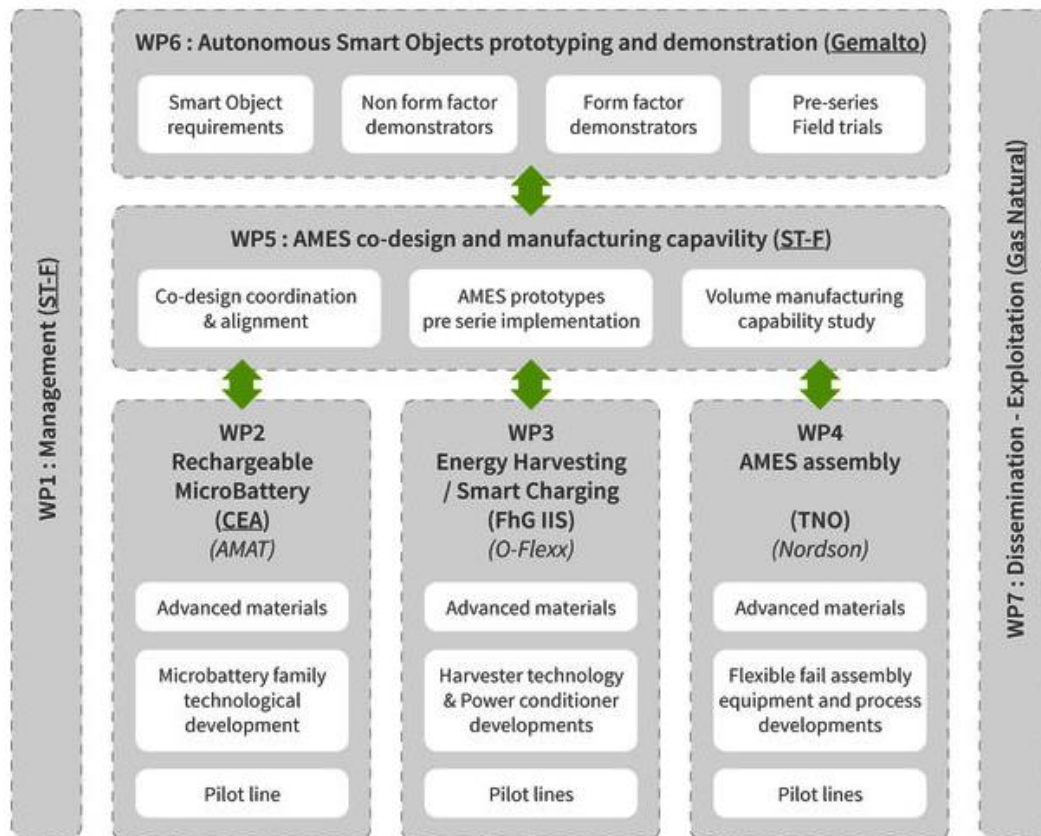


Figure 1.6 - Structure de travail et axes de recherche du projet EnSO

Afin de répondre le plus efficacement possible à ces objectifs, le projet a été découpé en sept axes « Work Package » (WP), répartis entre les différents acteurs et présentés Figure 1.6. On retrouve tout d'abord les WP 1 et 7 pour la gestion du projet et pour la dissémination des résultats scientifiques et des avancées du projet auprès du public. Ensuite il y a les WP 2, 3 et 4 qui forment la base de la recherche sur le développement des micro batteries rechargeables (WP 2), des récupérateurs d'énergie (ou d'un circuit de recharge sans contact) (WP 3) et les techniques et procédés d'assemblage des AMES (WP 4). Toute la partie co-design et capacité de production associées aux AMES est assurée par le WP 5. Enfin, le WP 6 rassemble les partenaires travaillant à la fabrication des prototypes et démonstrateurs AMES complets.

#### 1.1.1.4 Applications visées et utilisateurs finaux

Le développement des AMES cible trois domaines majeurs d'applications : la société intelligente, la santé connectée ainsi que la mobilité et la production autogérées. Parmi les applications pouvant être développées, on retrouve notamment des capteurs pour la détection, la surveillance et le suivi de substances chimiques ou de facteurs de santé. Le suivi et la localisation des objets dans la logistique industrielle autogérée est aussi une application soulevant beaucoup d'intérêt chez les industriels.

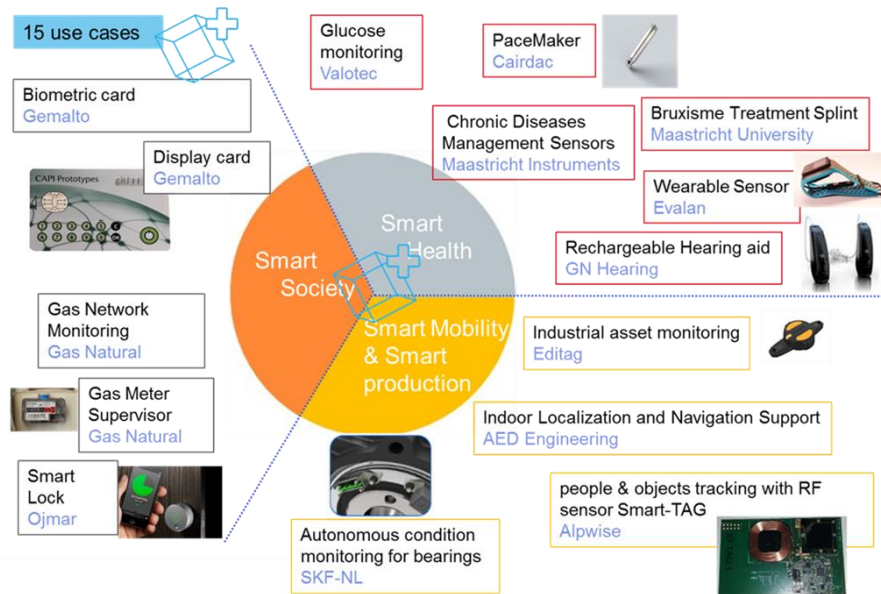


Figure 1.7 - Domaines et applications clés visés par le projet EnSO

Les objectifs chiffrés en terme de performances d'un AMES, fixés par le projet, sont : une gamme de puissance de 0,1 à 100 mW pour une valeur de capacité électrique de 1 à 20 mA.h et une densité d'énergie de 300 Wh/L. Cela laisse une marge de manœuvre assez large dans laquelle il est possible d'exploiter différentes sources d'énergies et de développer différents types de systèmes de récupération et de conversion de ces énergies afin de répondre aux besoins spécifiques des applications.

#### 1.1.1.5 Objectifs de thèse et intérêts industriels

La thématique portant sur les dispositifs piézoélectriques de récupération de l'énergie mécanique, à base de NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale, développée dans ce manuscrit, s'inscrit dans le travail assigné au WP 3. Les objectifs associés à cette problématique ont notamment porté sur l'optimisation et le contrôle des paramètres de synthèse des NFs, afin d'améliorer les propriétés de ces derniers et de rendre leur synthèse industriellement viable. Afin d'anticiper le passage à l'échelle semi-industrielle, un objectif de vitesse de croissance des NFs de ZnO a donc été fixé à 20 nm/min. Cette vitesse permet d'atteindre des longueurs de NFs de plusieurs microns en moins de trois heures. Par ailleurs, il était attendu qu'à l'issue de la synthèse, les NFs soient intégrés dans des nanogénérateurs (NGs) piézoélectriques fonctionnels. De ce fait, le travail en amont, d'optimisation des propriétés des NFs, fait partie intégrante du processus de développement de la technologie. Enfin, la structure même de chaque matériau intégrant le NG, pouvant jouer un rôle dans les performances finales, le travail d'optimisation global du dispositif a aussi été envisagé. A titre d'exemple, nous cherchons à obtenir des performances permettant de charger la micro batterie fabriquée par STMicroelectronics. Dans ce cas, il faut que les NGs atteignent les performances suivantes : 4,2V et  $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$  [12].

### 1.1.2 La récupération d'énergie mécanique

La récupération d'énergie mécanique est depuis une vingtaine d'années, et encore aujourd'hui, un sujet extrêmement étudié au sein de la communauté scientifique puisqu'il s'agit d'une source omniprésente dans certains environnements (véhicules, usines...) et existant sous des formes variées. Les pertes d'énergies associées à l'industrie sont souvent décrites comme des pertes dissipées sous forme de chaleur alors qu'elles sont aussi très présentes sous forme

mécanique (dont la chaleur peut être une conséquence). Il existe donc des quantités conséquentes d'énergie mécanique disponibles dans l'environnement, qui pourraient rendre autonomes en énergie des dispositifs équipés de récupérateurs adéquats.

### 1.1.2.1 Disponibilité des sources d'énergie et phénomènes associés

Le Tableau 1-1 rassemble différents types de sources d'énergie exploités actuellement à différentes échelles et qui ont donné lieu à des technologies variées. Ces sources ne sont actuellement pas toutes exploitées de manière durable ou optimisée et donnent lieu à des travaux de recherche pour améliorer les rendements des convertisseurs associés et les applications qui en découlent.

Tableau 1-1. Exemples de sources d'énergie primaires et leurs caractéristiques [5], [6], [13]

Source d'énergie	Disponibilité / Rendement énergétique	Echelle énergétique	Limitations	Phénomènes associés
<i>Solaire</i>	Intermittente et géo-dépendante ≈ 6 à 20 %	< 3 kWc (Watt crête) particuliers, MWc pour centrales	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faibles rendements de certaines technologies</li> <li>▪ Coûts relativement élevés</li> <li>▪ Potentiels conflits d'espaces selon l'échelle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Photovoltaïque</li> <li>▪ Thermique</li> </ul>
<i>Combustible nucléaire</i>	≈ 33 %	MW-GW	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ressources limitées, non renouvelables</li> <li>▪ Traitement des déchets</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fission/Fusion</li> </ul>
<i>Combustible fossile</i>	Limité et géo-dépendant ≈ 38,7 %		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ressources limitées, non renouvelables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Combustion</li> </ul>
<i>Bioénergie</i>	Haute conversion	MWh/t	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Renouvelable et durable sous conditions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Combustion / Méthanisation</li> </ul>
<i>Energie mécanique</i>	Intermittente / continue et omniprésente	nW-GW	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faibles rendements de certaines technologies</li> <li>▪ Usure mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cinétique</li> <li>▪ Piézoélectrique</li> <li>▪ Triboélectrique</li> </ul>

### 1.1.2.2 Les technologies de récupération et de conversion des sources d'énergie

Il s'agit ici de passer en revue la majorité des technologies permettant d'exploiter les différentes sources primaires, présentées précédemment, afin de déterminer celles qui peuvent répondre le mieux à la problématique d'autonomie énergétique des microsystèmes du projet EnSO.

#### *Solaire*

L'énergie solaire présente l'avantage d'être abondante, inépuisable et non émettrice de gaz à effet de serre. De ce fait, la communauté scientifique, ainsi que la plupart des puissances mondiales, s'intéressent de près au développement de technologies capables de gérer la récupération et la conversion de cette énergie. Ces technologies s'appuient sur le phénomène photovoltaïque qui consiste à se servir d'un matériau semiconducteur pouvant interagir avec les rayonnements solaires. L'excitation des électrons au sein du matériau est réalisée via l'absorption de l'énergie des photons incidents, créant ainsi des paires électron-trou (excitons, e<sup>-</sup>/h). La différence de potentiel induite par ces excitons permet l'apparition d'un courant qui est ensuite exploité. Parmi les différents modules photovoltaïques déjà industrialisés ou à l'étude on retrouve des systèmes basés sur du silicium cristallin, des couches minces (cuivre/indium/sélénium, tellure de cadmium), des modules hybrides ou encore des cellules à base de polymères ou pérovskite [5],[6]. En fonction des dispositifs et de leur taille, une durée de vie de 20 à 30 ans est estimée pour des coûts allant de 5 à 25€/Wc (Watt crête). Les enjeux environnementaux apparus ces dernières années ont placé cette source au cœur des politiques



de développement territorial et on distingue aujourd'hui quatre types de déploiement de technologies photovoltaïques [5],[6] : les centrales solaires, les installations sur de grandes surfaces de toitures, les installations chez les particuliers avec raccordement au réseau et les installations autonomes sur sites isolés. Le développement de cellules photovoltaïques non raccordées à un réseau est très intéressant du point de vue du travail sur l'autonomie des systèmes énergétiques qui anime notre projet. Et bien que la miniaturisation des systèmes puisse s'appliquer au photovoltaïque, l'exploitation de l'énergie solaire reste limitée quant à l'aspect intermittent et géo-dépendant associé à une nécessité de trouver des solutions pour maximiser le rapport rendement/surface active. Dans ce sens et au sein du projet EnSO, l'entreprise SOLEMS travaille au développement de cellules photovoltaïques couches minces capables de récupérer l'énergie de très faibles éclairagements en intérieur et en extérieur (10-500 lux).

### ***Combustibles nucléaire et fossile, bioénergie***

L'uranium 235 est le combustible à l'origine de l'énergie nucléaire. Les combustibles fossiles représentent tous les composés, contenant des chaînes carbonées et hydrocarbures, qui résultent de la décomposition et méthanisation d'être vivants. La bioénergie est issue de la biomasse et est définie par l'article 29 de la loi 2005-781 comme "La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers" [13].

A l'heure actuelle, l'exploitation de ces trois sources d'énergie se fait uniquement via des centrales (nucléaire, à charbon, de méthanisation, de combustion etc.) pour fournir de l'énergie à plus grande échelle. Aucune technologie actuelle ne semble s'axer vers une utilisation de ces sources d'énergie à l'échelle des AMES.

### ***Les dispositifs thermoélectriques***

L'énergie thermique est aussi une source très intéressante qui est généralement exploitée via des centrales thermoélectriques. Au sein du projet EnSO, l'Université de Lorraine et l'entreprise Mahle travaillent à la fabrication de dispositifs miniatures intégrant des matériaux thermoélectriques [14],[15], pour alimenter l'AMES lorsqu'un gradient de température suffisant est disponible dans l'environnement. Ces générateurs thermoélectriques présentent l'avantage de pouvoir être fabriqués à des échelles adaptées à la microélectronique. Ils ne nécessitent par ailleurs, pas de maintenance, ils sont très intéressants lorsqu'on travaille à basse puissance et présentent une bonne robustesse aux conditions climatiques [16]. Cependant, le faible rendement de ces générateurs ne les rend pas encore compétitifs dans les gammes de haute puissance. Les fabricants de modules thermoélectriques actuels proposent en effet des dispositifs pouvant fournir de 3 à 30 W dans le cas de gradients de température de l'ordre de 200°C [17].

### ***L'énergie mécanique***

L'énergie mécanique est historiquement l'une des premières énergies exploitées, sans conversion, par l'homme (moulins à vents, à eau...). Elle présente l'avantage d'être partie intégrante de notre environnement qu'il soit naturel (vent, marées, fleuves, etc.) ou non (industrie, transports, etc.). La variété de formes que peut prendre l'énergie cinétique est à la fois un défi pour la conception des systèmes de récupération et une opportunité pour son utilisation. L'exploitation et la conversion de l'énergie mécanique a donné lieu au développement de nombreux sous-domaines rattachés aux énergies renouvelables et géo-dépendants tels que l'hydroélectrique, la géothermie, les dispositifs marémoteurs, l'éolien etc.

Le travail sur ces domaines a permis la mise en place de centrales permettant de convertir cette énergie mécanique, le plus souvent en énergie électrique, afin d'alimenter les besoins des villes. Par ailleurs, l'exploitation, plus récente, de matériaux possédant des propriétés piézoélectriques ou triboélectriques a ouvert ce domaine à des solutions d'autonomie énergétique de microsystèmes pour répondre aux problématiques des réseaux de capteurs distribués ou abandonnés dans l'environnement. Les systèmes qui sont actuellement commercialisés à cet effet permettent de fournir des puissances de l'ordre de 1 à 10 mW (Enerbee qui propose une technologie de microgénérateur hybride piézomagnétique). Comme nous le verrons plus en détail dans ce manuscrit, la recherche continue de travailler à la miniaturisation et à l'augmentation des performances de ces dispositifs. Par ailleurs, un travail de fond sur le développement de matériaux plus écoresponsables est aussi au cœur de la recherche afin de limiter l'utilisation de matériaux contenant du plomb ou autre éléments lourds et de réduire l'utilisation de métaux précieux tels que l'or.

### ***1.1.2.3 Intérêt de l'énergie mécanique par rapport aux autres sources***

Parmi les différentes sources d'énergie et les technologies associées précédemment présentées, il apparaît clairement une distinction entre, d'une part, les sources d'énergie pouvant uniquement être exploitées à l'aide de centrales ou procédés à grande échelle, et d'autre part les sources pouvant être exploitées via des applications dimensionnées pour des AMES. En effet, avec les problèmes de stockage de l'énergie qui accompagnent la miniaturisation et la mise en réseau sans fil de nombreuses micro et nanotechnologies, il est nécessaire de récupérer l'énergie directement depuis l'environnement via des systèmes adaptés à cette échelle.

Les différents développements entourant la récupération des énergies solaire, thermique et cinétique s'orientent nettement dans ce sens et en font des sources d'énergie cibles pour la recherche. L'avantage du développement de dispositifs de récupération d'énergie n'est pas seulement d'alimenter de manière autonome des applications de petite taille et peu consommatrices en énergie, c'est aussi d'être capable de détourner et récupérer à notre avantage l'énergie dissipée en permanence dans notre environnement. Les récupérateurs d'énergie thermique ou mécanique présentent l'avantage de pouvoir s'adapter à des environnements à la fois naturels et industriels pour récupérer par exemple la chaleur ou l'énergie cinétique (vibrations, mouvements, etc.) dissipées en continu par les équipements industriels en fonctionnement.

La conversion de la chaleur en électricité par l'exploitation du phénomène de thermoélectricité propre à certains matériaux, présente actuellement encore de nombreuses limitations quant aux applications pouvant être mises en place. Le rendement énergétique reste assez faible et la mise en place de dispositifs thermoélectriques nécessite de trouver d'importants gradients de température. A l'inverse, le travail sur la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique a fait émerger des systèmes nombreux et variés, permettant de s'adapter en fonction du type de sollicitation mécanique, souvent conditionné par l'environnement dans lequel il est implanté. Parmi les systèmes qui tirent parti de l'énergie cinétique, on peut notamment citer l'hydraulique, l'éolien, la géothermie, la force hydrolienne ou marémotrice ou encore les capteurs piézo et triboélectriques.

Tableau 1-2. Exemples de sources d'énergie mécanique pouvant être ciblées au sein de ce projet

Source d'énergie mécanique	Fréquence (Hz)	Vitesse ou accélération	Force	Puissance disponible	Ref.
<i>Roue de voiture</i>	60-80	Jusqu'à 400 m/s <sup>2</sup>	241-303 N/m <sup>2</sup>	30,66 W (29,14km/h) 300 W (105 km/h)	[18] [19]
<i>Roue de vélo</i>	10-30	10 m/s <sup>2</sup>	-	3,4 mW (21 km/h)	[20]
<i>Poignée de main</i>	1	-	10 N	0,1 W	
<i>Pression du doigt</i>	5	-	1,3 N	6,9 mW	[21]
<i>Expiration</i>	0,2	0-5 m/s	-	1 W	[22],[23]
<i>Flux sanguin</i>	0,3-1	50 cm/s	-	8,31 μW, 0,93 W	[24],[25], [22]

Le Tableau 1-2 présente différents exemples de sources d'énergie mécanique issues des interactions humaines ou des transports et pouvant être ciblées au sein du projet EnSO pour répondre aux problématiques citées précédemment. L'omniprésence de l'énergie mécanique, la large gamme d'énergie sur laquelle il est possible de travailler, ainsi que la variété des dispositifs de récupération qui existent, en font un sujet d'étude extrêmement intéressant pour répondre aux problématiques d'autonomie énergétique des microsystèmes. Et, bien que les puissances actuelles (Tableau 1-2), associées aux dispositifs piézoélectriques ou triboélectriques, restent encore faibles devant le photovoltaïque, les systèmes de récupération de l'énergie mécanique sont prometteurs.

### 1.1.3 La piézoélectricité

#### 1.1.3.1 Principe

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet indirect). L'effet piézoélectrique direct, a été découvert par Jacques et Pierre Curie en 1880, tandis que l'effet indirect a été prédit en 1881 par Lippman. Ce couplage, qui associe donc les phénomènes élastiques et électriques, présente en conséquence l'avantage de la réversibilité, ce qui le rend très intéressant pour le développement d'applications de récupération d'énergie.

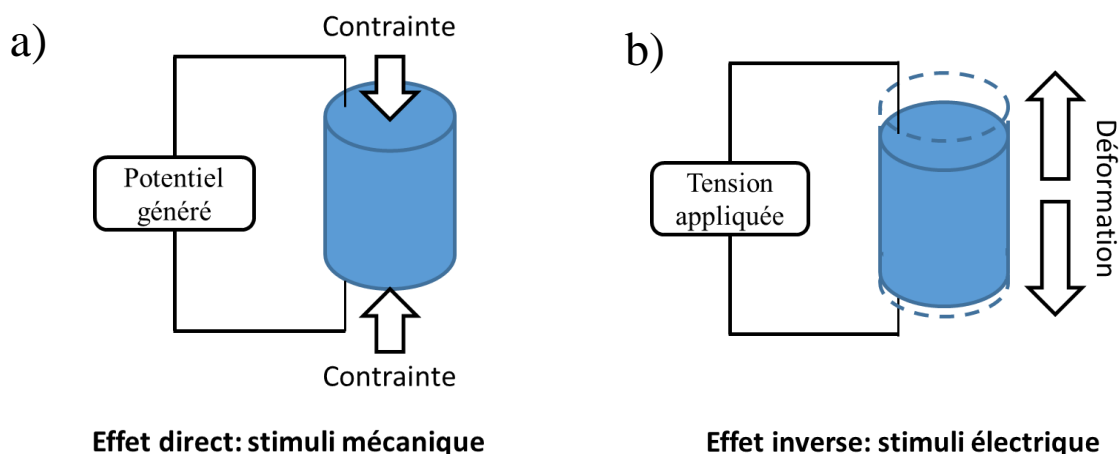


Figure 1.8 - Effets piézoélectriques a) direct et b) inverse

Concrètement, cette piézoélectricité se manifeste au sein d'un matériau lorsque celui-ci est pourvu d'une maille cristalline élémentaire ne possédant pas de centre de symétrie entre les charges positives et négatives portées par les atomes qui la constituent (Figure 1.9a).

Lorsqu'une pression mécanique est appliquée au matériau, les charges négatives et positives de la maille effectuent des déplacements microscopiques qui créent une polarisation à l'échelle atomique. Les barycentres des charges ne se superposent plus, un champ électrique apparaît et crée ainsi un effet de polarisation électrique macroscopique à la surface du matériau (Figure 1.9b). Il n'y a cependant pas de déplacement de charges à l'intérieur du matériau. Cet effet piézoélectrique direct est un phénomène du premier ordre dans le cas de contraintes ou niveaux de tension « raisonnables », donc le potentiel généré est proportionnel à la déformation [26]. Pour l'effet piézoélectrique inverse, lorsque le matériau est soumis à une tension, un champ électrique apparaît au sein du matériau et sépare les barycentres des charges positives et négatives, ce qui conduit à des déformations microscopiques de la maille cristalline et donc à une déformation macroscopique du matériau.

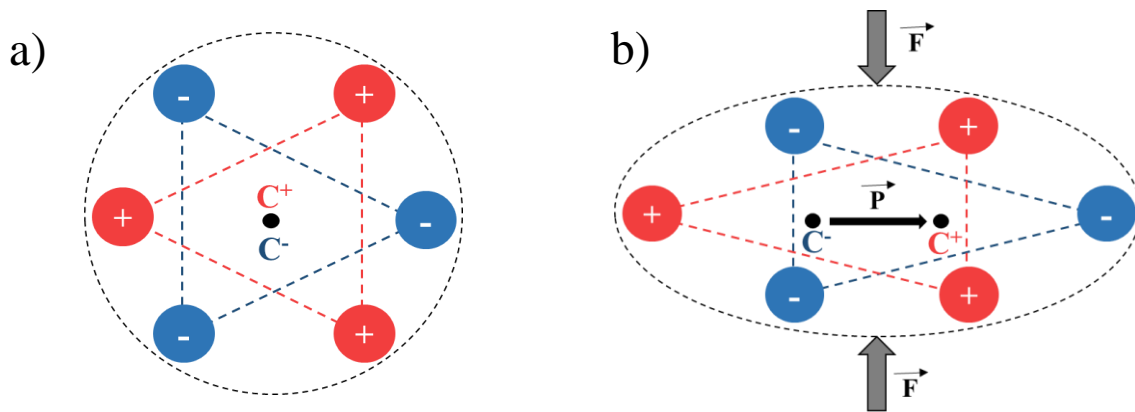


Figure 1.9 – a) Maille cristalline non centro-symétrique d'un matériau piézoélectrique et b) apparition d'une polarisation sous l'effet d'une déformation mécanique

Ce couplage entre l'énergie mécanique et l'énergie électrique, que traduisent les effets piézoélectriques direct et indirect, est décrit par les équations linéaires suivantes:

$$S_i = s_{ij}^E \cdot T_j + d_{ki} \cdot E_k \quad (1.1)$$

$$D_i = \epsilon_{ik}^T \cdot E_k + d_{ij} \cdot T_j \quad (1.2)$$

avec pour l'Equation 1.1: S la déformation relative, T la contrainte mécanique (N/m<sup>2</sup>), s<sup>E</sup> le coefficient élastique à champ électrique constant (m<sup>2</sup>/N), d le coefficient piézoélectrique du matériau (m/V ou C/N). Et pour l'Equation 1.2: D le déplacement électrique, E le champ électrique (V/m) et  $\epsilon^T$  la permittivité à contrainte fixée (F/m). Ces équations s'appuient sur la notation de Voigt qui permet de réduire le nombre d'indices utilisés (i,j,k) pour décrire des tenseurs symétriques [27]. Selon le point de vue selon lequel on considère le couplage électromécanique, il est possible d'utiliser d'autres systèmes d'équations couplées déduites des Equations 1.1 et 1.2, et ces jeux d'équations introduisent d'autres coefficients piézoélectriques (tels que d) liant S, T, E et D entre eux. Ainsi il existe dix-huit coefficients piézoélectriques caractéristiques d'un matériau. Cependant il est possible de réduire le nombre de coefficients nécessaires à seulement quatre si la géométrie du matériau permet de simplifier le modèle à un fonctionnement unidimensionnel [28].

Parmi les coefficients caractérisant les propriétés piézoélectriques des matériaux, il semble que le coefficient matriciel d soit celui qui suscite le plus d'intérêt pour la comparaison des matériaux destinés à des applications de récupération d'énergie. En effet, d lie la

polarisation générée à la contrainte mécanique appliquée [29] et les matériaux piézoélectriques considérés comme les meilleurs devraient posséder le plus grand  $d$ , car la tension en circuit ouvert est proportionnelle à  $d$ . Littéralement, il peut s'exprimer par la relation suivante :

$$d_{ij} = \left( \frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E = \left( \frac{\partial S_i}{\partial E_j} \right)_T \quad (1.3)$$

Le premier facteur traduit la variation de polarisation induite au sein du matériau soumis à une contrainte mécanique (effet direct), tandis que le second traduit la déformation du matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique (effet inverse). Le coefficient est identique pour les deux facteurs puisque les relations sont indissociables de par la réversibilité du phénomène. Dans le cas de nos récupérateurs d'énergie mécanique qui seront détaillés dans les parties suivantes, les coefficients piézoélectriques d'intérêt sont ceux du mode 33, correspondant à la déformation principale en 1D du nanofil ZnO dans nos dispositifs. Le mode 33, schématisé Figure 1.10, est celui dans lequel la polarisation est dans la même direction que la contrainte ( $F$ ) appliquée [28]. Le mode 31 est généralement considéré dans le cas des générateurs piézoélectriques de type cantilever.

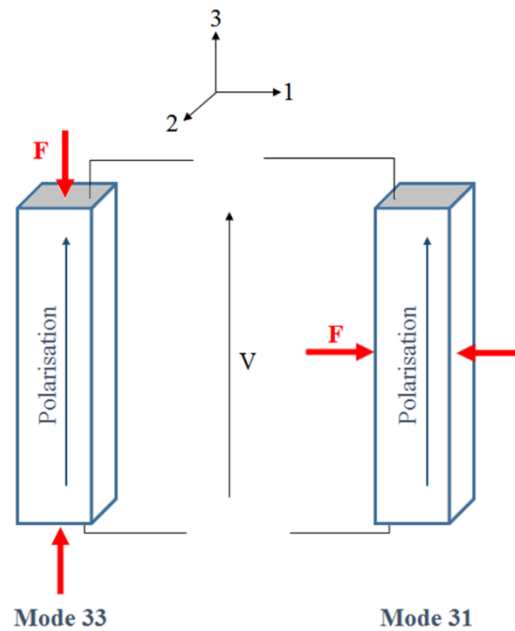


Figure 1.10 – Schématisation des modes 33 et 31 dans des matériaux piézoélectriques

Afin de comparer les matériaux piézoélectriques existants et de sélectionner ceux offrant les meilleures caractéristiques (ou les plus adaptées) pour la récupération d'énergie (si possible avec un cahier des charges imposé par une application industrielle), il est tentant de s'appuyer sur un critère, nommé Figure de Mérite (FOM), dont la valeur reflète la capacité d'un matériau à convertir l'énergie mécanique, et qui s'exprime en fonction de ses propriétés physiques (coefficients piézoélectriques, permittivité diélectrique, module d'Young, pertes...). Cependant, il est possible de recenser dans la littérature différentes approches pour déterminer des FOM [30]–[33], qui sont valables dans certaines conditions, par exemple à la résonance ou hors résonance, en charge ou en circuit ouvert... De plus, il faut distinguer :

- les FOM intrinsèques permettant de choisir dès la conception le matériau le plus pertinent, en connaissant donc a priori ses propriétés mécaniques, électriques et

piézoélectriques, y compris les pertes. Ces propriétés sont bien connues dans le cas des matériaux massifs, mais pour les autres technologies (couches minces, couches épaisses amincies...) elles doivent souvent être mesurées sur des échantillons dédiés ;

- les « FOM performances », calculées à partir des puissances estimées en simulation ou mesurées sur des prototypes, comme la puissance volumique, la puissance massique... Ces FOM ne permettent pas de choisir un matériau a priori, ce sont des FOM calculées a posteriori. Elles reflètent les performances des prototypes, et prenant en compte des paramètres tels que le volume ou la masse du dispositif, sa puissance générée, ou bien les caractéristiques de sollicitation qui lui sont appliquées.

En guise de FOM intrinsèque, Islam et al. [31] et Priya et al. [33] ont ainsi choisi la densité d'énergie volumique convertie, qui est proportionnelle au produit d.g :

$$u = \frac{1}{2} (d \cdot g) \left( \frac{F}{A} \right)^2 \quad (1.4)$$

avec d et g les coefficients de déformation et de tension du matériau, F la force appliquée et A la surface sollicitée. Islam et al. ont avancé la possibilité de maximiser le produit d.g, et par conséquent les performances du matériau, selon la loi :

$$\text{Max}(d \cdot g) = \varepsilon^{2n+1}, \text{ où } n = 1 + \left( \frac{\ln(g)}{\ln(\varepsilon)} \right) \quad (1.5)$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité du matériau ( $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ ).

Priya et al. ont par ailleurs proposé, dans le cas du mode 31 correspondant aux générateurs de type cantilever, un critère de sélection des matériaux piézoélectriques basé sur la prise en compte de deux FOM, la  $FOM_R$  à la condition de résonance (Equation 1.6), ainsi que la  $FOM_{HR}$ , valable hors résonance et prenant en compte les pertes diélectriques  $\tan\delta$  (Equation 1.7), selon [33]:

$$FOM_R = k_{31}^2 \cdot \frac{Q_m}{s_{11}^E} \quad (1.6)$$

$$FOM_{HR} = \frac{d_{31} \cdot g_{31}}{\tan\delta} = \frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33} \tan\delta} \quad (1.7)$$

$$FOM = FOM_R \times FOM_{HR} = \left( \frac{k_{31}^2 Q_m}{s_{11}^E} \right) \times \left( \frac{d_{31} \cdot g_{31}}{\tan\delta} \right) \quad (1.8)$$

avec k le coefficient de couplage et  $Q_m$  le facteur de qualité du matériau.

Dans le cas d'un barreau soumis à une contrainte quasi-statique, ce qui se rapproche du mode d'excitation des NFs ZnO, on se place dans le mode 33 et l'expression de la FOM est alors réduite à :

$$FOM = d_{33} \cdot g_{33} \quad (1.9)$$

Cela montre que les coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  et  $g_{33}$  interviennent dans l'efficacité de la conversion électromécanique des matériaux piézoélectriques de type NF, en traduisant directement la quantité d'énergie maximale qu'ils sont théoriquement capables de fournir (sans prise en compte des pertes). De plus, le lien établi avec la permittivité  $\epsilon$  des matériaux, permet aussi de s'appuyer sur cette caractéristique afin de choisir le matériau le plus adéquat à la fabrication de NGs.

Pour finir, en guise de FOM performance, Defosseux et al. ont proposé [30] :

$$FOM_V = \frac{\text{Puissance de sortie utile}}{(1/16)Y_0\rho V^{4/3}\omega_0^3} \quad (1.10)$$

avec  $Y_0$  le déplacement vibratoire,  $\rho$  la densité massique et  $\omega_0$  la vitesse angulaire du matériau. Enfin, dans le cas où l'on souhaite comparer directement les performances de NGs sans tenir compte de leur forme ou de leurs matériaux constitutifs, une FOM plus globale a été établie par Beeby et al. [34], lorsque l'excitation mécanique est une vibration. Cette FOM nommée « densité de puissance normalisée » NPD s'appuie uniquement sur les grandeurs de sortie caractérisant le NG et s'avère indépendante de la fréquence de sollicitation. Son expression est donnée selon :

$$NPD = \frac{P}{A^2V} \quad (1.11)$$

avec  $P$  la puissance de sortie,  $A$  l'amplitude d'accélération de la source de sollicitation et  $V$  le volume du NG.

### 1.1.3.2 Les matériaux piézoélectriques

Les matériaux possédant des propriétés piézoélectriques peuvent être issus de différentes familles telles que les polymères, les monocristaux, les céramiques ou encore les matériaux semiconducteurs des groupes III-V en zinc blende et II-VI en wurtzite. Cela présente l'avantage de générer de la variété et du choix quant aux caractéristiques physiques, mécaniques, optiques, etc., propres à chaque famille, qui viennent s'additionner à la piézoélectricité et permettent d'adapter son utilisation aux applications finales visées.

Le Tableau 1-3 rassemble une liste non exhaustive de différents matériaux piézoélectriques appartenant aux familles mentionnées précédemment. Pour chaque matériau, des valeurs du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , mesurées expérimentalement dans la littérature, y sont rapportées, et ceci pour le matériau dans sa forme massive ou éventuellement nanostructurée (essentiellement des NFs). Comme mentionné dans la section précédente, ce coefficient est intéressant pour cerner les caractéristiques piézoélectriques d'un matériau car il traduit la valeur de polarisation générée par unité de contrainte mécanique et on peut voir qu'un changement d'échelle au sein du matériau influence sa valeur.

En effet, à l'exception du PZT, l'ensemble des matériaux identifiés dans le tableau présentent une plus grande valeur de coefficient piézoélectrique lorsqu'ils sont nanostructurés, plutôt qu'à l'état massif. L'effet piézoélectrique est donc amélioré lors du changement d'échelle et justifie la tendance de la recherche à travailler à l'intégration de matériaux nanostructurés,

tels que les NFs, les nanohélices, dans le développement des nouveaux dispositifs de récupération d'énergie.

Tableau 1-3. Valeurs du coefficient piézoélectrique relevées expérimentalement pour différents types de matériaux

Matériaux		$d_{33}$ massif (pm/V)	Permittivité diélectrique $\epsilon$ relative	$d_{33}$ nanomatériaux (pm/V)	FOM $d_{33} \cdot g_{33}$ ( $10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ )
Polymères	PVDF	-25 [35]	12 [36]	-57,6 [37]	11
	PVDF-TrFe	-33,5 [38]		-35 [38]	
	Nilon-11	3-4 ( $d_{31}$ ) [39]		3-12 [40]	
Quartz $\alpha$		2,31-2,5 ( $d_{11}$ ) [41],[35]	5 [31]		0,12
Céramiques / Pérovskite	PZT	250 [35]	1400 [42]	60-130 [35], 127 [43]	9,3
	LiNbO <sub>3</sub>	32 [44]		100 [45]	
	BaTiO <sub>3</sub>	100 [35]	1700 [36]	191 [35]	
Cristaux semiconducteurs	ZnO	9,93-12,5 [46],[47]	10-11 [48]	14,3-26,7 [47]	1,2
	GaN	3,7 [49]		12,4 [50]	
	GaAs			26 [51]	
	AlN	5,6 [49]	10 [36]	3,8 [52]	

Parmi les différentes classes de matériaux piézoélectriques étudiées et utilisées, les nanostructures cristallines semiconductrices telles que le GaN ou le ZnO, ont démontré un réel potentiel pour le développement industriel d'applications, de par leur facilité de fabrication et de leur intégration relativement facile dans des dispositifs microélectroniques. Les avantages qu'ils présentent, vis-à-vis de leur permittivité plus faible que le PZT, qui entraîne des FOM très correctes (Tableau 1-3), permettent de contrebalancer leur coefficient piézoélectrique généralement bien plus faible que celui des céramiques telles que le PZT. Cette FOM est cependant limitée puisqu'elle suppose que le matériau piézoélectrique est en circuit-ouvert et soumis à un cycle de compression-relaxation très basique [28]. En effet, les céramiques ont d'excellentes propriétés piézoélectriques qui en font des matériaux efficaces pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Cependant, la présence de plomb, ou d'autres composés lourds, génère de nombreuses questions quant à la durabilité et à l'impact environnemental de telles technologies. Les polymères électro-actifs se révèlent très intéressants du point de vue de leur grande capacité de déformation, avec des pourcentages de déformation pouvant aller jusqu'à 380% pour certains, contre seulement quelques pourcents pour les céramiques [53]. Cependant, certains types de polymères électro-actifs (ioniques) présentent des temps de réponse faibles, menant ainsi à un couplage électromécanique non optimal [26]. Les monocristaux piézoélectriques tels que les quartz sont eux, coûteux à fabriquer et façonner. Cependant il n'est pas rare de les voir aujourd'hui associés en plus faible proportion, à des matériaux semiconducteurs. On rencontre notamment ce concept de technologie hybride avec l'équipe de Liu et al. qui a développé avec succès des NGs piézoélectriques intégrant des NFs de Si et des cristaux de quartz- $\alpha$ , permettant d'atteindre des performances d'environ 5 V de tension en circuit ouvert [54]. Plus récemment Yin et al. ont aussi développé des NGs sur la base de NFs de Si et cristaux de quartz- $\alpha$  sur substrats flexibles pouvant atteindre 36,5 V de tension en circuit ouvert [55].



### 1.1.3.3 Structures « classiques » de générateurs piézo-macroscopiques

Parmi les structures « classiques » de récupérateurs d'énergie mécanique développés, on retrouve généralement quatre types d'architectures [56].

Les générateurs de type cantilever, dont l'architecture est présentée schématiquement sur la Figure 1.11a, sont très répandus car, pour une force de sollicitation donnée, ce sont les structures fournissant la plus grande déformation [57]. Le matériau piézoélectrique se présente sous la forme d'une poutre fixée par une de ses extrémités et oscillant librement de l'autre. Les vibrations environnantes sont ainsi transmises à travers la poutre par sa base fixe et permettent de faire osciller toute la structure. L'ajout d'une masse  $M$  (Figure 1.11a) sur l'extrémité libre du cantilever permet d'augmenter l'amplitude des oscillations et par conséquent le potentiel piézoélectrique généré par le matériau. Ce type de générateur se caractérise par une bande passante très étroite, typique des structures vibrantes à facteur de qualité élevé. Pour maximiser la puissance convertie, il faut que la fréquence de résonance de la poutre coïncide avec la fréquence des vibrations ambiantes, ce qui pose donc problème lorsque cette dernière varie dans le temps.

Les générateurs à diaphragme circulaire permettent de convertir l'énergie mécanique liée à un impact, en énergie électrique. Comme le montre la Figure 1.11b, ils se présentent sous la forme d'un disque de matériau piézoélectrique de faible épaisseur, dont le périmètre est bloqué dans un cadre circulaire métallique servant aussi d'électrode. Lorsqu'un objet est lâché à la surface du disque piézoélectrique, son impact génère des oscillations au sein de la membrane piézoélectrique permettant ainsi la conversion de l'énergie mécanique [58]. L'avantage de cette architecture est qu'elle permet de travailler avec des sollicitations lentes en pression, de manière périodique ou apériodique, ainsi que des vibrations. La récupération des vibrations se fait cependant sur des fréquences de résonance plus hautes que pour les cantilevers car le diaphragme est plus épais.

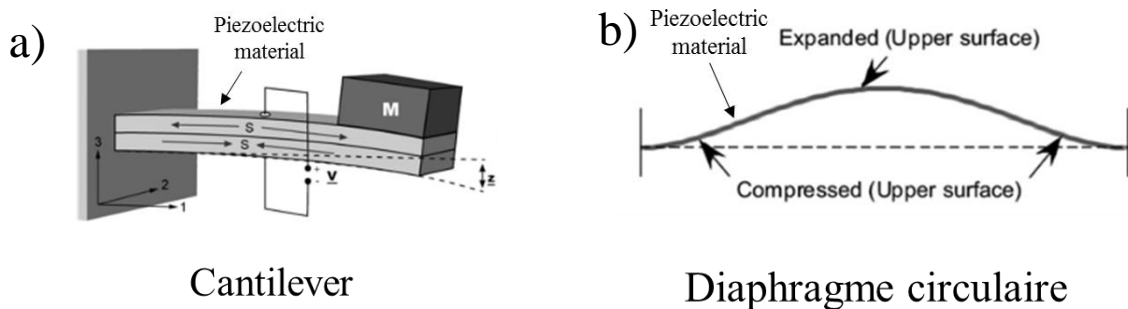


Figure 1.11 - Générateurs piézoélectriques de types a) cantilever [57] et b) diaphragme circulaire [56]

Les générateurs à architecture d'empilement dit « stack », permettent de récupérer l'énergie mécanique liée à des sollicitations en pression. Il s'agit d'empiler différentes épaisseurs de matériaux piézoélectriques en alignant leur axe de polarisation (Figure 1.12a) afin que la force mécanique appliquée sur le dispositif sollicite toutes les couches dans le mode  $d_{33}$ . Il est intéressant de l'utiliser dans le cas de sollicitations mécaniques appliquant de très grandes pressions [59],[60].

Enfin, les transducteurs de type cymbale sont des dispositifs permettant d'amplifier la force qui leur est transmise. L'architecture du transducteur est celle d'une couche de matériau piézoélectrique, recouvert d'un dôme métallique (Figure 1.12b). Lors de la sollicitation

mécanique de cette couche métallique, la force axiale reçue est transmise de manière radiale à la couche de matériau piézoélectrique ce qui provoque une grande déformation dans le plan de ce dernier. Cela permet ainsi d'augmenter le potentiel piézoélectrique généré et les performances en puissance du générateur [61].

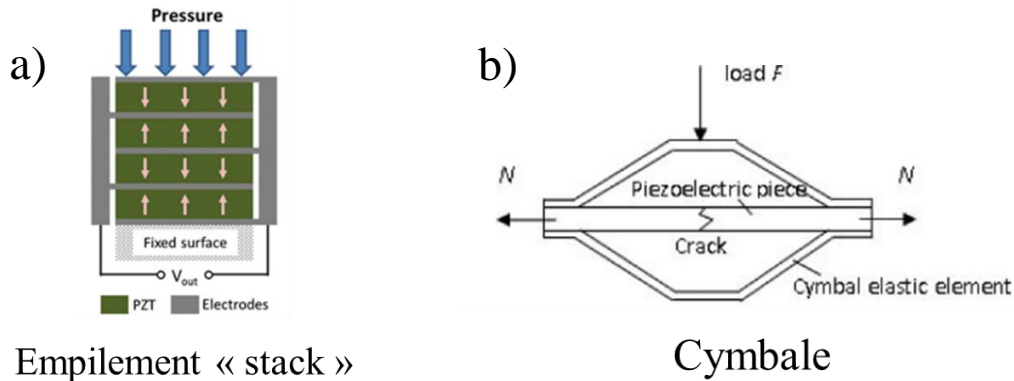


Figure 1.12 - Générateurs piézoélectriques de types a) empilement "stack" [56] et b) cymbale [57]

### 1.1.3.4 La piézoélectricité parmi d'autres phénomènes

Outre la piézoélectricité, il existe d'autres phénomènes sur lesquels il est possible de s'appuyer pour fabriquer des dispositifs de conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique. On retrouve, par exemple, des NGs triboélectriques, électrostatiques ou électromagnétiques qui présentent chacun des avantages et limitations qui leurs sont propres (Tableau 1-4). Les NGs triboélectriques et piézoélectriques intéressent beaucoup l'industrie puisque la variété des procédés de fabrication donne la possibilité de travailler à l'échelle micrométrique tout en restant sur des assemblages relativement simples. Cependant, ces technologies sont plutôt récentes et en constante évolution, ce qui ne fournit pas de recul vis-à-vis de leur vieillissement. Les dispositifs électrostatiques ont quant à eux le désavantage de devoir être préalablement polarisés électriquement afin de les rendre fonctionnels [62] et ne sont donc pas entièrement autonomes pour l'instant, cependant des pistes sérieuses sont engagées pour lever ce verrou [63],[64]. En effet, Boisseau et al. explorent l'utilisation d'électrets dans la fabrication de générateurs électrostatiques. Les électrets présentent l'avantage de ne nécessiter qu'une charge initiale pour être polarisés pendant une durée infinie, cela éviterait donc de devoir appliquer une polarisation continue au générateur électrostatique [65]. Les dispositifs électromagnétiques sont, pour leur part, très efficaces pour récupérer les sollicitations mécaniques à basse fréquence mais nécessitent une structure plus complexe et plus difficile à réaliser à l'échelle micrométrique.

Tableau 1-4. Comparatif des différentes technologies en compétition pour la récupération de l'énergie mécanique [66]–[69]

Phénomène	Avantages	Limites
<b>Piézoélectrique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Large bande de fréquences</li> <li>▪ Haute tension</li> <li>▪ Grande efficacité</li> <li>▪ Fabrication facile à échelle micrométrique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faible courant</li> <li>▪ Température limite de fonctionnement</li> <li>▪ Pas d'antécédents sur le vieillissement</li> </ul>
<b>Triboélectrique/ Electrostatique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Large bande de fréquences</li> <li>▪ Basses fréquences</li> <li>▪ Fabrication facile à échelle micrométrique</li> <li>▪ Haute tension</li> <li>▪ Grande efficacité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faible courant</li> <li>▪ Pas d'antécédents sur le vieillissement</li> </ul>

<b>Electrostatique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Large bande de fréquences</li> <li>▪ Basses fréquences</li> <li>▪ Fabrication facile à échelle micrométrique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Nécessité d'une polarisation électrique initiale</li> </ul>
<b>Electromagnétique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Basses fréquences</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faible tension</li> <li>▪ Peu efficace pour de faibles puissances</li> <li>▪ Fabrication difficile à échelle micrométrique</li> </ul>

Devant les différentes limites auxquelles font face les dispositifs de récupération de l'énergie mécanique, on assiste à l'apparition de NGs hybrides, visant à utiliser les propriétés complémentaires de plusieurs technologies tout en gommant leurs faiblesses.

Wang et al. ont par exemple mis au point un NG hybride composé des technologies i) triboélectrique permettant d'obtenir une grande tension avec cependant un faible courant et une très haute impédance et ii) électromagnétique qui se caractérise par un grand courant mais une faible tension. Il s'avère que le NG hybride est capable de récupérer et de convertir l'énergie mécanique issue d'une faible sollicitation mécanique à basse fréquence (0,4 à 2 Hz) pour alimenter différents composants électroniques (LED, LCD...) plus efficacement qu'avec chaque NG pris séparément [70].

L'équipe de Qian a aussi travaillé avec succès sur le développement d'un NG hybride triboélectrique/électromagnétique, en l'associant à une cellule photovoltaïque afin de créer un dispositif fournisseur d'énergie autonome dans des zones à risque de catastrophes naturelles et vents forts. Sa technologie de NG hybride a montré pouvoir charger un condensateur de 450  $\mu\text{F}$  à 2,2 V en 25 s pour de fortes sollicitations de vents [71]. A l'inverse, Wang et al. ont proposé un NG hybride similaire très sensible aux faibles frictions du vent autour de 0,03 N [72].

Il semble donc qu'une fois l'optimisation des technologies de récupération d'énergie mécanique « simples » (qui n'utilisent qu'un seul principe de récupération) réalisée, les perspectives de recherche s'orientent sur le couplage des différents phénomènes afin d'en tirer des performances optimisées.

## 1.2 Structures de nanogénérateurs et techniques de fabrication

Les différentes structures que peuvent prendre les NGs piézoélectriques, ainsi que les techniques de fabrication mises en jeu, représentent un facteur clé à la fois dans l'adaptabilité des dispositifs aux applications ciblées, et dans la gestion des propriétés des matériaux centraux et par conséquent la gestion des performances finales des dispositifs. Il est donc important de faire l'état de l'art des procédés de fabrication et, en parallèle, de bien cibler les attentes industrielles et scientifiques, afin de pouvoir sélectionner les méthodes de fabrication les mieux adaptées au contexte du projet.

### 1.2.1 Les architectures possibles de nanogénérateurs piézoélectriques

La structure des NGs piézoélectriques dépend de l'environnement d'application ciblé. Différents défis techniques peuvent, de plus, apparaître en fonction du choix de la structure. Cette section présente les deux grandes familles de NGs piézoélectriques.

#### 1.2.1.1 NG et enjeux associés aux NFs

Un matériau piézoélectrique peut être exploité sous différentes formes, d'un point de vue macroscopique tel que cela a été vu section 1.1.3.3 ou bien d'un point de vue

microscopique. En effet, les avancées de la recherche sur la structuration des matériaux et la diminution d'échelle, ont mis en avant l'amélioration ou les changements des propriétés des matériaux en fonction de leur forme. De ce fait les nanostructures telles que les NFs, les nanomurs, les nano-hélices, etc. ont gagné en intérêt puisqu'ils possèdent souvent des propriétés mécaniques et électriques améliorées, mieux adaptées aux applications telles que la récupération de l'énergie mécanique. Dans le cas des NFs, l'amélioration de leurs propriétés piézoélectriques peut être obtenue grâce à de meilleures propriétés mécaniques. Ainsi, en plus de leur résistance à l'usure [73], leur superplasticité ne génère pas de fracture de leur structure pour des angles de flexion pouvant aller parfois jusqu'à 90°[74]. Par ailleurs, les NFs s'avèrent beaucoup plus sensibles aux déformations de très faibles amplitudes ce qui les rend efficaces sur de larges échelles de fréquence pour générer de l'électricité, et ceci, sans nécessairement fonctionner à la résonance [74]. Enfin, le rapport d'aspect des NFs offre de plus larges possibilités de fonctionnalisation du matériau à l'origine de modifications de ses propriétés. Ce sont ces différents arguments qui ont justifié et motivé le choix de travailler sur des NGs piézoélectriques intégrant des NFs au sein du projet EnSO.

### ***1.2.1.2 Structure et principe de fonctionnement des NGs piézoélectriques intégrant des NFs verticaux***

Un NG piézoélectrique intégrant des NFs verticaux (VING), dont la structure est présentée Figure 1.13a, fonctionne de la même façon qu'un NG intégrant un matériau piézoélectrique massif (section 1.1.3.3). Le réseau de NFs est directement synthétisé, selon différentes méthodes qui seront détaillées dans les parties suivantes, sur un substrat recouvert d'une électrode inférieure et d'une couche d'ensemencement (la même couche peut d'ailleurs jouer les deux rôles). Une matrice polymérique vient ensuite encapsuler les NFs pour les isoler les uns des autres et apporter de la robustesse au dispositif, avant le dépôt de l'électrode supérieure. C'est l'appui mécanique à la surface du dispositif, selon l'axe de polarisation naturel des NFs qui va les déformer, et ainsi générer une différence de potentiel entre leurs électrodes (Figure 1.13b). Les nanofils étant orientés selon leur axe  $c$ , ils sont donc polarisés selon leur hauteur, au sens de la piézoélectricité, et sont donc principalement exploités selon le mode longitudinal. Ce type de NG est capable de récupérer et convertir l'énergie mécanique en énergie électrique de nombreux types de sollicitations verticales, soit directement par compression, soit indirectement par flexion du NG. Pour qu'il y ait conversion piézoélectrique, il faut que la sollicitation mécanique soit variable dans le temps, même s'il s'agit d'une sollicitation quasi-statique, c'est-à-dire à très basse fréquence comparé à la fréquence de résonance naturelle des NFs. Celle-ci est généralement de l'ordre de la centaine de MHz pour un NF de 600 nm de long [75].

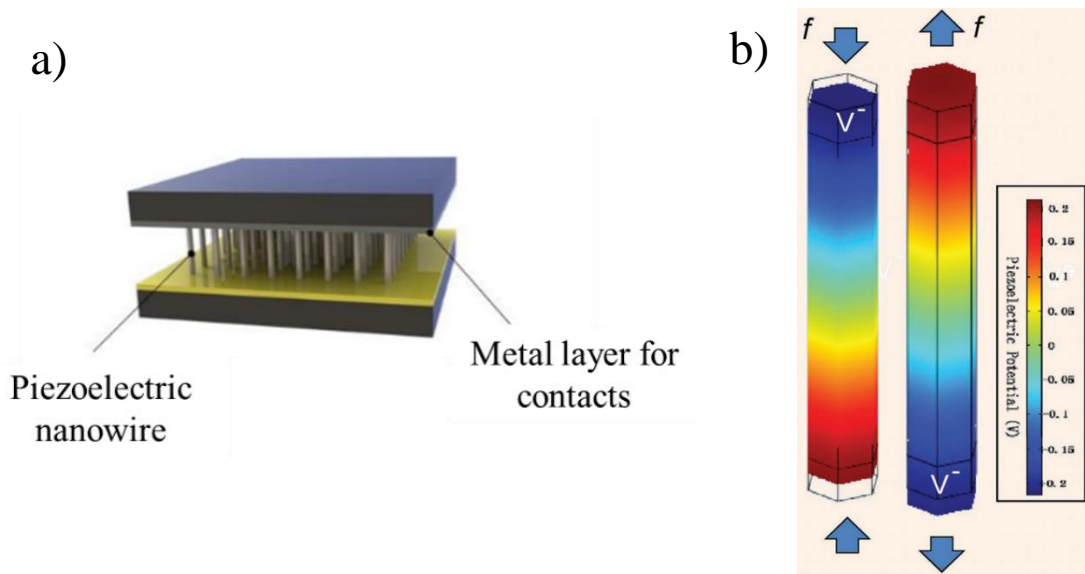


Figure 1.13 – a) Structure de base d'un VING [76] et b) sollicitation mécanique  $f$  verticale d'un NF en compression et elongation [77]

Le défi majeur des VINGs est d'obtenir un réseau de NFs avec un bon alignement afin de limiter les interactions entre les NFs et avec des longueurs homogènes pour garantir une surface plane en vue du dépôt de l'électrode supérieure. Les interactions parasites entre les NFs pourraient mener à des effets d'écrantage où les charges libres présentes dans les NFs viennent compenser le potentiel piézoélectrique généré par leurs NFs voisins et ainsi diminuer le potentiel global du réseau de NFs [78]. Par ailleurs, un mauvais alignement des NFs pourrait mener à des effets de décharge interne, entre NFs, lors de la sollicitation du NG. Il est donc important de contrôler au maximum la morphologie et les propriétés des NFs afin de limiter tout effet parasite pouvant nuire aux performances finales des NGs.

### 1.2.1.3 Structure, principe de fonctionnement et méthodes de fabrication des NGs intégrant des NFs latéraux

Un NG piézoélectrique intégrant des NFs latéraux (LING), se base sur la sollicitation d'un NF par flexion, c'est-à-dire que les NFs sont pliés, de manière à subir une compression et une elongation autour de la position de la ligne neutre dans le NF ( $\epsilon_z = 0$ , Figure 1.14a). Cette déformation longitudinale est à l'origine de l'apparition d'une différence de potentiel dans le matériau (Figure 1.14a). La fabrication d'un LING reste un exercice plus délicat que pour les VINGs car il est donc nécessaire d'orienter les NFs dans la position voulue comme le décrit la Figure 1.14b.

Pour ce faire, deux approches sont possibles. La première consiste à réarranger latéralement des NFs issus d'une croissance verticale sur un substrat ou des NFs directement synthétisés en solution. De nombreuses techniques de manipulation et de réarrangement des NFs ont été mises au point pour la fabrication de microsystèmes, parfois avec une nécessité de très bonne précision spatiale. L'utilisation d'une station sous pointes ou de pinces optiques pour gérer manuellement les NFs un par un [79], [80], est une technique de manipulation de micro/nano structures très précise qui a pu être testée par Wang, pionnier en matière de recherches sur les dispositifs piézoélectriques et triboélectriques. Elle présente cependant peu d'intérêt à la fois pour une mise en œuvre sur de larges surfaces et un développement industriel.

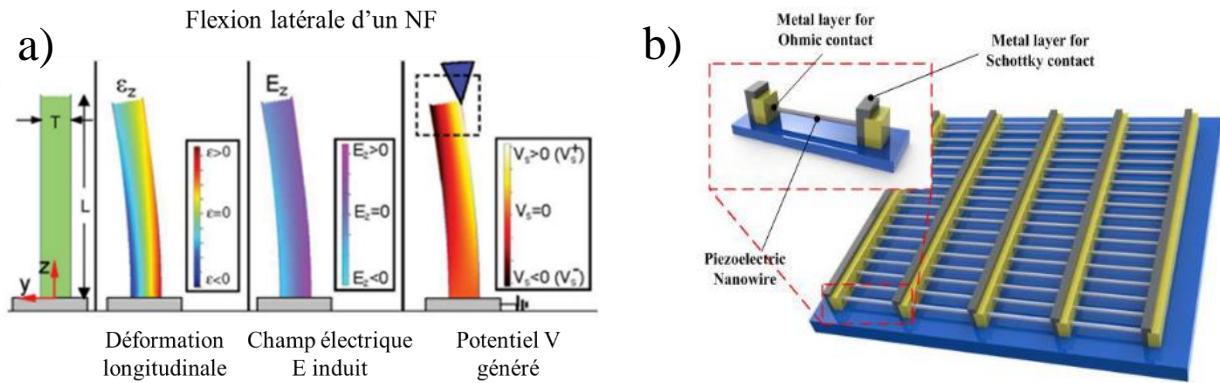


Figure 1.14 – a) Sollicitation mécanique latérale d'un NF [81] et b) exemple de structure d'un LING [76]

Les techniques d'alignement par interaction électrique, électrostatique ou magnétique avec les NFs [82],[83], s'avèrent quant à elles plus efficaces et rapides pour orienter sélectivement un ensemble de NFs, synthétisés en solution, sur les surfaces cibles (électrodes ou surfaces chimiquement actives).

On retrouve aussi les alignements physiques s'appuyant sur l'orientation des NFs grâce à des écoulements microfluidiques à l'aide de micro-canaux [84] ou encore l'approche Langmuir-Blodgett. Cette approche permet d'aligner des NFs en solution en effectuant une compression calibrée de la surface du microfilm qu'ils occupent, pour ensuite être transférés sur substrat solide grâce à des techniques de trempage vertical ou de soulèvement horizontal [85]. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir contrôler l'espacement entre les NFs alignés grâce à la force de compression appliquée ou à la vitesse de transfert.

L'impression par contact/roulement [86],[87] s'effectue en faisant croître les NFs sur un support plan ou cylindrique, pour ensuite les transférer sur un second support, grâce à un contact direct entre les deux surfaces, sous forme de glissement ou de roulement. L'organisation des NFs va ainsi rester intacte mais leur orientation sur le substrat passe de verticale à horizontale. Cette méthode est uniquement mécanique et s'effectue à température ambiante, ce qui permet de l'adapter à de larges surfaces.

Enfin, la technique par bullage, illustrée Figure 1.15a-e par les travaux de Yu et al. [88], se base sur la création d'une bulle dont les parois constituent un film liquide contenant des NFs alignés vraisemblablement grâce aux contraintes de cisaillement qui s'appliquent dans le liquide visqueux formant cette bulle. Cette méthode a permis à l'équipe de Yu d'exploiter la surface de différents types de matériaux, incurvée ou non et pour des dimensions d'au moins  $22,5 \times 30 \text{ cm}^2$ . Les travaux sur cette technique sont moins répandus dans la littérature, cependant, Wu et al. ont récemment appliqué avec succès cette technique pour aligner des NFs ultra-longues ( $100 \mu\text{m}$ ) de sulfure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  associés à une solution de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), ceci pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques [89].

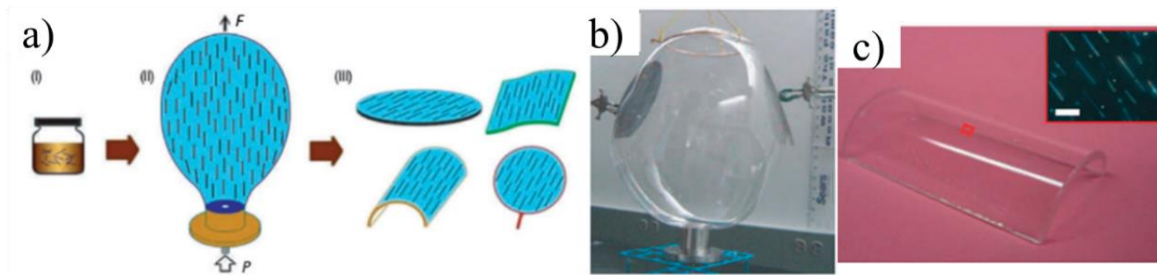


Figure 1.15 - Illustration de la technique de bullage pour l'alignement des NFs, mise au point par Yu et al. [88]. a) Technique en trois étapes i) suspension polymérique de NFs, ii) gonflage de la bulle et iii) transfert du film sur différents supports. b) photo de la bulle polymérique en expansion, c) exemple de dépôt sur un support plastique incurvé

La seconde approche, plus directe mais tout aussi délicate, consiste à faire croître les NFs directement en position latérale sur le support cible. Cela présente l'avantage d'éviter un maximum d'étapes de procédés intermédiaires ou additionnelles qui pourraient compromettre l'intégrité de l'échantillon. Les méthodes employées sont variées : croissances par bain chimique ou décomposition hydrothermale [90],[91] (Figure 1.16a), par électrofilage [85],[92] (Figure 1.16b) ou encore méthodes de liaison en faisant croître les NFs entre deux surfaces cibles [93] (Figure 1.16c). Ces techniques peuvent aussi être employées pour la croissance de NFs verticaux, cependant elles sont ici détournées au profit d'une croissance horizontale en utilisant des masquages ou des matériaux réactifs pour définir les zones cibles et orienter la croissance des NFs.

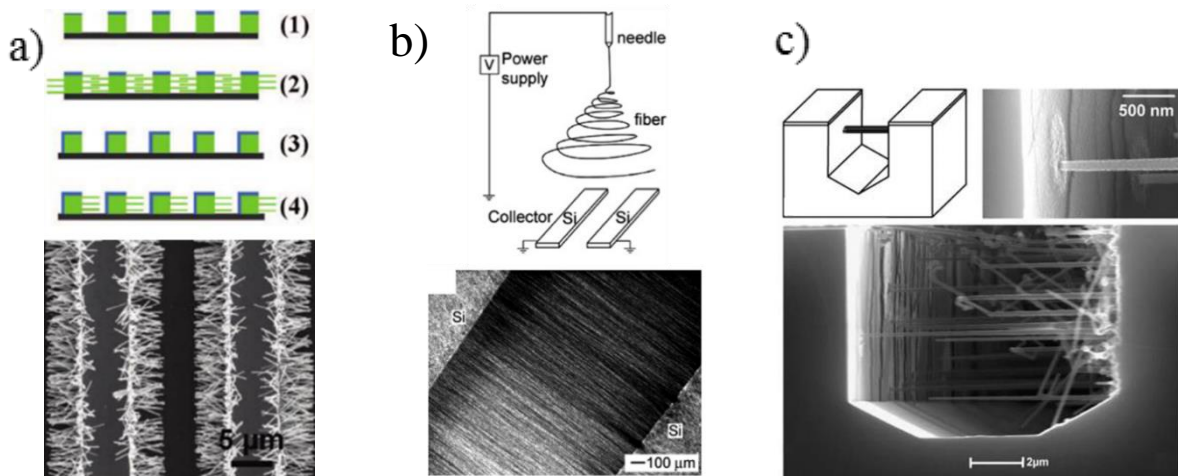


Figure 1.16 – Exemples et résultats de méthodes de croissance de NFs latéraux par a) bain chimique, b) électrofilage et c) liaison entre deux surfaces issus des travaux respectifs des équipes de Qin [91], Li [94] et Islam [93]

Comparativement, les NGs intégrant des NFs verticaux restent aujourd'hui la structure la plus facile à réaliser. La densité des NFs dans les LINGs reste faible comparé aux VINGs, ce qui diminue leur niveau de réponse électrique aux déformations, et donc leurs performances. Par ailleurs, des essais de fabrication de LINGs ont été menés au GREMAN par Kiron Prabha Rajeev et les faibles performances ont orienté le choix de l'équipe vers les VINGs.

### 1.2.2 Techniques de fabrication des Nanofils

La fabrication d'un NG repose sur la synthèse et la structuration de son matériau actif. Il est donc important de choisir le meilleur angle de travail pour réaliser un procédé efficace menant à la réalisation optimale du NG. Historiquement, deux modes de pensée drastiquement

opposés sont généralement appliqués pour la fabrication des NFs qui intègrent la structure d'un NG vertical. Ils sont détaillés dans cette partie.

### 1.2.2.1 Approche descendante dite « top-down »

L'approche top-down consiste à partir du matériau massif et à en retirer de la matière jusqu'à atteindre la structure plus complexe souhaitée qui apportera de la valeur ajoutée à l'ensemble. Cette approche fait souvent appel à différentes techniques de lithographie associées à des étapes de dépôt de couches minces et de gravures, dont certaines sont présentées ci-dessous.

#### Lithographie optique

La lithographie est une technique utilisée pour définir un masquage à la surface d'un échantillon qui va permettre de créer des motifs et de fabriquer des structures plus ou moins complexes de matériaux. Pour ce faire, on utilise une résine sensible qui, lorsqu'exposée à une source d'énergie (ultraviolet UV, électrons, rayons X), va réagir pour dessiner un motif à la surface de l'échantillon grâce au masque qui bloque l'énergie du rayonnement dans les régions adéquates. L'image de ce motif sera alors ensuite transférée à l'échantillon grâce à des étapes de gravure. Dans le cas d'une lithographie optique, la résine est photosensible et exposée aux rayonnements UV. Les caractéristiques associées à la résine sont très importantes et doivent être adaptées au travail que l'on souhaite réaliser [95]. On trouve en effet deux types de résine dont l'impact sur la lithographie est schématisé Figure 1.17. Lorsqu'insolée par les rayonnements incidents, la résine positive va réagir de telle façon qu'un fois plongée dans un solvant, lors de l'étape de développement, elle va se dissoudre (Figure 1.17a). A contrario, la résine négative est renforcée lors de son exposition aux rayonnements et reste la seule partie non dissoute après le développement (Figure 1.17b).

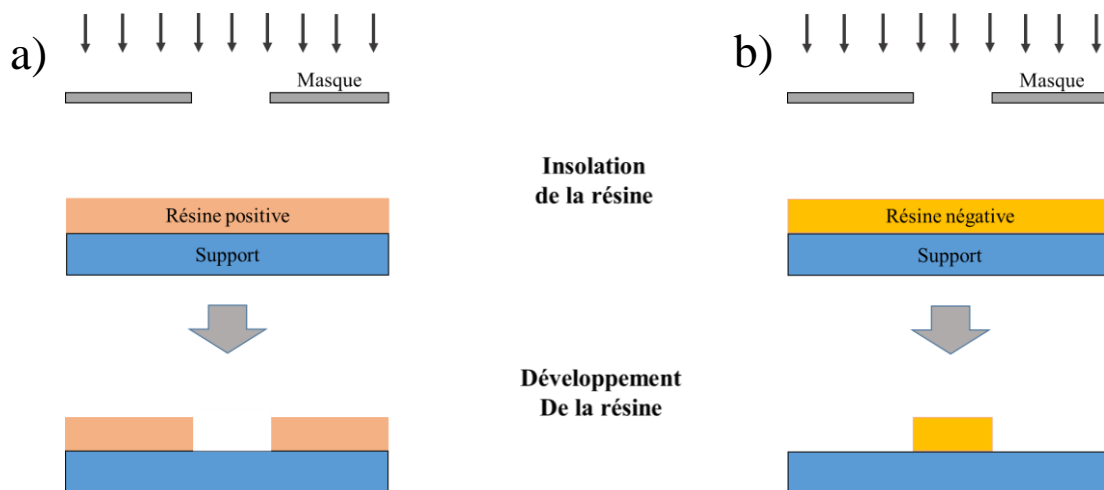


Figure 1.17 - Principe de lithographie avec utilisation de résine a) positive et b) négative

Cette technique extrêmement utile dans la fabrication de composants de micro-électronique, atteint cependant ses limites à mesure que la taille des structures souhaitées diminue. En effet, avec la diminution d'échelle, le phénomène de diffraction optique qui intervient fait perdre énormément de résolution à cette technique.



### ***Lithographie électronique (ou à faisceau d'électrons, EBL)***

Contrairement à la lithographie optique, la lithographie électronique n'est pas soumise aux limitations dues au phénomène de diffraction de la lumière. En effet, il s'agit ici d'utiliser un faisceau d'électrons focalisé pour réaliser directement et sans masquage, l'impression du schéma souhaité dans la résine. L'avantage est que ce faisceau d'électrons est adressé sur l'échantillon et permet d'accéder à une très grande précision à l'échelle nanométrique. La Figure 1.18 montre l'exemple d'un réseau de NFs de Silicium (Si) d'une largeur de 80 à 135 nm, réalisés en lithographie électronique par Park et al. [96]. Cependant, cette technique est difficilement applicable à de la fabrication en série puisqu'elle est très coûteuse et lente dans sa réalisation.

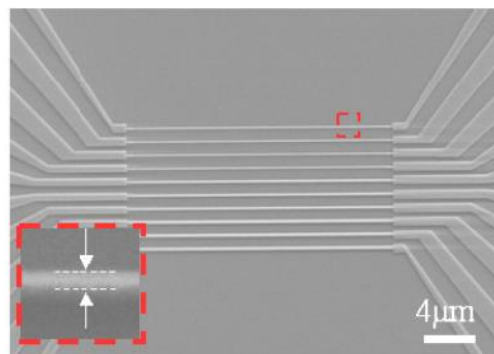


Figure 1.18 - NFs de Si fabriqués à partir d'une approche top-down utilisant la lithographie électronique [96]

### ***Lithographie par nano-impression (NIL)***

La technique de lithographie NIL, brevetée en 1998 par Chou [97] et décrite Figure 1.19, consiste à former, à l'aide d'un tampon d'impression, un marquage dans une résine puis à réaliser une ou plusieurs étapes de gravure pour compléter le schéma de la structure souhaitée [98]. Bien que ce procédé permette la réalisation de motifs en dessous de 100 nm, il reste limité par la résolution que les caractéristiques du matériau utilisé autorisent.

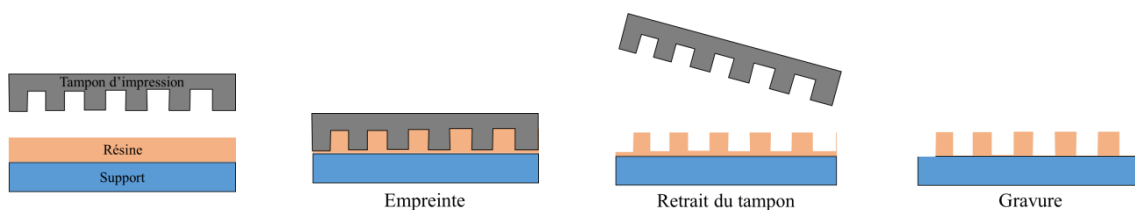


Figure 1.19 - Schématisation du procédé de nano-impression pour la fabrication de structures de type plots et NFs

Cette technique est encore à l'étude et améliorée puisqu'en 2010 un autre brevet proposant une méthode de création de motifs de couches actives par lithographie NIL a été proposé par Wan et al [99]. Plus récemment en 2018, un nouveau brevet [100] a été soumis par Shenzhen China Star Optoelectronics Technology Co., Ltd., sur des méthodes de fabrication de motifs de lithographie NIL, démontrant bien l'intérêt des industriels.

### ***La gravure ionique réactive (RIE)***

La RIE est un type de gravure sèche des semi-conducteurs, qui permet de structurer un matériau massif grâce à un plasma d'ions de haute énergie, physiquement et chimiquement actif, qui va réagir avec le matériau cible. Cette technique, souvent couplée à une étape de lithographie, s'avère efficace pour graver les matériaux d'épaisseur moyenne mais comporte le désavantage de graver de manière isotrope le matériau et donc de créer des profils de gravure

n'étant pas toujours très précis à mesure que l'on travaille à des échelles de plus en plus petites. La Figure 1.20 présente un exemple du procédé RIE utilisé par Yang et al. pour la fabrication de NFs de diamant à l'aide d'un masque en nanoparticules de diamant [101] et ne nécessitant pas d'étape de lithographie intermédiaire.

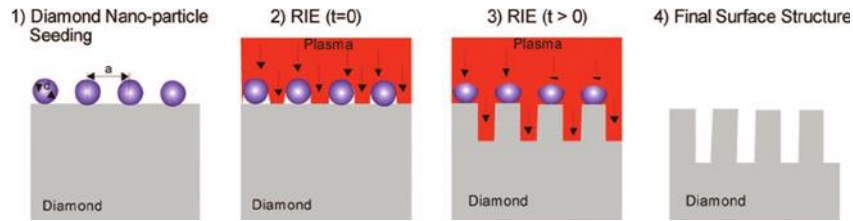


Figure 1.20 - Exemple d'approche top-down. Schéma de fabrication de NFs de diamant, avec  $d$  le diamètre de la nanoparticule de diamant et  $a$  la distance inter-particulaire [101]

L'approche top-down a longtemps été utilisée pour le design et l'intégration de structures dans la micro-électronique, cependant avec la diminution d'échelle et l'augmentation de la densité de systèmes sur puce électronique, de nombreuses contraintes physiques apparaissent et il est de plus en plus difficile d'adapter les techniques de fabrication à la finesse des systèmes demandée.

### 1.2.2.2 Approche ascendante dite « bottom-up »

L'approche bottom-up se base sur la construction ou l'auto-assemblage d'une structure à partir de briques élémentaires plus petites. Elle a gagné en attention ces dernières années puisqu'elle permet de construire plus aisément certaines structures devenues difficiles à obtenir avec la méthode top-down. Par ailleurs, cette approche offre aussi la possibilité de doper les matériaux pendant leur formation et donc d'ajuster leurs propriétés en fonction des applications visées. Parmi les techniques les plus utilisées on retrouve par exemple le procédé Vapeur-Liquide-Solide (VLS), l'épitanie par jets moléculaires (MBE), ou encore le dépôt en bain chimique (CBD).

#### Synthèse Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

La méthode VLS est une technique de synthèse des NFs, initialement présentée par Wagner et Ellis [102], très répandue en recherche, qui donne l'avantage d'obtenir des NFs extrêmement alignés. Il s'agit de s'appuyer sur l'utilisation d'un catalyseur métallique (Au, Fe, Sn...) qui va former des gouttes d'alliage métallique à la surface de l'échantillon pour guider la croissance du NF (Figure 1.21a). En effet, à mesure que le flux gazeux de précurseurs est injecté au-dessus de l'échantillon, il est absorbé par les gouttes jusqu'à atteindre la sursaturation à l'issue de laquelle le précurseur précipite sous la goutte pour former le matériau recherché (Figure 1.21b) et va continuer de croître pour former la structure 1D schématisée Figure 1.21c. L'utilisation du catalyseur métallique permet ainsi de mieux contrôler de nombreux paramètres associés à la structure du NF obtenu, tels que le diamètre, la cristallinité ou la direction de croissance. Cependant, pour la formation de ces NFs de haute qualité cristalline, ce procédé requiert de travailler sur une gamme de haute température entre 300 et 1100°C en fonction du matériau synthétisé. Cela présente le désavantage de ne pouvoir être adapté aux substrats flexibles, qui sont généralement des polymères. De plus, la VLS est très énergivore et n'est pas encore optimisée pour un développement à l'échelle industrielle.

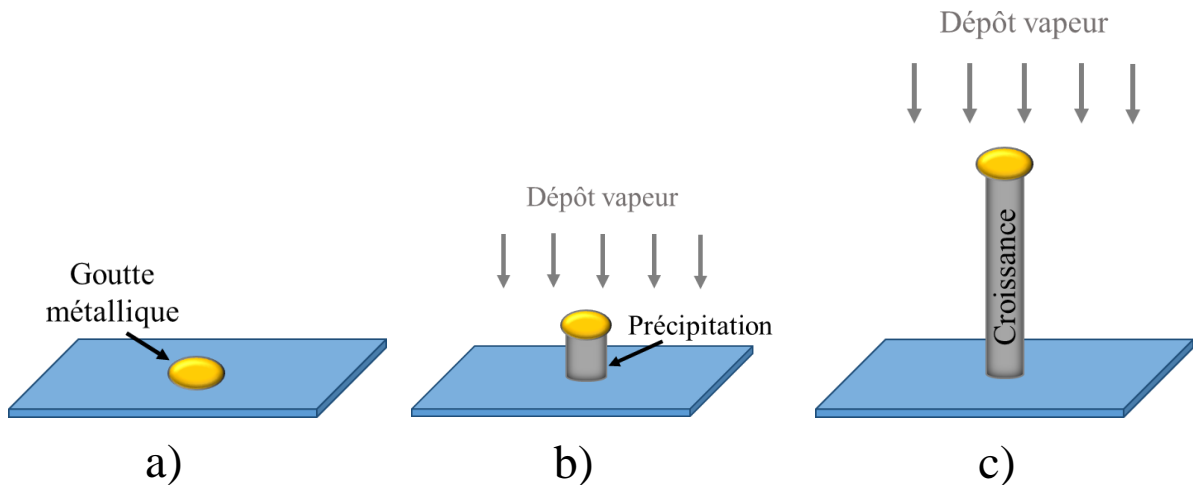


Figure 1.21 - Procédé de croissance d'un NF par VLS. a) dépôt de la goutte de catalyseur métallique, b) sursaturation du catalyseur et précipitation des précurseurs pour former les cristallites, c) croissance du NF

Outre l'utilisation de la VLS pour la fabrication de NFs de Si [103]–[105] ou de ZnO [106]–[108], qui restent des matériaux classiquement utilisés, aujourd'hui une grande variété de NFs issus de différents matériaux sont synthétisés (bore [109], ZnS [110], SnO<sub>2</sub> [111], pérovskites [112]), et utilisés majoritairement dans des applications de microélectronique ou d'optoélectronique.

#### ***Épitaxie par jets moléculaires (MBE)***

La MBE est une technique de dépôt de matériaux sous ultra-vide, qui consiste à envoyer un flux d'atomes à la surface d'un échantillon pour faire croître des structures cristallines. Dans le cas de creusets contenant des matériaux solides, ces derniers sont chauffés jusqu'à ce que l'énergie fournie au système soit suffisante pour sublimer les atomes et créer un gaz de précurseurs qui va venir se condenser à la surface de l'échantillon. Les atomes en contact avec la surface vont ensuite se réarranger pour former un film mince de haute qualité cristalline. L'utilisation de différentes cibles de matériaux permet de réaliser des réactions pendant le dépôt. Dans la littérature on retrouve l'utilisation de cette technique surtout pour les synthèses de NFs de nitrure de gallium GaN [113],[114], d'arséniure de gallium (GaAs) [115]–[120] et de Si [121],[122].

#### ***Dépôt en bain chimique (CBD)***

La fabrication de nanostructures ou films minces par CBD est une technique qui met en jeu la croissance de matériaux dans un bain de précurseurs dont le solvant est généralement aqueux. Lorsque le substrat est plongé dans le bain, une première étape de nucléation permet aux cristallites du matériau cible de se former pour ensuite continuer avec l'étape de croissance de la particule ou de la structure. Cette technique a l'avantage d'être peu coûteuse, facile à mettre en place et de pouvoir être appliquée à de grandes surfaces de substrat, ce qui la rend intéressante pour l'industrie. Elle nécessite très souvent d'être effectuée à chaud et dans le cas d'un réacteur soumis à des conditions de plus hautes pression et température, on parle de croissance hydrothermale. De nombreux paramètres de synthèse, tels que les précurseurs et leur concentration, la température ou le temps de croissance, sont liés et rendent parfois difficile le contrôle du procédé.

L'insertion des NFs synthétisés par une approche bottom-up, dans des dispositifs de micro-électronique, est longtemps resté un défi de taille pour la communauté scientifique car

cela requiert un grand contrôle de la morphologie et de l'arrangement des réseaux de NFs. Or avec les méthodes CBD, les NFs synthétisés sont généralement désordonnés. Cependant, de nombreuses études ont été menées pour améliorer et optimiser ces techniques dont certaines, comme la croissance hydrothermale, présentent un vrai intérêt industriel pour une fabrication en série.

Le Figure 1.22 est extraite du rapport publié par Hobbs et al., qui tente de comparer les caractéristiques inhérentes à différentes approches bottom-up et top-down, ainsi que les techniques qu'elles utilisent. Cela nous donne un aperçu de la résolution atteignable par certaines techniques [123]. On retrouve des techniques présentées précédemment mais d'autres également, comme la lithographie par auto-assemblage dirigé (DSA), la croissance épitaxiale par masquage d'oxyde d'aluminium (AAO), la lithographie nano-sphère (NSL).

Fabrication Technique	Minimum Feature Size
Top-Down Optical Lithography	< 10 nm
Interference Lithography	< 15
Direct-Write Charged Particle Lithography	< 5 nm
NIL	< 10 nm
SPL	< 1 nm
DSA	< 5nm
AAO	< 20 nm
Bottom-Up EBL Synergy	< 30 nm <sup>25</sup>
NSL	< 15 nm

Figure 1.22 - Comparaison de différentes techniques de fabrications de nanostructures et les limites de tailles pouvant être atteintes [87]

Chacune des approches top-down et bottom-up présentant des limitations mais aussi des avantages non négligeables, il n'est pas à exclure de les combiner pour utiliser de manière optimale les techniques complémentaires qu'elles proposent [124], [125]. En effet, Consonni et al. ont, par exemple, présenté une méthode de croissance de NFs dans un bain de précurseurs sur un substrat possédant des motifs dessinés par lithographie électronique pour guider la croissance [126], ceci afin de mieux orienter et contrôler la croissance des NFs et d'optimiser ainsi leurs propriétés. Wei et al. ont aussi tenté cette approche en utilisant la lithographie par interférence laser [4]. Jin et al. ont quant à eux combiné le procédé VLS à un masquage par lithographie, à l'aide de nano-sphères auto-assemblées, pour déposer les gouttes d'au servant de catalyseur à la croissance de NFs de ZnO [102].

## 1.3 Le ZnO, un matériau prometteur ?

### 1.3.1 Structure et propriétés du ZnO

Le ZnO fait partie de la famille des matériaux semiconducteurs II-VI à large bande interdite (3,37 eV) possédant une grande énergie d'exciton de 60 meV, ce qui le rend généralement très attrayant pour une utilisation dans des applications d'optoélectronique

utilisant l'ultraviolet (UV), telles que les photodétecteurs UV, les diodes électroluminescentes (LED) ou les lasers. Dans le cadre de son intégration dans les NGs piézoélectriques, ce sont ses coefficients piézoélectriques qui sont intéressants car cela implique que le ZnO peut générer une tension sous l'effet d'une faible déformation cristalline.

Il existe trois types de structures cristallines de ZnO : cubique blende, hexagonale wurtzite et cubique rocksalt. Les structures cubique blende et hexagonale wurtzite (Figure 1.23a-b), sont les deux structures les plus abondantes et s'avèrent assez similaires au regard de leur arrangement cristallographique d'atomes. Dans ces deux structures, chaque atome de zinc (Zn) possède quatre atomes d'oxygène (O) voisins et elles ne diffèrent que par rapport à la valeur angulaire de l'unité tétraédrique adjacente. La structure hexagonale wurtzite est reconnue pour être thermodynamiquement plus stable à température ambiante. Cela est notamment dû à la différence d'électronégativité entre les atomes de Zn et d'O qui placent le caractère des liaisons du cristal, à la frontière entre ionique et covalent [127]. En effet, en plus d'une bonne symétrie cristallographique, le ZnO blende présente des liaisons plus covalentes qui le rendent certes, plus adapté aux applications de semiconducteurs, mais cependant moins stable. Des études menées entre autres par les équipes de Lawaetz et d'Ashrafi et al., sur ces deux structures, ont rapporté et souligné une relation étroite entre la stabilité cristallographique et la déviation du rapport de paramètres de maille  $c/a$  de sa valeur idéale de 1,633 [127],[128]. Lawaetz a établi la relation entre la distorsion et l'ionicté :  $ZC/h\omega_p$  (avec  $Z$  la valence effective,  $C$  la différence d'électronégativité de Philipps,  $h\omega_p$  l'énergie du plasma du gaz d'électron de valence), et en déduit que si ce rapport est supérieur à 0,74, une structure de type wurtzite est favorisée car plus stable. C'est en effet le cas du ZnO qui présente une valeur de 0,95 [128]. Par ailleurs, comme cela a été détaillé précédemment en section 1.1.3, c'est l'absence de centre de symétrie qui donne son caractère piézoélectrique à la structure wurtzite et qui, par conséquent, est intéressant pour le développement d'applications de récupération d'énergie.

La structure cubique rocksalt peut, quant à elle, être obtenue par transformation de la structure wurtzite par application d'une haute pression, rapportée dans la littérature proche de 9,5 GPa [129]. Chaque atome de zinc est entouré de six atomes d'oxygène et la structure s'avère métastable à plus basse pression, ce qui ne convient donc pas aux conditions de fabrications recherchées dans ce projet.

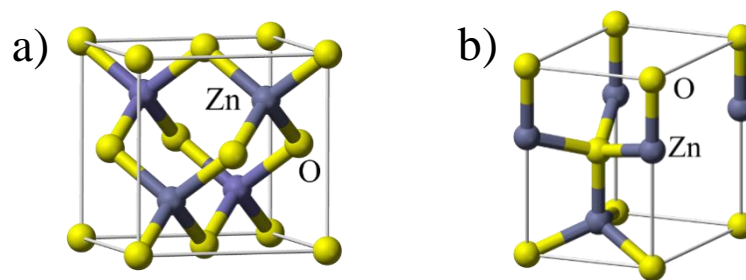


Figure 1.23 - Structures a) cubique blende et b) hexagonale wurtzite d'un cristal de ZnO

Cette structure wurtzite préférentielle dans le ZnO massif se retrouve aussi lors de la croissance de NFs [130], qui se constituent d'un enchaînement de plaques d'atomes d'O et de Zn dans le plan  $c$  comme cela est mis en avant sur la Figure 1.24. Les mécanismes de formation des NFs de ZnO sont encore très débattus au sein de la communauté scientifique, notamment quant au rôle des différents précurseurs pouvant intervenir dans les différentes méthodes de synthèses, mais aussi quant au rôle de la structure et de la polarité des cristaux servant de support de croissance. Le rôle des précurseurs propres à la synthèse de NFs de ZnO et les enjeux

associés, seront définis en détail dans le Chapitre 2. Ici nous nous focalisons sur les questions de polarité associées aux cristaux de ZnO et au contrôle de la croissance des NFs. Des études [131]–[133] ont en effet rapporté l'importance de l'orientation cristalline et de la polarité des sites de nucléation de ZnO, dans l'initiation de la croissance et la morphologie finale des nanostructures de ZnO et ce plus spécifiquement pour les croissances par CBD [134].

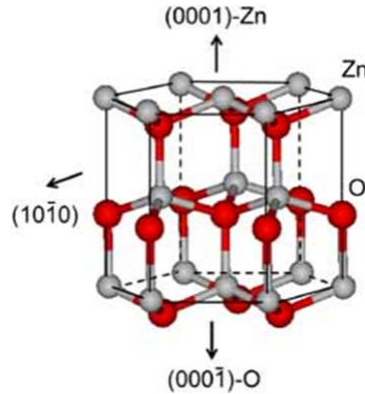


Figure 1.24 – Structure wurtzite de ZnO présentant en  $(0001)$  la face polaire Zn et en  $(000\bar{1})$  la face polaire O, orientées dans le plan d'axe  $c$  et la face non polaire dans le plan d'axe  $m$   $(10\bar{1}0)$  [135]

Guillemin et al. ont en effet montré que l'utilisation de monocristaux de ZnO orientés dans le plan  $c$  avec des faces polaires O chargé négativement, ou Zn chargé positivement, mène à la croissance de NF de ZnO, tandis que les monocristaux de ZnO possédant des faces non polaires, orientées dans le plan  $a$  ou  $m$ , débouchent sur la croissance de structures 2D de ZnO [134]. Cette croissance préférentielle des NFs de ZnO sur les faces polaires dans le plan  $c$ , dans le cas d'une synthèse en bain chimique, peut s'expliquer par les fortes interactions électrostatiques entre les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Zn}^{2+}$  présents en solution, avec les terminaisons cristallines de ces faces polaires chimiquement actives. Il semble que l'énergie de surface du plan  $c$  soit supérieure à celle des plans  $a$  et  $m$ , favorisant ainsi la minimisation de l'énergie libre au sein du cristal et donc la croissance selon l'axe  $c$ . Le contrôle de la polarité de surface des NFs de ZnO est un point clé de la maîtrise des propriétés du matériau puisque cela permet de gérer la réactivité, la stabilité et la morphologie du matériau en fonction des applications souhaitées [136].

Contrairement aux nombreuses études [136]–[138] ayant rapporté une polarité des NFs de ZnO majoritairement selon la terminaison Zn, Consonni et al. ont étudié et réalisé des croissances des NFs de ZnO en solution à partir de sites de nucléation orientés dans le plan  $c$  et dont la polarité peut être changée en terminaison O ou Zn [126], prouvant ainsi que la polarité des NFs de ZnO en solution n'est pas limitée à une polarité Zn.

### 1.3.2 Les défis liés au ZnO

Aujourd'hui, le manque de contrôle des défauts et du dopage du ZnO constitue un obstacle au développement de technologies efficaces et performantes. La recherche s'applique donc à comprendre le rôle et l'impact des différents défauts pouvant apparaître au sein du ZnO ainsi que l'origine de son dopage, pour, à l'avenir, réussir à gérer et adapter les propriétés de ce matériau en vue d'applications spécifiques.

#### 1.3.2.1 Défauts présents dans le ZnO

La présence de défauts au sein d'un matériau tel que le ZnO peut induire énormément de conséquences sur ses propriétés et donc sur l'application qu'on souhaite en faire. Les défauts,

qu'ils soient issus des conditions de croissance du ZnO ou bien d'impuretés, sont en effet capables d'introduire des niveaux d'énergie intermédiaires dans la largeur de bande du semiconducteur, menant ainsi à des transitions intermédiaires au sein du matériau [139]. De ceci peut découler une altération des propriétés optiques, de la conduction, de la quantité et de la durée de vie de porteurs de charges, pouvant mener à une altération des performances attendues du ZnO lors de son intégration dans différents dispositifs.

Afin d'étudier la présence et l'évolution des défauts au sein d'un matériau, il est important de connaître certaines caractéristiques clés qui leur sont associées. On retrouve par exemple les propriétés électriques, l'énergie de formation et les barrières d'énergie de migration ou de diffusion de ces défauts au sein de la maille cristalline. Ces informations permettent de comprendre comment les défauts peuvent être introduits pendant la croissance des NFs de ZnO, en quoi ils altèrent la structure du cristal mais aussi dans quelles conditions il est possible de les compenser ou de diminuer leur concentration dans le ZnO.

### Défauts ponctuels natifs

Sont appelés défauts natifs, les éléments constitutifs de la maille cristalline pure du matériau, qui ne sont pas à leur place naturelle. Comme schématisé Figure 1.25, cela peut se traduire par i) une lacune, c'est-à-dire l'absence d'un atome, ii) la présence d'un atome en trop qui occupe un site interstitiel de la maille ou bien iii) des antisites caractérisés par le fait qu'un atome de Zn occupe la place d'un O comme cela peut être le cas dans le ZnO.

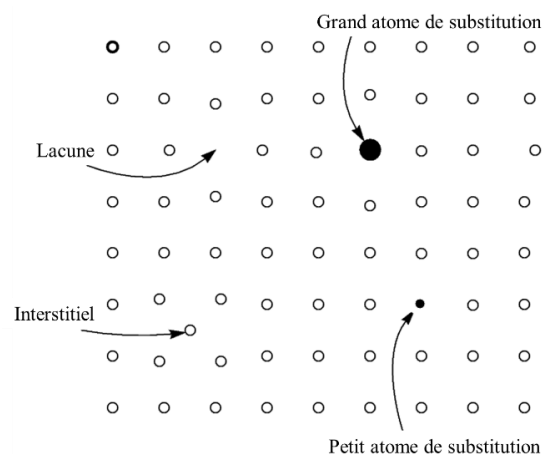


Figure 1.25 – Schéma de différents types de défauts natifs

La lacune d'oxygène ( $V_O$ ), est un défaut donneur profond stable jusqu'à 400°C [140], [141], car possédant une barrière de migration assez élevée de 2,4 eV [142]. Elle possède une énergie de formation assez basse.  $V_O^0$  est stable à l'état de charge neutre dans le ZnO dopé négativement (n), mais sa première forme ionisée  $V_O^+$  s'avère la plus instable thermodynamiquement.

La lacune de zinc ( $V_{Zn}$ ), se comporte quant à elle, comme un double accepteur profond dans le ZnO et présente une faible énergie de formation.

Les atomes interstitiels de zinc ( $Zn_i$ ), s'avèrent plus stable en structure wurtzite lorsqu'ils occupent les sites octaédriques plutôt que tétraédriques. Ce sont des défauts agissant comme donneurs superficiels [142].

Les oxygènes interstitiels ( $O_i$ ), les antisites de Zn et de O, sont des défauts de haute énergie de formation dans le ZnO dopé n, ils ne sont donc pas attendus en concentrations

significatives dans ce dernier. On retrouve les antisites Zn dans le rôle de donneurs superficiels et les antisites O en tant qu'accepteur superficiels.

L'ensemble de ces défauts présente des barrières de migration relativement basses ce qui est un atout lorsqu'on souhaite réduire leur rayonnement dans le matériau. En effet, les étapes de recuit, permettant de réduire ces rayonnements de défauts, pourront s'effectuer pour des gammes de température relativement basses.

### **Impuretés**

Les atomes étrangers à la maille originelle sont qualifiés d'impuretés. Parmi eux, on retrouve différents types de familles d'atomes pouvant contribuer au changement des propriétés du ZnO, notamment à travers l'altération de son dopage.

Les dopants du groupe III (B, Al, Ga, In) sont qualifiés de donneurs superficiels. Ils sont habituellement introduits dans le ZnO pour des applications d'oxydes conducteurs transparents (TCO), car leur électron de valence, lorsqu'excité, vient contribuer à la bande de conduction du ZnO et participe à l'augmentation de la concentration de porteurs de charge libres et par conséquent au dopage n.

Les éléments des groupes V (N, P, As) et I (Li, Na, Cu) font, quant à eux, partie des éléments accepteurs. Les atomes de Li et Na possèdent la particularité d'avoir un comportement amphotère, puisqu'ils sont capables d'agir, le plus souvent, en accepteurs lorsqu'ils se substituent aux atomes de Zn, mais aussi d'agir en donneurs lorsqu'ils occupent des sites interstitiels [143],[144]. Le Cu est plutôt un accepteur profond qui pourra agir comme élément de compensation pour réduire le dopage n du ZnO [145],[146]. L'azote (N) se différencie des autres accepteurs superficiels de par sa possible substitution des sites O [147],[148], puisqu'il possède une taille proche de ce dernier. C'est une impureté très intéressante puisque c'est un bon candidat au dopage p du ZnO, dopage effectué par l'introduction de gaz NO ou NO<sub>2</sub> [149], [150].

Les métaux de transition (Co, Ni, Mn, Fe), pouvant atteindre un état d'oxydation 2+ ou 3+, ont tendance à occuper par substitution les sites Zn. Ils sont par ailleurs généralement utilisés comme dopants intentionnels du ZnO afin de tenter de développer des matériaux ferromagnétiques à température ambiante.

L'hydrogène H est un élément bien particulier pouvant intervenir comme impureté ou dopant dans le ZnO, puisqu'il peut agir de manière isolée, en diffusant à travers la maille, grâce à sa faible barrière de migration (0,4-0,5 eV) [151], pour se comporter en donneur superficiel ou participer à la production de donneurs qui vont augmenter la conduction électrique du ZnO. Il peut faire cela en occupant les sites interstitiels pour établir des liens avec les O environnants [139],[151]. Par sa présence, mais aussi par sa capacité à aider à l'insertion d'autres composés (Li, N, Cu), il joue un rôle majeur dans la gestion du dopage du ZnO.

### **Défauts linéaires et planaires**

Les défauts font intervenir des perturbations dans certaines régions du cristal, dus à des glissements ou à des déplacements de plans ou volumes cristallins. Parmi tous ces défauts, il n'est pas rare de rencontrer dans le ZnO des défauts linéaires, tels que les dislocations (Figure 1.26a), ou des défauts d'empilement (Figure 1.26b).



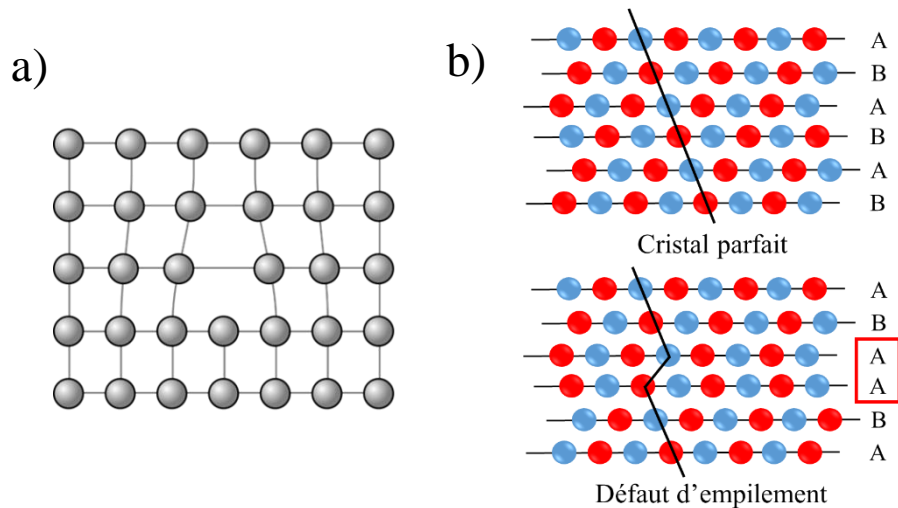


Figure 1.26 – Exemples de a) dislocation et b) défaut d'empilement

En créant ou déplaçant des zones de déplétion dans le matériau, ces types de défauts sont à même de changer localement puis par accumulation, globalement, les charges au sein du cristal. Par conséquent, en plus d'influencer les propriétés mécaniques, ils interfèrent sur les propriétés électriques et optiques du ZnO.

### 1.3.2.2 Gestion du type de dopage du ZnO

#### ZnO dopé négativement (n)

La responsabilité du dopage n naturel du ZnO a longtemps été attribuée aux défauts natifs [152],[153]. En effet, les probabilité d'existence des différents types de défauts natifs, varient en fonction du dopage n ou p du ZnO.  $V_O$  est l'un des défauts les plus mentionnés de la littérature et a suscité énormément de débats théoriques, quant à sa présence dans le ZnO dopé n, bien que l'expérience mette en avant son existence, notamment en spectroscopie de résonance paramagnétique [142],[141].  $V_{Zn}$  possède la plus basse énergie de formation des défauts natifs du ZnO dopé n [142], ce qui lui vaut d'y agir comme centre de compensation prédominant [154]. Ce n'est pas le cas dans le ZnO dopé positivement (p) puisqu'il possède alors une haute énergie de formation (3,7 eV) [139]. Le caractère de donneur superficiel de  $Zn_i$ , fait de lui une source de compensation intéressante dans le ZnO dopé p. Cependant, sa haute énergie de formation, associée à une diffusion rapide à température ambiante, de par leur faible barrière de migration de 0,57 eV [142], le rendrait peu responsables du dopage n du ZnO

Peu des expériences mises en place ont vraiment fourni de preuves directes, et ces affirmations font encore débat aujourd'hui. Il semble cependant que la recherche s'intéresse désormais plutôt aux impuretés, telles que les atomes d'hydrogène [155], communément présentes dans le ZnO pour expliquer l'origine de ce dopage n. En effet, en contribuant à l'augmentation de la concentration en porteurs de charges libres dans le ZnO, des impuretés avec un comportement donneur pourraient influencer significativement le dopage n du ZnO. Le ZnO dopé n est un matériau qui va en effet présenter beaucoup d'électrons libres qui vont contribuer à l'augmentation de ses propriétés conductrices. Bien que cela s'avère utile dans beaucoup d'applications, le manque de contrôle sur la quantité de porteurs de charge libres est un point essentiel pour une gestion précise des propriétés de ce matériau.

#### ZnO dopé positivement (p)

Un matériau de ZnO dopé p pourrait, en théorie, être obtenu dans le cas où les éléments accepteurs, tels que des groupes I et IV ( N, Li, Na) [156],[157], ne seraient pas compensés par

la formation de défauts donneurs tels que les  $V_O$ , les molécules de  $N_2$ , des complexes de Zn, ou encore des atomes interstitiels de  $Li_i$  et  $Na_i$ , comme mentionné précédemment. C'est, entre autres, cette compensation qui empêche la formation d'une conduction de type p stable, au sein du matériau et on dispose d'assez peu de types d'éléments accepteurs superficiels (N, P) pouvant éviter d'être compensés simultanément. L'introduction d'H dans le matériau a donné lieu à différentes stratégies pour tenter de contrôler le dopage. En effet, il peut notamment être utilisé sous forme de plasma lors d'un recuit du ZnO naturellement dopé n afin de passiver les défauts. L'H peut en effet se lier à de nombreux éléments pour former des complexes tels que Cu-H, Li-H ou N-H [146]. Dans certaines conditions de croissance ou de recuit, H sous forme du complexe N-H, peut aider à introduire les atomes de N dans la maille cristalline afin de favoriser le dopage p du ZnO. H est ensuite retiré du ZnO lors d'une étape de recuit [158].

De nombreuses tentatives de réalisation de ZnO dopé p ont été rapportées, mais ce dopage s'est avéré très instable et souvent réversible dans le temps [159], [160]. Cependant, la découverte de l'antimoine (Sb) comme dopant plus stable pour le ZnO de type p, a permis de faire émerger des méthodes de dopage p du ZnO à plus basse température et avec de meilleures perspectives de stabilité [161]. En effet, plus récemment, Ren et al. ont réalisé en 2015 des diodes électroluminescentes (LED) basés sur l'association films de GaN / NFs de ZnO positivement dopés avec Sb [162], démontrant ainsi des progrès dans la gestion du dopage p. A l'heure actuelle, le dopage p du ZnO, ne semble donc pas entièrement compromis et l'introduction de Sb relance l'intérêt des chercheurs à analyser la stabilité, la reproductibilité et l'applicabilité de ce Sb-ZnO [163].

### 1.4 Historique des choix technologiques du GREMAN

Cette section présente le démarrage et les avancées du travail mené au GREMAN sur les NGs piézoélectriques à base de NFs de ZnO avant le démarrage de ce projet de thèse. Elle vise à justifier des premiers choix effectués à la fois sur les procédés de synthèse des NFs de ZnO et sur la structure globale du dispositif de récupération de l'énergie mécanique. Cet état de l'art fait référence au travail mis en place par différents membres, anciens et actuels, du GREMAN.

#### 1.4.1 Modélisation

De 2008 à 2013, un travail conséquent portant sur la modélisation des NFs de ZnO a été réalisé par Olivier Graton dans le cadre de sa thèse [164] et de son post doctorat, et ceci en amont du démarrage des synthèses et prototypes de NGs, afin d'étudier et d'anticiper le comportement des NFs de ZnO et le fonctionnement des NGs. Le but a notamment été d'étudier un modèle microscopique du NF de ZnO, puis un modèle macroscopique du NG à base de NFs de ZnO. Dans un premier temps, une approche mixte analytique et numérique a été mise en place afin de calculer théoriquement le potentiel généré par un NF de section hexagonale (et non cylindrique, approximation souvent rencontrée à l'époque), soumis à une flexion en régime quasi-statique, et ceci en prenant en compte les propriétés piézoélectriques et semiconductrices du ZnO [165].

Dans un second temps, un second modèle du NF, soumis cette fois à une force de compression en régime dynamique (mais loin de la résonance du NF), a été proposé sous la forme d'un circuit électrique équivalent (Figure 1.27) [166],[167]. Le but était ici d'étudier l'effet de la géométrie du NF sur ses performances en tant que convertisseur mécano-électrique,

mais aussi l'influence de la nature de l'électrode supérieure (Au ou Pt, formant un contact Schottky avec le NF ZnO).

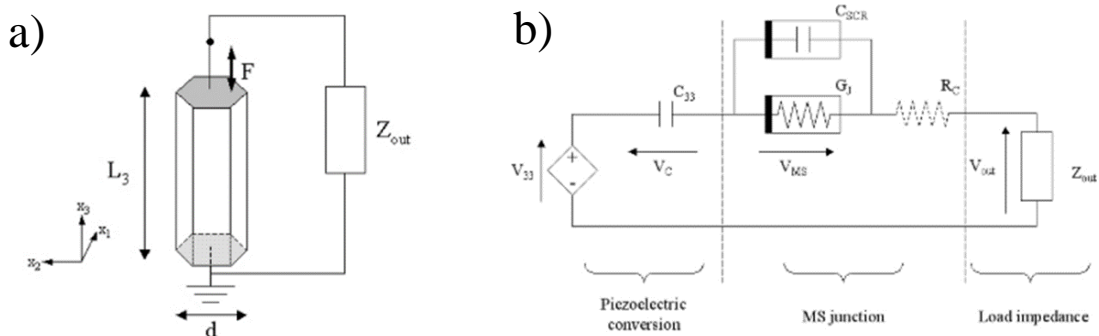


Figure 1.27 – a) Schéma descriptif et b) circuit équivalent du NG modélisé par Graton et al. [166].

Enfin, la dernière étude menée par Olivier Graton en 2013 a porté sur la prise en compte de la matrice polymère du dispositif NG complet intégrant un réseau vertical de NFs, dans un exemple de récupération de l'énergie issue de mouvements humains (frappe sur clavier d'ordinateur) [168].

Plus récemment, Sarah Boubenia et Nicole Doumit ont poursuivi ce travail de modélisation afin de le confronter aux tendances observées sur les NGs fabriqués et caractérisés par l'équipe.

Sarah Boubenia a continué d'étudier, au cours de sa thèse, le comportement des NFs de ZnO afin d'évaluer l'impact de différents paramètres tels que la nanostructuration ou la forme des NFs sur les performances des NGs. S'appuyant uniquement sur la Méthode des Eléments Finis (FEM), elle a développé une modélisation prenant en compte les propriétés piézoélectriques et semiconductrices du NF ZnO, quel que soit sa géométrie et son mode de déformation (compression ou flexion) [169]. En parallèle de ces simulations, des NGs fonctionnels ont aussi été fabriqués et caractérisés afin de confronter l'expérience et la simulation.

Nicole Doumit, quant à elle, a proposé une nouvelle approche permettant de réduire drastiquement les temps de simulation, généralement très longs du fait du grand nombre de NFs et de la structure multi-couche des NGs [170]. Son approche combinant la simulation FEM d'une cellule unitaire (un seul NF entouré de la matrice polymère) et un calcul analytique (circuit électrique équivalent au NG, vu comme un composite piézoélectrique) permet d'estimer les valeurs de puissance maximale et de résistance optimale de charge connectée au NG.

### 1.4.2 Synthèse et propriétés des NFs de ZnO

Au début des travaux sur la fabrication des NGs à base de NFs ZnO, les croissances étaient réalisées à la fois par VLS au sein du GREMAN et par synthèse hydrothermale au laboratoire ICMN, dans le cadre du projet Région CEZnO. En 2014, le choix du GREMAN s'est finalement orienté sur la croissance hydrothermale avec les premiers tests effectués par l'équipe directement au sein du laboratoire. Bien que cette croissance ait été orientée vers la basse température (< 150°C) et sur une pression de travail non contrôlée, le terme de « croissance hydrothermale » a été gardé pour plus de commodités. Cette technique a été choisie pour sa facilité d'exécution et le compromis entre la qualité et l'alignement (tous deux imparfaits) des NFs obtenus, avec le potentiel élevé d'adaptation à plus grande échelle de cette

technique. Cette section met donc en lumière les études qui ont été menées par l'équipe depuis 2014 sur la synthèse des NFs de ZnO.

### ***1.4.2.1 Synthèse de NFs de ZnO***

De nombreux paramètres peuvent influencer la synthèse des NFs de ZnO lors de la mise en place d'une croissance hydrothermale. Cela offre une grande liberté quant au choix des conditions et des précurseurs de synthèse afin d'obtenir la forme ou les propriétés souhaitées. Cependant, beaucoup de paramètres de synthèse s'avèrent interconnectés, ce qui entraîne souvent des changements complexes à comprendre au sein du NF et il est nécessaire de chercher des compromis. Les précédents travaux de l'équipe l'ont amenée à explorer différents types de synthèses de NFs de ZnO sur différents matériaux supports.

#### ***Couche d'ensemencement***

La sous-couche de croissance s'avère un paramètre extrêmement important pour la maîtrise de la croissance, de la répartition, de l'alignement et de l'uniformité des NFs. On procède généralement au dépôt d'un film mince cristallin de ZnO afin de créer des sites de nucléation propices à la formation de NFs. En effet, les particules de ZnO pré-déposées aident à abaisser la barrière thermodynamique d'épitaxie en fournissant des sites de nucléation qui réduisent l'écart de paramètre de maille entre le substrat et les NFs [171].

Cependant, l'équipe s'est très vite intéressée à la possibilité de tester et de maîtriser une croissance des NFs de ZnO directement sur le support recouvert d'une électrode métallique telle que du nickel (Ni) [172] ou de l'or (Au) [173]. Ces études ont montré qu'un des paramètres clés pour obtenir une croissance des NFs directement sur l'électrode métallique, est de travailler à pH presque neutre. Cependant, en raison de la différence de paramètre de maille, l'uniformité et la densité du réseau de NFs reste plus bas en comparaison d'une croissance sur couche d'ensemencement de ZnO.

Très récemment, l'équipe de Murillo, de l'Institut de Microélectronique de Barcelone et partenaire au sein du projet EnSO, a cependant relevé un lien entre l'uniformité de la croissance hydrothermale des NFs de ZnO et le degré de passivation de la couche d'au sur laquelle la croissance s'exerce directement [174]. Ils ont donc mis en place des procédés de traitement électrochimique à base de solutions alcalines qui réactivent la couche d'au et améliorent les sites de nucléations pour une croissance plus homogène des NFs de ZnO.

#### ***Synthèse hydrothermale***

Plusieurs types de croissances hydrothermales ont été testés au sein du GREMAN lors des synthèses de NFs pour leur intégration dans les NGs piézoélectriques.

Christopher Oshman a étudié la formation de NFs de ZnO par synthèse hydrothermale assistée d'une cellule galvanique [172],[175]. La cellule galvanique est constituée d'un substrat sur lequel est déposé une double couche métallique de titane/nickel (Ti/Ni), suivie d'un film de SiO<sub>2</sub>, matériau diélectrique permettant la séparation avec une deuxième couche de Ni sur laquelle les NFs vont croître. Cette séparation due au SiO<sub>2</sub> permettrait de réduire les courts-circuits au sein du dispositif. Par la suite, une feuille d'aluminium (Al) est appliquée au dos de l'échantillon de manière à être en contact avec les bords de la couche de Ni supérieure. L'Al fait ainsi office d'anode dans la cellule galvanique constituée. L'échantillon est ensuite placé horizontalement, le film de Ni vers le bas, dans une solution de précurseurs de zinc et d'ammine et chauffé à 100°C pendant 4 h pour obtenir une croissance des NFs à la surface du métal.

En parallèle, Charles Opoku et Abhishek Dahiya ont travaillé sur une synthèse hydrothermale de NFs sur une électrode Ti/Au qui n'utilise aucune cellule galvanique et propose donc une structure plus simple où le substrat est recouvert de la double électrode Ti/Au. L'échantillon est plongé dans une solution de précurseurs similaires à la procédure précédente avec l'ajout d'une faible concentration en hydroxyde d'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH) et chauffé pendant 12-15 h à 100°C [173], ce qui représente cependant un temps bien plus long. Le contrôle de la concentration en NH<sub>4</sub>OH s'est avéré être un paramètre clé dans la compréhension des mécanismes de croissance [176] et la gestion de la densité du réseau de NFs formé [177],[178]. C'est finalement sur ce modèle de synthèse que le GREMAN s'est focalisé par la suite pour réaliser les études de cette thèse, qui seront présentées dans ce manuscrit et dont sont issus les NFs intégrant les NGs dont les performances y seront exposées.

#### 1.4.2.2 Etude des propriétés des NFs

L'uniformité du réseau, la morphologie et les propriétés des NFs issus des synthèses mentionnées précédemment ont bien sûr été observées au moyen de méthodes classiques de caractérisation telles que le MEB, l'AFM, la DRX etc... Ces méthodes seront détaillées dans la suite du manuscrit.

Par ailleurs, des études approfondies sur l'influence de paramètres tels que le traitement thermique ou la concentration en NH<sub>4</sub>OH, sur les propriétés électriques des nanostructures de ZnO, ont été menées à travers la fabrication de transistors à effet de champ (FET) à base de NF [179]–[181] ou de nanofeuillets [181],[182]. Le but était de mieux comprendre l'évolution des propriétés électriques des nanostructures de ZnO. Le principe de fonctionnement d'un FET sera détaillé dans les chapitres suivants.

### 1.4.3 Evolution et choix de structure des NGs fabriqués au GREMAN

Au cours de ces dernières années, l'équipe-projet Nanofils ZnO a étudié l'influence des différents matériaux constitutifs des NGs sur les performances de ceux-ci. La Figure 1.28 présente la structure de base d'un NG fabriqué au GREMAN et constitué d'un support recouvert successivement d'une électrode inférieure (avec, parfois, une couche d'ensemencement), des NFs de ZnO, d'une matrice polymérique, d'une électrode supérieure et de connexions externes.

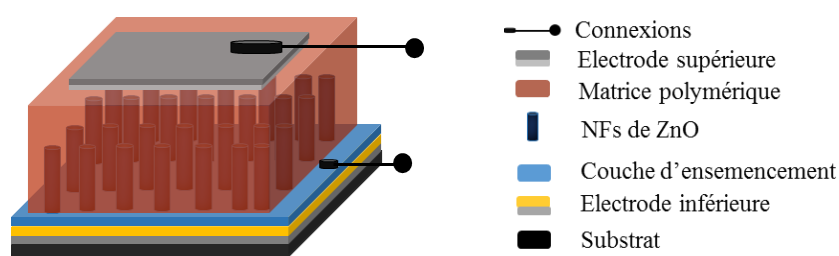


Figure 1.28 - Structure de base d'un NG fabriqué au GREMAN

Cette structure sera, par la suite, actualisée et détaillée au Chapitre 4 de ce manuscrit en fonction du travail réalisé au cours de cette thèse.

#### 1.4.3.1 Matrice polymérique

La matrice polymère joue un rôle essentiel dans l'optimisation du fonctionnement des NGs. Elle permet tout d'abord d'isoler les NFs les uns des autres afin de réduire les possibles effets d'écrantage entre NFs voisins [183],[78]. En enrobant les NFs sur leur surface et leur pointe, le polymère permet de créer un couplage capacitif entre les NFs et l'électrode supérieure, ce qui évite les fuites d'électrons vers la frontière ZnO/métal. Enfin, l'épaisseur de

polymère recouvrant la surface des NFs donne lieu à une homogénéisation de la rugosité de surface et permet d'améliorer l'interface entre les NFs et l'électrode supérieure. Le polymère utilisé pour former cette matrice protectrice et isolante électriquement doit donc présenter des propriétés mécaniques et électriques propices à une conversion mécano-électrique efficace. En particulier, le polymère doit être capable de transférer efficacement aux NFs la sollicitation mécanique appliquée au NG.

Depuis 2015, différents matériaux ont été utilisés comme matrice polymérique pour la fabrication des NGs au GREMAN, avec notamment le PDMS qui a donné des résultats intéressants mais s'est avéré assez difficile à maîtriser avec une couche recouvrant les NFs de ZnO d'une épaisseur de 7  $\mu\text{m}$ , donc 7 fois supérieure à la hauteur des NFs [179], [184], [185]. Christopher Oshman a été le premier à questionner l'impact de l'introduction du PDMS, comme matrice polymère, sur les performances piézoélectriques des NGs. La question de savoir si le PDMS pouvait intervenir en tant que piézo-électret a été soulevée dans sa publication de 2016 [185]. Dans cette continuité, les travaux de thèse menés par Abhishek Dahiya [186] ont permis de comparer différents polymères, à savoir : le polydiméthylsiloxane (PDMS), le polyméthacrylate de méthyl (PMMA), le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):PSS (PEDOT:PSS), le PEDOT:ToS et le parylène C. La comparaison de ces polymères sur les critères i) de facilité du procédé de fabrication et du contrôle de l'épaisseur déposée au-dessus des NFs, ii) de la qualité de l'infiltration à travers les NFs et de la maîtrise des propriétés isolantes, ont permis de faire évoluer le choix de la matrice vers le parylène C proposant l'un des meilleurs compromis.

#### 1.4.3.2 Substrats

L'évolution des NGs à base de NFs de ZnO, au sein de l'équipe, a également porté sur le choix du substrat. Les substrats rigides de Si ont surtout été utilisés pour étudier la synthèse des NFs de ZnO sous différentes conditions de croissances. De plus, ces substrats supportent facilement des recuits sous haute température, étape souvent nécessaire pour étudier le taux de défauts des NFs [185].

Les substrats flexibles sont l'objectif final des NGs prototypes que nous cherchons à mettre au point. Le caractère flexible offre en effet une plus grande liberté pour l'association des NGs à des dispositifs externes sur de nombreuses surfaces, quelles que soient leur forme. Par ailleurs, un substrat flexible augmente les possibilités de sollicitation mécanique (flexion, compression, étirement, vibrations...) sur le NG. Cependant, l'adaptation au substrat flexible de la croissance de NFs de ZnO, ainsi que des procédés de dépôt ou de traitements permettant la finition du NG, n'est pas trivial. Les matériaux supports utilisés par l'équipe ces dernières années sont des polymères dont les limitations physiques ou mécaniques ont dû être étudiées. Il s'agit en effet de travailler à l'optimisation de toutes les étapes de création d'un NG de manière à ce que les températures ou les concentrations en réactifs ne viennent pas dégrader le substrat. Le Tableau 1-5 présente quatre matériaux : le PDMS, le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphthalate (PEN) et un polyimide (kapton), sur lesquels le GREMAN s'est penché pour la fabrication des NGs à base de NFs.

Tableau 1-5. Différents supports flexibles utilisés pour la fabrication de NGs piézoélectriques

<i>Matériau</i>	<i>Température maximale de travail (°C)</i>	<i>Module de Young (GPa)</i>	<i>Remarques</i>
<i>PDMS</i>	200	0,36-0,87	Etirable
<i>PET</i>	115-170	2-4	-

<b>PEN</b>	155	5-5,5	-
<b>Kapton</b>	360-400	2,5	Résistance thermique

Les supports tels que le PET, le PEN et le PDMS présentent le désavantage de se dégrader pour des températures au-delà de 100°C ce qui a conditionné le travail d'abaissement de la température des étapes de synthèse hydrothermale et de fabrication des NGs. Cependant, le kapton est quant à lui capable de supporter des températures plus hautes et bien qu'aucun résultat intégrant ce matériau n'ait été publié, il n'est pas été écarté de la recherche puisque si une étape haute température s'avérait nécessaire et inévitable pour obtenir des NGs performants, ce substrat serait le meilleur candidat.

Le très faible module d'Young caractérisant le PDMS, lui donne l'avantage de former un support plus souple que les autres matériaux présentés dans le tableau et les plus récents NGs fabriqués à partir du PDMS ont présenté l'avantage d'être étirables et particulièrement sensibles aux déformations [187], [188]. Comme mentionné dans la section 1.4.3.1 précédente, le PDMS est par ailleurs suspecté d'apporter une contribution de piézo-électret supplémentaire aux performances des NGs. Ceci fera l'objet de précisions dans la suite de ce manuscrit.

### 1.4.3.3 Historique des performances des NGs

Le Tableau 1-6 rapporte l'évolution des structures des NGs développés par le GREMAN au cours de ces dernières années, ainsi que leurs performances en fonction des choix technologiques effectués. Il est à noter que l'intensité et la fréquence de la sollicitation mécanique, lors des tests en compression, a aussi évolué au cours du temps, à mesure que le montage de test s'est fiabilisé et que l'équipe a tenté de se rapprocher de conditions plus réalistes. Globalement, les performances des NGs s'avèrent nettement améliorées lors du passage sur substrat flexible. Cependant, cela exclut la possibilité de réaliser des recuits à haute température afin de réduire le taux de défauts dans les NFs de ZnO et par conséquent, d'augmenter un peu plus les performances des NGs.

Tableau 1-6. Evolution de la technologie de NG fabriquée par le GREMAN, et performances associées

<b>Publications</b>	<b>Synthèse NFs ZnO</b>	<b>Structure NG</b>	<b>Sollicitation mécanique</b>	<b>Performances</b>
<b>Oshman</b> <b>Poulin-Vittrant,</b> 2015 [172], [175]	Hydrothermale + cellule galvanique, 100°C	PET, Ti/Ni/SiO <sub>2</sub> /Ti/Ni	Flexion, 2 mm 100 Hz 10 Hz	60 mV <sub>pp</sub> , 0,144 nW/cm <sup>2</sup> , 1MΩ 56 mV <sub>pp</sub> , 1MΩ
<b>Opoku</b> 2015 [184]	Hydrothermale, 100°C	PEN, Ti/Au, PDMS, Ti/Al	Flexion, 3-4 mm, 20 Hz	54 mV <sub>pp</sub> , 288 nW/cm <sup>3</sup> , 1MΩ
<b>Opoku</b> 2015 [179]	Hydrothermale, 100°C, recuit 450°C	Si, Ti/Au, PDMS, Al	Compression 10 Hz	16 μW/cm <sup>3</sup> , 1MΩ
<b>Oshman</b> 2016 [185]	Hydrothermale, 100°C, Recuit 300°C + Plasma O <sub>2</sub>	Si, Ti/Au, PDMS 7μm, Ti/Al	Compression 6 N, 10Hz	4,2 mV <sub>pp</sub>
<b>Morini</b> 2016 [189]	Hydrothermale, 100°C	PET, Ti/Au, Parylène C, Ti/Al	Compression 9 N, 5 Hz	210 mV <sub>pp</sub> , 0,04 μW/cm <sup>2</sup> , 1 MΩ
<b>Boubenia</b> 2017 [178]	Hydrothermale, 90°C, Concentration NH <sub>4</sub> OH variable	Si, Ti/Au, Parylène C, Ti/Al	Compression 6 N, 5 Hz	0,2 μW/cm <sup>2</sup> , 4 MΩ
<b>Dahiya</b> 2017 [187], [188]	Hydrothermale, 90°C	PDMS, Ti/Au/ZnO, Parylène C, Ti/Al	Compression 8 cm <sup>2</sup> , 13 N, 5 Hz	3 μW, 0,7 μW/cm <sup>2</sup> , 8-10 MΩ

Les derniers tests publiés par Dahiya et al. [187], [188], ont permis de tester de nouvelles structures sur substrat de PDMS, s'ouvrant ainsi à la possibilité de sollicitations par étirement

et flexion, sur des surfaces allant jusqu'à 8 cm<sup>2</sup>. Ces NGs ont été fabriqués sur des cartes de crédit afin de cibler de potentielles applications. Bien que l'étirement des NGs pose des soucis de délamination des électrodes qui mériteront un travail ultérieur, ceci représente une première preuve de concept de l'adaptabilité du procédé de fabrication des NGs à plus grande échelle.

### 1.5 Une variété d'applications

Un intérêt particulier du ZnO est qu'il possède nombre de propriétés intéressantes et utiles dans différents domaines. Outre la synthèse de NFs de ZnO pour la fabrication de NGs piézoélectriques, il est aussi possible de développer des cellules photovoltaïques ou des capteurs à partir du ZnO comme matériau actif. Bien que cela demande une adaptation des procédés, cela représente un énorme intérêt industriel puisqu'une entreprise développant le ZnO comme matériau au cœur de son activité aura accès à un large panel d'applications dans de nombreux secteurs d'activité.

#### 1.5.1 Capteurs de pression

De nombreuses applications se focalisant sur l'interaction humain-machine, telles que les dispositifs tactiles, le travail sur la peau artificielle et intelligente, la robotique, ont amené des besoins précis vis-à-vis des capteurs de pression embarqués. Il est en effet nécessaire aujourd'hui de développer des capteurs autonomes en énergie, extrêmement flexibles et possédant une bonne sensibilité sur une gamme de basse pression et avec une bonne résolution spatiale. Parmi les études qui tentent actuellement de répondre à ces problématiques, certaines explorent le développement de capteurs piézoélectriques intégrés dans les textiles intelligents ou bien dans les réseaux de LED en utilisant des nanostructures (NFs, nanofibres) de ZnO. Ainsi, des travaux récents montrent une amélioration de la résolution spatiale et une cartographie des zones de sollicitation jusqu'au micron [190]–[193]. Deng et al. ont en effet récemment développé des capteurs de force piézoélectriques à base de PVDF/ZnO ayant une sensibilité à la flexion de 4,4 mV/deg, avec un temps de réponse de 76 ms et une sensibilité à la pression de 0,33 V/kPa. Leur but est ainsi de pouvoir les intégrer dans des applications de textiles intelligents pour le contrôle de gestes humains. Peng et al. ont quant à eux réussi à abaisser la résolution spatiale de leur dispositifs tactiles à 2,6 μm [194]. Wang et al. ont eux aussi développé des capteurs à base de nanoplaquettes de ZnO atteignant une sensibilité à la pression de 1,45 – 1,68 mV/kPa, pour un temps de réponse inférieur à 5 ms [195].

Tout ce développement technologique de notre société, autour des interactions humain-machine, pousse la recherche à travailler sur l'affinement permanent des propriétés piézoélectriques des capteurs de pression qui représentent un facteur clé dans ces avancées. Les progrès faits dans ce domaine ont amené la sensibilité des capteurs servant à des applications de peau artificielle et intelligente à surpasser la sensibilité de la peau humaine (50 μm) ce qui laisse présager de l'avenir intéressant des interactions humain-machine et de l'importance de l'intégration d'un matériau tel que le ZnO dans les applications qui en découleront.

#### 1.5.2 Capteurs de gaz

Le développement industriel intensif de notre société a apporté avec lui de nombreux soucis liés à la pollution de l'environnement et à la mise en danger de la santé des travailleurs. L'utilisation massive de produits chimiques pour la mise en place de nombreux procédés industriels à grande échelle, a notamment soulevé des problèmes liés aux dégagements de composés extrêmement volatils, inflammables et dangereux pour les êtres vivants et



l'environnement. Pour faire face à cette problématique, des réglementations européennes et internationales ont été mises en place afin de limiter les rejets gazeux dans l'atmosphère. Par exemple, l'ammoniaque est un composé très utilisé actuellement dans des domaines tels que l'automobile, le textile, les engrais, ou encore l'industrie alimentaire [196],[197]. Puisque ce dernier devient toxique et dangereux pour des concentrations au-delà de 16% par volume d'air [198], des réglementations visent à limiter ces rejets à moins de 50 ppm [197]. Pour contrôler et sécuriser l'environnement de travail, il s'agit alors de développer des systèmes de détection de gaz extrêmement réactifs, spécifiques et sensibles à de très basses concentrations.

C'est dans ce contexte que les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques, et plus particulièrement dans notre cas, de ZnO, ont suscité l'intérêt de la recherche grâce à leur bas coût de fabrication, leur sensibilité ainsi que leur possible intégration dans des dispositifs miniatures. De nombreux dispositifs intégrant le ZnO sous forme de nanostructures (Figure 1.29), sont aujourd'hui à l'étude pour une très large gamme de gaz visés parmi lesquels on retrouve notamment le monoxyde de carbone (CO), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>), le dihydrogène (H<sub>2</sub>), le benzène, l'éthanol etc...[199]. L'avantage de travailler sur des nanostructures comme les NFs de ZnO est que leur plus grande surface active permet au gaz de diffuser plus efficacement et rapidement à travers la structure poreuse du dispositif, pour réaliser des échanges avec le matériau [200].

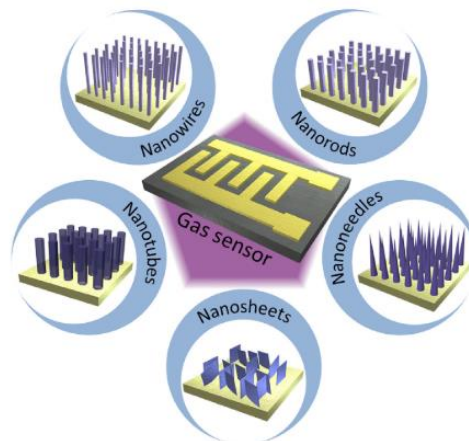


Figure 1.29 - Différentes nanostructures de ZnO pouvant s'intégrer dans 'un capteur de gaz [199]

Le mécanisme de détection de gaz par des nanostructures de ZnO se base essentiellement sur l'adsorption et la désorption de ces gaz à la surface du matériau, qui vont permettre l'introduction et la variation de zones de déplétion. En effet, le ZnO est par exemple, très sensible aux molécules d'oxygène O<sub>2</sub> donc ces dernières viennent facilement s'adsorber chimiquement sur ses sites actifs. Dans le cas d'un ZnO dopé type-n, comme celui avec lequel nous travaillons, les molécules d'O<sub>2</sub>, oxydantes et très électronégatives, vont agir comme accepteurs d'électrons de la bande de conduction du ZnO et s'ioniser sous les formes O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, 2O<sup>-</sup>. En s'adsorbant de cette manière, les molécules d'O sont alors disponibles pour interagir avec d'autres molécules gazeuses qui vont à leur tour participer au piégeage ou à la libération d'électrons et ainsi faire fluctuer la zone de déplétion et donc la résistance du capteur. C'est la mesure de la variation du potentiel créé à la surface du ZnO par l'évolution des zones de déplétion, qui va permettre de donner des informations sur les échanges entre le ZnO et les gaz.

Aujourd'hui, des progrès sont encore nécessaires sur ces capteurs afin de les faire fonctionner à de plus basses températures, d'augmenter leur sélectivité et de diminuer leur

limite de détection. De nombreuses études ont été menées dans ce sens, parmi lesquelles Bhati et al. ont réussi à développer un capteur à base de nanostructures de ZnO dopé au nickel permettant la détection à basse température (75°C) d'H<sub>2</sub> jusqu'à 1 ppm [201]. La mise en place de structures cœur-coquille de NFs de SnO<sub>2</sub>-ZnO fonctionnalisés avec des particules d'au et nécessitant une puissance de fonctionnement très basse (31 μW), pour la détection de CO, a aussi été récemment réalisée par Kim et al. [202]. Ces progrès ont été essentiellement attribués à la combinaison de particules d'au à la structure et il a été effectivement démontré par d'autres équipes que l'utilisation de métaux nobles combinés au ZnO, peut mener à une amélioration des propriétés de détections de gaz tels que l'éthanol [203],[204],[205]. La sélectivité des capteurs est aussi un paramètre extrêmement important à contrôler. Poloju et al. et Ganesh et al. ont utilisé des composés de ZnO dopés à l'Al, afin d'augmenter la sélectivité et la sensibilité de leurs détecteurs de NH<sub>3</sub> [198],[206].

Les détecteurs de gaz à base de nanostructures de ZnO font aujourd'hui partie des centres d'intérêt de la recherche industrielle et le potentiel de développement qu'ils présentent en font un domaine d'applications industrielles très intéressant.

### 1.5.3 Optoélectronique

L'attrait pour l'utilisation de matériaux semiconducteurs dans des applications d'optoélectronique permet aussi d'ouvrir de nouveaux débouchés pour l'utilisation du ZnO. En effet, pour toutes les raisons énoncées auparavant quant à sa facilité de fabrication et d'industrialisation, le ZnO est l'un des matériaux qui intéressent la recherche pour le développement de dispositifs photovoltaïques, de photo-détection ou encore de photo-catalyse. Sa large bande interdite de 3,37 eV et d'énergie 60 meV lui permet par exemple de s'intégrer parfaitement aux dispositifs de photo-détection de rayonnements ultra-violet (UV) à haute sensibilité.

Par ailleurs, Vasile et al. ont récemment comparé l'efficacité de dispositifs intégrant des nanofeuillets de ZnO et des NFs de ZnO [207]. Pour ce type d'application, les nanofeuillets ont donné de meilleurs résultats grâce à leur plus grande surface disponible pour l'adsorption de molécules d'O<sub>2</sub>, qui sont responsables d'une augmentation des zones de déplétion en électrons et abaissent la conductivité de surface du matériau. Le rayonnement UV est responsable de la création de paires e<sup>-</sup>/h, dont les trous vont rejoindre les zones de déplétion pour désorber les molécules. De ce fait, plus la capacité de chimisorption de la structure est élevée, meilleure sera la réponse aux UV. Des photo-détecteurs UV intégrant des nanofeuillets de ZnO seront donc plus performants. L'équipe de Yang et al. s'est, quant à elle, focalisée sur l'amélioration de la réponse et du temps de récupération des photo-détecteurs UV à base de NFs de ZnO. Pour ce faire, ils ont donc basé le design de leur photo-détecteur sur celui d'un NG triboélectrique à base de NFs de ZnO. Un NG triboélectrique, lorsque sollicité, permet de relâcher les molécules ou ions tels que l'O<sub>2</sub>, adsorbés à la surface du ZnO et responsables de la modulation de l'état de surface local des NFs. En faisant cela, la barrière Schottky est aussi modulée, abaissant ainsi le temps de récupération du photo-détecteur de 87 s à 0,3 s [208].

Le ZnO est aussi extrêmement intéressant à utiliser dans des applications de photo-catalyse pour le traitement des eaux polluées. Les trous générés lors de l'absorption de rayonnements lumineux possèdent des propriétés oxydantes qui permettent la dégradation de composés polluants et la non-toxicité du ZnO est par conséquent un atout pour de tels dispositifs. Cependant, sa large bande interdite est ici handicapante puisqu'elle limite

l'absorption de rayonnements à l'UV qui ne constitue que 4 % du spectre solaire [209]. Aujourd'hui, la recherche se concentre donc sur des techniques de dopage, souvent à base de métaux de transition, qui permettent de réduire la largeur de bande interdite et donc de diminuer la barrière énergétique du ZnO. Le but est ainsi d'absorber plus de photons dans une gamme de rayonnements élargie au visible, ce qui va, par conséquent, générer plus d'énergie disponible pour la réaction de dégradation des polluants. Habba et al. ont récemment utilisés des NFs de ZnO dopés au fer pour abaisser la largeur de bande interdite de 3,29 à 3,25 eV et ainsi le taux de dégradation de l'orange de méthyle de 20 % par rapport à des NFs de ZnO non dopés [210].

Cette amélioration des propriétés de photo-catalyse des NFs de ZnO dopés par des métaux de transition a été justifiée par Martin et al. selon deux hypothèses. La première, déjà mentionnée auparavant, consiste à diminuer la largeur de bande interdite du matériau pour récupérer plus de photons. La seconde proviendrait plutôt de la diminution du taux de recombinaison des paires  $e^-/h$ . En effet la durée de vie d'un exciton est très petite dans les matériaux semiconducteurs, de par leur grande probabilité de recombinaison. Cependant les dopages à l'aide de fer, de cobalt et d'argent, réalisés par l'équipe de Martin, semblent avoir augmenté le nombre de  $V_O$  au sein des NFs de ZnO, agissant ainsi comme pièges à électrons et réduisant le taux de recombinaison des excitons, pour améliorer l'efficacité du dispositif [211].

Dans le cadre du Projet Région CELEZ, en collaboration avec les laboratoires PCM2E et XLIM et l'entreprise IKAMBA, notre équipe a démarré des premiers tests d'intégration de NFs de ZnO, comme matériau conducteur d'électrons, dans la fabrication de cellules photovoltaïques pérovskites. Afin d'optimiser l'intégration de ces NFs de ZnO dans les cellules solaires, tant au niveau de leurs propriétés que de la gestion des interfaces avec les différents matériaux, ce travail demande une maîtrise de la synthèse des NFs, similaire aux travaux que nous présenterons dans les chapitres suivants pour la fabrication et l'intégration des NFs de ZnO dans les NGs piézoélectriques.

## Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'exposer le contexte du projet EnSO afin de mieux cerner les enjeux associés à la mise en place d'une chaîne fonctionnelle de récupération et de conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique pour le développement d'un AMES. L'énergie mécanique se place en effet comme une source d'énergie omniprésente dans notre société, qui offre des gammes de fréquence et de puissance adaptées au développement de dispositifs micro ou nanostructurés. Les précédents travaux effectués par notre équipe de recherche sur le design de NGs piézoélectriques ont permis de choisir une base technologique pour la synthèse des NFs de ZnO et leur intégration dans les NGs. Les différentes propriétés du ZnO en font un matériau de choix pour le développement d'applications variées et bien qu'il soit moins performant que le PZT, il compense ces plus faibles performances par une meilleure neutralité environnementale ainsi qu'un plus grand potentiel d'industrialisation.

Grâce à une adaptation croissante des procédés de synthèse de NFs de ZnO, le GREMAN a pu faire évoluer sa technologie de NG piézoélectrique pour présenter aujourd'hui des dispositifs pouvant fournir des densités de puissance de plusieurs centaines de nanoWatts. Outre l'amélioration constante des performances à travers les différentes études menées, la preuve de concept amenée par l'introduction de la technologie de NG flexible lève un verrou technologique. Il s'agit maintenant de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la conversion de l'énergie mécanique au sein des NGs flexibles et d'optimiser leur structure afin de les adapter à des applications demandeuses en énergie.

Aujourd'hui à travers ce projet et dans les chapitres qui vont suivre, il est nécessaire de continuer dans cette voie afin de comprendre et d'optimiser les propriétés des NFs de ZnO et de travailler sur la structure globale des NGs, pour permettre leur intégration dans la chaîne fonctionnelle d'un AMES.

## Chapitre 2.

# Synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO

Ce chapitre dépeint à la fois les efforts d'optimisation du procédé de synthèse ainsi que de la structure et de la morphologie des NFs de ZnO en vue de faciliter l'intégration de ce matériau dans de futures applications de récupération d'énergie et de rendre ainsi viable un passage à l'étape semi-industrielle.

Dans un premier temps, la croissance hydrothermale est présentée en utilisant un type de réacteur dont la température est asservie par un anneau chauffant qui n'est pas sans rappeler les cuves industrielles double enveloppe de l'industrie chimique. Par la suite, l'étude de l'impact de la couche d'ensemencement est présentée comme un facteur clé en vue de l'amélioration de la qualité cristalline et de la forme des NFs de ZnO.

Un second axe d'étude est ensuite développé afin de montrer l'importance du contrôle des conditions de synthèse, telles que la température de croissance ou le pH du milieu. La comparaison de deux milieux de croissance drastiquement différents a été mise en place afin d'éprouver à la fois la vitesse de croissance et la présence de défauts structuraux dans les NFs de ZnO. Il est en effet important de vérifier qu'une plus grande productivité dans la fabrication des NFs ne se fait pas au détriment de leur structure et par conséquent de leurs propriétés piézoélectriques.

## Introduction

Ces dernières années, les nanogénérateurs piézoélectriques (NGs) intégrant des réseaux de nanofils (NFs) de ZnO ont démontré un potentiel grandissant vis à vis de leur propriétés piézoélectriques [212]–[214] visant à la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique. Cependant, l'obtention de performances de NGs piézoélectriques suffisantes pour une industrialisation, nécessite des développements à venir, plus poussés et optimisés des NFs de ZnO. La production de masse, impose en effet, un contrôle précis du processus de synthèse, de la morphologie (forme, dimensions) des NFs ainsi que de leur structure, c'est-à-dire leur qualité cristalline. Comme mentionné Chapitre 1 section 1.2.2, il existe actuellement de nombreuses méthodes de croissance de NFs de ZnO tel que les procédés VLS [215], MOCVD [216], ou les méthodes d'évaporation thermique [217]. Cependant, ces procédés sont dépendants des conditions de pression et température ou encore de milieux acides, ce qui rend leur intégration aux méthodes standards de fabrication difficile et incompatible avec le développement de l'électronique flexible, difficile.

Les méthodes de synthèse hydrothermale récemment développées pour solutionner les problématiques liées à la mise à l'échelle de la synthèse de NFs de ZnO se basent sur des températures de croissance basses et des procédés peu coûteux. En effet, la synthèse hydrothermale possède nombre de qualités permettant la production de réseaux de NFs de ZnO uniformes et bien distribués. Il s'agit aujourd'hui d'optimiser ce contrôle de la morphologie et de l'alignement des NFs afin de faciliter leur contact avec différentes interfaces et ainsi d'optimiser les transferts électriques. En effet, les techniques de croissance basse température ont permis d'étudier la formation des NFs de ZnO à la surface de différents matériaux tels que les fibres de carbone, ou bien les textiles, ceci afin d'améliorer la solidité à l'interface sans affaiblir les propriétés des matériaux composites [218]. La diversité des matériaux sur lesquels la croissance de NFs de ZnO peut être réalisée permet de répondre aux défis de multiples domaines technologiques, avec notamment le développement des textiles composites

récupérant l'énergie [219], ou encore dans le domaine de la santé et de l'environnement avec le développement de capteurs multifonctions portatifs [220].

En travaillant à basse température avec des équipements et matériaux simples permettant de réduire les coûts de fabrication, la synthèse hydrothermale possède aujourd'hui un potentiel certain pour le développement industriel des NFs de ZnO et des applications de récupération d'énergie associées. L'utilisation du ZnO comme matériau piézoélectrique central est aussi un point clé qui s'insère dans une politique de fabrication de technologies plus respectueuses de l'environnement et possédant une meilleure biocompatibilité, ceci en se détachant notamment des matériaux au plomb tels que le titano-zirconate de plomb (PZT). Aujourd'hui, les objectifs ciblés par l'industrie au travers du projet Européen EnSO, concernent à la fois une grande vitesse de croissance des NFs de ZnO de l'ordre de 20 nm/min, ainsi qu'une minimisation du taux de défauts structuraux contenus dans le ZnO afin d'optimiser ses propriétés piézoélectriques et donc les performances électriques des applications associées.

Ce Chapitre vise donc à répondre aux objectifs du projet et à l'industrialisation de la technologie, en travaillant directement sur la synthèse des NFs et la gestion de leurs conditions de croissance.

### **2.1 La croissance hydrothermale des nanofils de ZnO**

Dans cette section, les différentes étapes du procédé expérimental de préparation des substrats et de croissance hydrothermale des NFs de ZnO sont détaillés.

#### **2.1.1 Procédure expérimentale**

##### **2.1.1.1 Nettoyage des substrats**

Pour mener les études de ce chapitre sur la croissance des NFs, des plaquettes de silicium (Si), fournies par STMicroelectronics, de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et dopées de type *p*, ont été découpées en substrats de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . La procédure standard [221] utilisée pour le nettoyage de ces substrats démarre par une immersion de 10 min des substrats Si dans un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique à  $110^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30% :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%, 1:1), formant l'acide de Caro qui permet de retirer toute trace de contaminants métalliques ou organiques. Après rinçage efficace des substrats dans l'eau distillée, ils sont immergés 2 min dans un bain d'acide fluorhydrique (HF, 25%) qui va les débarrasser de la couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  se formant au contact de l'air à la surface du Si. Après une nouvelle phase de rinçage à l'eau distillée les substrats sont séchés à l'azote ( $\text{N}_2$ ).

##### **2.1.1.2 Dépôt des couches d'ensemencement**

La croissance hydrothermale de NFs de ZnO directement sur substrat Si n'étant pas possible [222], il convient de déposer au préalable une ou plusieurs sous-couches cristallines permettant une meilleure adhésion, croissance et orientation des NFs. De ce fait, une première sous-couche métallique constituée de titane (Ti) puis d'or (Au) est déposée à la surface du Si. Une couche de Ti de 100 nm est d'abord déposée par pulvérisation cathodique (PVD) en mode DC sous une pression de travail de 5 mTorr avec une puissance de dépôt de 500W et sous atmosphère d'argon contrôlée (bâti de pulvérisation Plassys MP 650S). En réduisant l'écart de paramètre de maille entre les couches de Si (100) et d'Or (111) et par conséquent en améliorant les liaisons d'interface [223], la couche mince de titane va ainsi jouer le rôle de couche d'adhésion. Une couche de 200 nm d'Or est donc ensuite déposée par pulvérisation dans les mêmes conditions que précédemment. Cette sous-couche métallique présente le double rôle de pouvoir servir à la fois de couche d'ensemencement pour les NFs de ZnO mais aussi d'électrode inférieure pour les futurs dispositifs.

Il est possible de faire croître les NFs de ZnO directement sur l’Au ou bien de déposer pardessus une couche d’ensemencement de ZnO qui favorise la croissance hétérogène (i.e. sur le substrat) et aide à contrôler la morphologie et la cristallinité des NFs de ZnO [224]–[226]. Par ailleurs, elle permet aussi une accroche plus robuste des NFs à la surface du substrat. Ce film de ZnO est déposé par PVD en mode radiofréquence (RF) à la surface de l’Au sous atmosphère d’argon et avec une pression de travail de 5 mTorr (Plassys MP 550 S). Les équipements de PVD utilisés dans ce procédé offrent l’avantage de pouvoir travailler sur des substrats de surface allant jusqu’à 8 pouces, ce qui souligne le potentiel de mise à l’échelle industrielle du procédé de fabrication décrit dans cette partie.

### 2.1.1.3 Croissance des nanofils de ZnO

La synthèse des NFs de ZnO s’effectue en enceinte fermée afin d’éviter l’évaporation des réactifs et de protéger l’expérimentateur de tout dégagement gazeux. Après préparation des solutions mères de précurseurs ; le nitrate de zinc  $ZnO(NO_3)_2$  (100mM), l’hexaméthylènetétramine HMTA (100 mM) et l’hydroxyde d’ammonium  $NH_4OH$  (30 mM), celles-ci sont ajoutées et mélangées dans cet ordre pour obtenir des concentrations finales de 34 mM, 34 mM et 0,8 mM respectivement dans un volume 100 mL. Le pH de cette solution de croissance incolore se situe autour de 7,4. Les substrats sont ensuite placés de manière à former un angle avec les murs de l’autoclave (Figure 2.1a), avec leur couche d’ensemencement orientée vers le bas pour éviter tout dépôt de particules de ZnO précipitées lors de la nucléation homogène sur la surface active de croissance. En effet, le mécanisme de nucléation homogène rentrant en compétition avec la nucléation hétérogène du ZnO aux concentrations et pH de travail détaillés ici, son dépôt sur la surface active de l’échantillon empêcherait la formation des NFs de ZnO par nucléation hétérogène [227]. Après fermeture de l’enceinte de croissance, le système est chauffé à 85°C pendant 4h et ceci en suivant une rampe de montée en température de 25 à 85°C au cours des 30 premières minutes (Figure 2.1b). La température réelle atteinte par la solution de croissance, mesurée par le thermocouple interne, est de 70°C, ce qui nous place bien dans des conditions de synthèse en bain chimique.

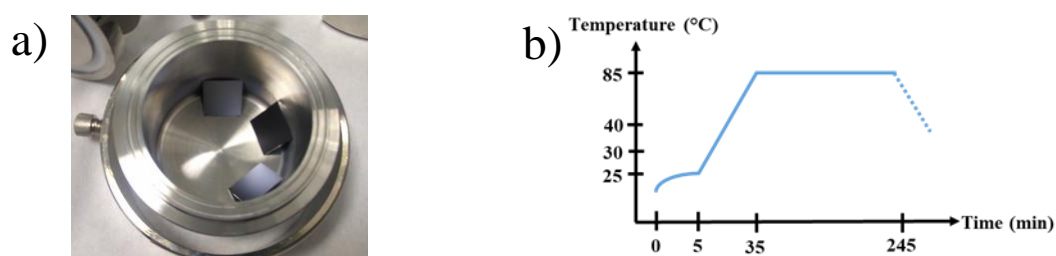


Figure 2.1. a) Disposition des échantillons dans l’autoclave, b) Consigne de température donnée pendant la croissance.

En fin de croissance, après refroidissement de l’autoclave autour de 40°C, les échantillons sont retirés, rincés par aspersion d’eau distillée puis séchés sous un flux d’air. La structure des échantillons obtenus après la croissance hydrothermale est présentée Figure 2.2.

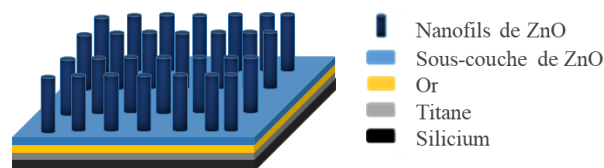
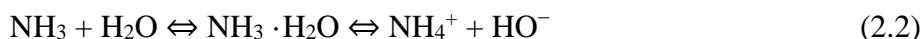


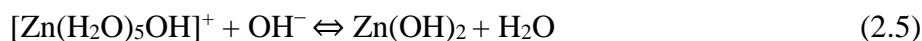
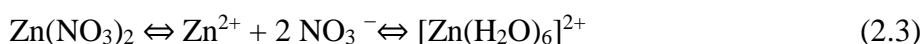
Figure 2.2. Structure idéale d’un échantillon après croissance des NFs de ZnO

### 2.1.2 Mécanismes de synthèse et rôles des précurseurs

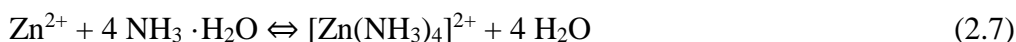
Les mécanismes de réaction mis en jeu lors de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO sont présentés ci-dessous :



Le rôle joué par l'HMTA dans les mécanismes de synthèse hydrothermale fait l'objet de points de vue divergents au sein de la communauté scientifique. Cependant, la majorité des résultats et des interprétations obtenues à son sujet se recoupent en deux points majeurs. Dans un premier temps, l'HMTA est mis en avant pour son rôle de tampon lors de la croissance. En effet, sa lente décomposition en ammoniac et formaldéhyde (Equation 2.1) permet par la suite de fournir à la fois les ions hydroxyle  $\text{OH}^-$  nécessaires à la fabrication du ZnO ainsi que les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  qui aideront à la régulation du pH du milieu (Equation 2.2) [228], [229]. Dans un second temps, les scientifiques soupçonnent l'HMTA de se comporter comme une molécule bloquante venant s'attacher sur les faces non polaires du NF. Ce faisant, l'HMTA génère des encombrements stériques qui empêchent la croissance latérale du NF et favorisent la croissance anisotrope selon la direction [001] [230]–[232].



Les mécanismes impliqués dans la transformation de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en ZnO sont présentés ci-dessus. L'hydrolyse de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  va permettre de libérer les ions  $\text{Zn}^{2+}$  qui s'entourent de molécules d'eau pour former le complexe  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Ce dernier est ensuite libre de réagir avec les ions  $\text{OH}^-$  pour former différentes espèces monomériques telles que  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^+_{(\text{aq})}$  (Equation 2.3-5) prédominantes en solutions à pH quasi neutre [177], [233], [234]. Le ZnO est ensuite formé par réaction de condensation des espèces hydroxyles (Equation 2.6).



Ces réactions ayant lieu en équilibre, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont aussi susceptibles de donner le complexe  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (Equation 2.7). En agissant comme agent complexant,  $\text{NH}_3$  aide alors à réguler la consommation rapide des ions Zn (II) par la nucléation homogène.

### 2.1.3 Réacteur de croissance

La synthèse hydrothermale présente l'intérêt de pouvoir s'adapter à de nombreux types de chauffages. Il est notamment décrit dans la littérature des chauffages par bain d'huile [235], assistés par micro-ondes [236], en four ou étuve [177]. La variété des chauffages associés à cette méthode induit cependant un besoin d'adaptation du procédé pour chaque équipement. En effet, la montée en température et l'atmosphère créée autour de l'enceinte de réaction sont susceptibles d'induire des changements morphologiques et structuraux des NFs de ZnO lors de la croissance. La nature du réacteur est aussi un outil important dans la mise en place du procédé car il est important de créer et maintenir une bonne conduction thermique entre la source de chaleur et le milieu réactionnel. En effet, de par sa conductivité thermique, un réacteur en acier



inoxydable permettra un maintien plus stable de la température de travail pendant la synthèse qu'un réacteur en verre.

Pour aller plus loin dans l'optimisation du procédé de croissance hydrothermale, un passage de l'utilisation d'un réacteur en acier inoxydable placé en étuve (Figure 2.3a) à un réacteur en acier inoxydable dont le chauffage se fait électriquement par un anneau thermique en céramique (Figure 2.3b), a été effectué. Le changement de réacteur et de système de chauffage a permis dans un premier temps d'introduire une sonde de température interne ainsi qu'un capteur de pression afin d'obtenir des informations en temps réel sur l'état de la solution pendant la croissance. Dans un second temps, cela a aussi renforcé la précision de la commande de température assignée à l'enceinte de croissance. La régulation de la température est gérée grâce à l'anneau enveloppant le mur extérieur du réacteur. Le contact direct entre l'anneau et la paroi métallique de ce système permet d'obtenir une conduction thermique plus efficace de la chaleur vers le milieu réactionnel. Cela donne lieu à une réduction de 2h du temps global de croissance des NFs de ZnO en comparaison du réacteur placé en étuve (6h en étuve pour 4h avec l'anneau). Par ailleurs, l'anneau enveloppe toute la paroi latérale du réacteur ce qui permet d'homogénéiser la température du milieu. Cet équipement a l'avantage de proposer un contrôle du chauffage par la sonde de température plongeant au centre de la solution ou bien par l'anneau extérieur. Au cours des études menées dans ce projet, du fait du placement des échantillons contre la paroi interne du réacteur, il a été choisi d'asservir la température par l'anneau afin d'éviter la formation de points chauds sur la paroi qui pourraient influencer sur la croissance. La température du milieu réactionnel est donc homogène mais inférieure à la température de l'anneau. De plus, la faible profondeur utile du réacteur (50 mm contre 82 mm pour le réacteur en étuve) permet de limiter le gradient de concentration des espèces en solution au cours du temps, pour une croissance de NFs de ZnO plus homogène en l'absence d'agitation.

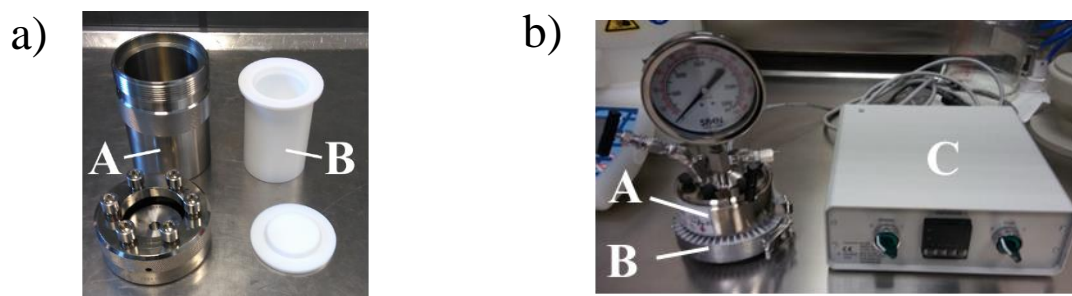


Figure 2.3. Equipement de croissance hydrothermale a) simple avec chauffage en étuve fermée, b) avec contrôle de profil de température constitué de A: une enceinte en acier inoxydable, B: un anneau chauffant, C: un contrôleur de température

L'intérêt de la mise en place d'un tel équipement de croissance (Figure 2.4a) est de s'approcher des modèles de réacteurs double paroi susceptibles d'être utilisés en industrie chimique et permettant la synthèse de volumes industriels ou semi-industriels de solution (Figure 2.4b). Ces similitudes sont mises en évidence sur la Figure 2.4 mettant en avant une représentation symbolique du réacteur de laboratoire à chauffage par anneau (Figure 2.4a) et du réacteur discontinu de type Grignard ou assimilé (Figure 2.4b) pouvant être vu comme une adaptation potentielle à plus grande échelle.

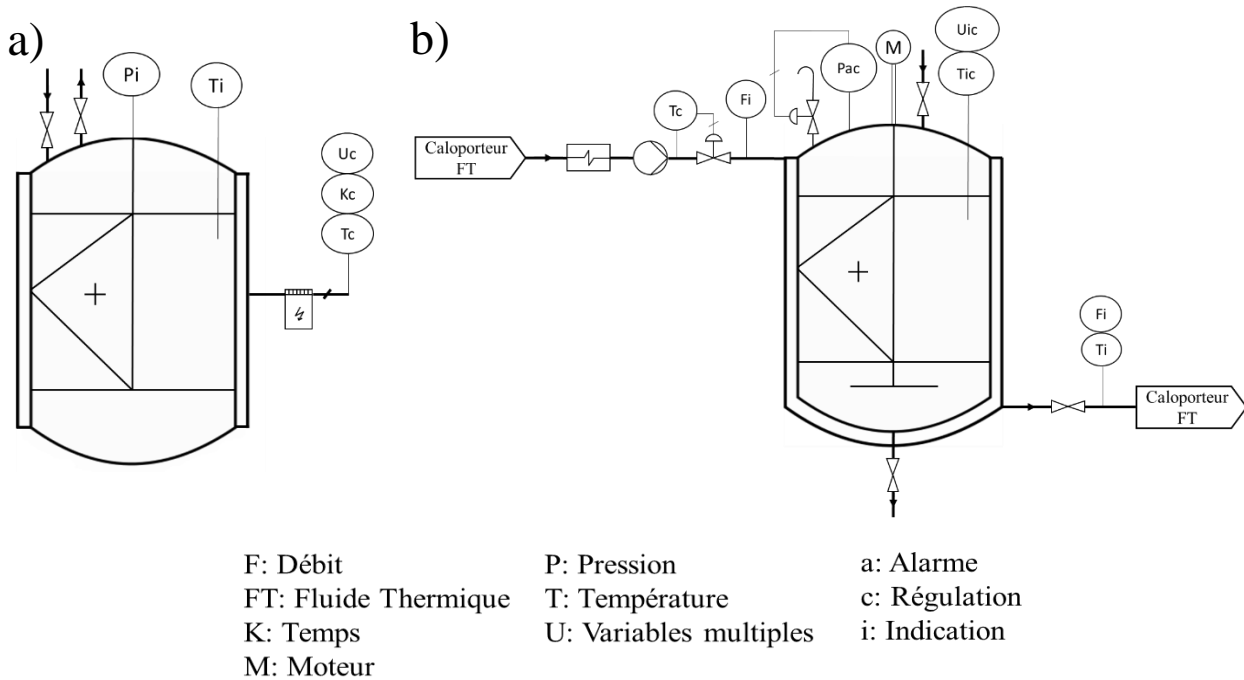


Figure 2.4- Représentation symbolique de deux réacteurs de croissance hydrothermale: a) à l'échelle du laboratoire, b) à l'échelle semi-industrielle. Schémas réalisés à l'aide des normes AFNOR.

La Figure 2.4b présente en effet un équipement adapté à la gestion d'une synthèse à volume constant et sous faible pression. Dans le cas d'un plus grand volume de solution, il est nécessaire d'ajouter un système d'agitation dédié à l'homogénéisation du milieu et de la température, ainsi qu'une vanne de sortie placée sous le réacteur de manière à vidanger la cuve par gravité. Le système de chauffage électrique par résistance de l'anneau enserrant l'équipement de laboratoire peut être remplacé par un fluide caloporteur, chauffé via une résistance protégée, pompé en circuit fermé et passant dans la double enveloppe pour réchauffer le milieu réactionnel via les parois internes du réacteur. De plus, les dispositifs de sécurité doivent aussi être adaptés à la mise à l'échelle. Le joint de fermeture hermétique qui cède mécaniquement sous une pression seuil et permet la mise en sécurité de l'équipement laboratoire en cas de surpression peut être, par exemple, remplacé par un évent relié à une aspiration dont l'ouverture est automatiquement déclenchée par le manomètre interne de la cuve. Enfin, de multiples capteurs et dispositifs réglants peuvent être ajoutés afin de contrôler plus précisément et en temps réel la croissance hydrothermale. Le réacteur décrit Figure 2.4b se base sur les hypothèses associées aux modèles de réacteurs idéaux discontinus, à savoir; une homogénéité du mélange à l'échelle moléculaire et thermique ainsi qu'un volume constant. Cependant, ces réacteurs présentent l'inconvénient de nécessiter des temps de remplissage, vidange et nettoyage de la cuve entre chaque synthèse pouvant impacter les performances industrielles. Le passage à un réacteur continu, c'est-à-dire un réacteur dans lequel un flux constant de mélange réactionnel est envoyé dans la cuve afin que la concentration et la température du milieu réactionnel ne changent pas au cours du temps, ne semble possible qu'après maîtrise parfaite du procédé et des cinétiques de croissance associées. Dans ce cas de figure, les échantillons sont renouvelés régulièrement dans la cuve après croissance des NFs de ZnO sans arrêt de l'équipement.

## 2.2 Techniques de caractérisations structurales et morphologiques

Le principe de fonctionnement associé à chaque technique de caractérisation utilisée au cours de ce chapitre est détaillé ci-dessous.

### 2.2.1 Principe de la Diffraction des Rayons X

La technique de Diffraction des Rayons X (DRX) repose sur l'analyse de la structure atomique et moléculaire d'un cristal. En pratique, un rayonnement X est envoyé à la surface plane d'un échantillon cristallin (poudre ou substrat) et va être diffracté par les éléments (atomes, molécules, ions) constituant la structure du matériau. En effet, dans un cristal, les éléments sont arrangés de manière périodique et répétée dans l'espace. Lorsque le rayonnement électromagnétique frappe les éléments constituant la structure de l'échantillon, deux types de processus de diffusion de l'énergie peuvent apparaître : i) une diffusion inélastique du rayonnement incident grâce au détachement d'électrons au sein de la matière lors de l'impact, ii) une diffusion élastique d'ondes électromagnétiques de plus faible énergie de la part d'électrons libres. Ces phénomènes produisent donc des ondes d'énergies et de chemins différents pouvant interférer de manière constructive ou destructive afin de créer un spectre de diffraction caractéristique du matériau étudié.

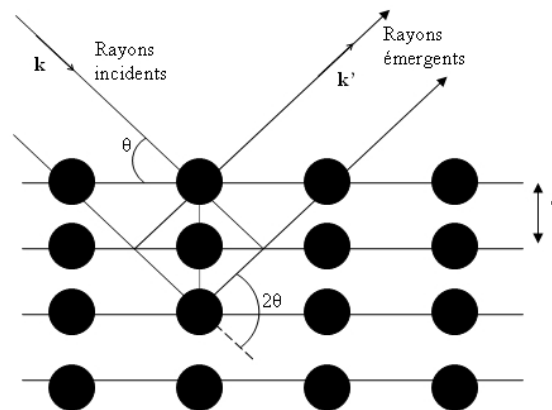


Figure 2.5- Schéma de la réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$ . Avec  $\theta$  et  $k$  l'angle d'incidence et le vecteur d'onde du rayon incident, et  $k'$  le vecteur d'onde du rayon réfléchi [237].

L'obtention des interférences constructives constituant le spectre de diffraction, avec un maximum d'intensité, se fait à la condition d'une part que l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$  vérifie la loi de Bragg (Equation 2.8), énonçant que la différence de marche entre le trajet de deux rayons est égale à un nombre entier ( $n$ ) de longueur d'onde ( $\lambda$ ), et d'autre part que les conditions de Laue soient validées [238].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.8)$$

avec  $d$  la distance entre les plans de diffraction.

Parmi les types de mesures pouvant être mises en place, la méthode  $\theta/2\theta$  dans la géométrie Bragg-Brentano (Figure 2.6) est l'une des plus utilisées pour mesurer la réflexion de Bragg. Il s'agit de faire varier l'angle incident  $\theta$  du rayonnement sur l'échantillon tout en mesurant avec le détecteur l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction à  $2\theta$ . Dans ce mode, la position, l'intensité et la forme de la réflexion sont les paramètres de mesure importants afin de déterminer les caractéristiques structurales de l'échantillon. Une mesure DRX permet l'extraction de nombreuses données telles que la composition de phase et le taux de cristallinité d'un matériau de par l'emplacement et l'intensité

des pics de diffraction. Les paramètres de maille tels que la distance inter-réticulaire et les valeurs des indices de Miller peuvent aussi être étudiés et permettent de caractériser une transition de phase. Par ailleurs, la largeur des raies de diffraction peut permettre de remonter jusqu'à la taille des cristallites et les microdéformations associées [237].

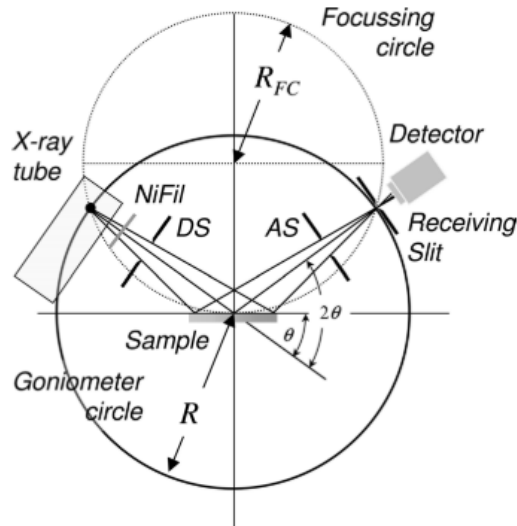


Figure 2.6- Représentation schématique de la diffraction  $\theta/2\theta$  dans la géométrie Bragg-Brentano [238]

Les caractérisations structurales des sous-couches ainsi que des NFs de ZnO ont été réalisées par méthode DRX  $\theta/2\theta$  sous irradiation CuK1 à l'aide d'un diffractomètre haute résolution à faisceaux parallèles Bruker AXS D8 discover. Les échantillons ont été fixés sur un axe de rotation autour duquel la source de rayons X et le détecteur tournent de manière synchrone.

### 2.2.2 Principe de la Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) se base sur l'interaction électron-matière pour fournir des images haute résolution de la surface d'échantillons. Dans une enceinte sous vide ( $10^{-6}$  mbar), un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon qui va réagir en réémettant différents signaux (Figure 2.7). On retrouve de la rétrodiffusion d'électrons incidents, l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie, d'électrons Auger mais aussi de rayons X ou de photons UV-Visible. La récupération, la détection et la cartographie des énergies associées aux émissions (notamment les électrons rétrodiffusés et secondaires dans le cas d'un détecteur MEB standard) permet la création d'une image de la surface de l'échantillon qui intègre un rendu du relief et de la profondeur de champ [239]. Un MEB peut aussi être équipé de capteurs complémentaires permettant de réaliser une cartographie chimique du matériau analysé grâce aux émissions des rayons X. En effet, la nature chimique des atomes conditionne l'énergie des rayons X émis lors de leur désexcitation et permet une analyse élémentaire de l'échantillon. La détection des photons X peut se faire par différentes techniques telles que la dispersion de longueur d'onde (WDS) ou la sélection d'énergie (EDS).

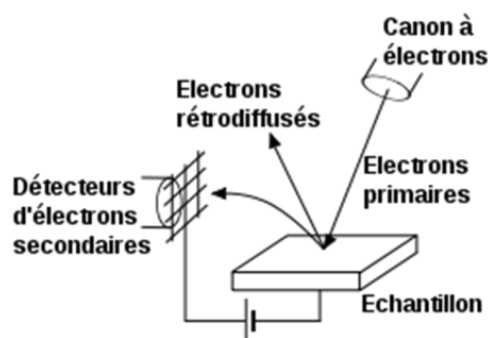


Figure 2.7- Principe de fonctionnement d'un MEB

Les caractérisations morphologiques de la surface et de la vue en coupe des NFs de ZnO ont été menées sur un équipement JEOL JSM-7900F.

### 2.2.3 Extraction de données via Image J

L'extraction des données de densité, longueur et diamètre associées aux NFs de ZnO a été faite via le logiciel Image J à partir des images MEB recueillies (Figure 2.8a). Les calculs de densité des NFs sont issus du nombre de NFs comptés sur des surfaces délimitées d'échantillons. Pour cela, chaque image MEB a été convertie en image 8-bit binaire (Figure 2.8b). Par la suite l'application d'un masque « watershed », a permis une meilleure segmentation des NFs adjacents afin de réduire la marge d'erreur liée à leur coalescence (Figure 2.8c). Enfin, le comptage des NFs a été effectué à l'aide d'un filtre coupe-bas de 4 nm qui a été choisi en fonction de la taille des particules afin d'obtenir une précision finale sur les densités de 95% (Figure 2.8d).

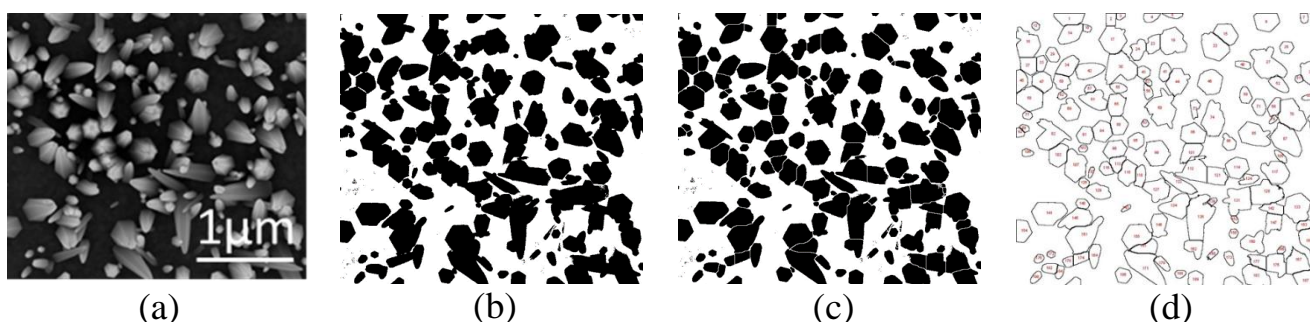


Figure 2.8 – Extractions de données d'une image MEB de NFs de ZnO par Image J a) image originale, b) avec seuil de noir et blanc, c) filtre watershed et d) comptage logiciel

### 2.2.4 Principe de la Microscopie de Force Atomique

La Microscopie de Force Atomique (AFM) est un type de microscopie à sonde locale de très haute résolution spatiale permettant de générer des images topographiques de surfaces de matériaux conducteurs et isolants. Cette technique permet en effet d'effectuer des analyses quantitatives physiques, chimiques, de frottements, magnétiques et électrostatiques à l'interface des matériaux avec une résolution inférieure au micromètre.

En pratique, et comme décrit Figure 2.9a, un équipement d'AFM est constitué d'un cantilever flexible dont l'une des extrémités est fixe et l'autre laissée libre au bout de laquelle une pointe servant de sonde est placée très près de la surface de l'échantillon. La proximité d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon (quelques angströms) génère des forces répulsives et attractives responsables de la flexion positive ou négative du cantilever. Ce déplacement vertical de la pointe à la surface de l'échantillon est mesuré par un faisceau laser,

détecté par un photo-détecteur, puis analysé par le scanner afin que le signal obtenu soit converti en image topographique.

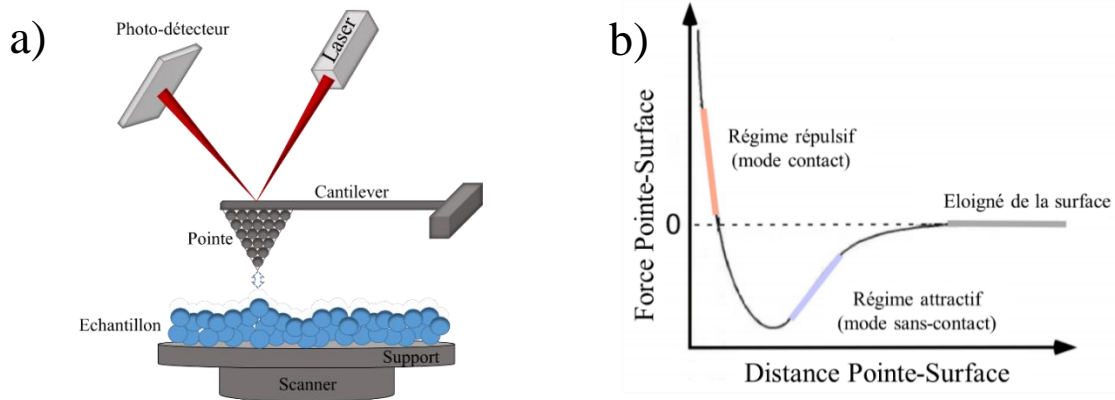


Figure 2.9 a) Principe de fonctionnement d'un AFM, b) Courbe décrivant la relation entre la distance pointe/surface et la force [240].

Différents modes de mesure peuvent être utilisés en fonction des interactions mises en jeu lors de la mesure. En effet, comme le montre la courbe de la Figure 2.9b, la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon va déterminer le régime d'interaction dans lequel est faite la mesure. Lorsque la pointe est très proche de la surface de l'échantillon des interactions à l'échelle atomique apparaissent grâce au recouvrement des orbitales électroniques des atomes provoquant ainsi une puissante force de répulsion. Lorsque cette force de répulsion prédomine pendant la mesure, la pointe est considérée comme en contact avec la surface et des forces de frictions, entraînant l'endommagement ou la destruction de certains matériaux (polymères, macromolécules biologiques), apparaissent [241]. A mesure que la pointe est éloignée de la surface, d'autres interactions apparaissent et déclenchent un changement de régime de mesure. De ce fait, sur une certaine gamme de distance, des interactions de polarisation entre les différents atomes peuvent exister, du fait des forces d'attraction de Van der Waals. Dans ce cas, la mesure est dite en mode sans-contact. Le mode « tapping » qui fait entrer en contact intermittent la pointe de mesure avec la surface permet quant à lui de réaliser des mesures de plus haute résolution qu'en régime sans-contact tout en abîmant au minimum l'échantillon et en diminuant l'effet des forces de friction du mode contact. Les mesures par AFM sont généralement utilisées pour obtenir des profils de surface des matériaux en 2D et en 3D afin d'en évaluer la rugosité mais il est également possible d'extraire de nombreuses autres informations telles que la tailles des grains constituant une couche cristalline ou bien l'élasticité des structures.

Dans le cadre de notre étude, les mesures de rugosité des sous-couches de ZnO ont été effectuées avec un AFM Brucker Dimension ICON, basé sur la méthode de mesure Scan Asyst s'appuyant sur les interactions des forces de Van der Waals.

### 2.2.5 Principe de la Spectroscopie de Photoluminescence continue

La spectroscopie de photoluminescence (PL) permet la caractérisation des propriétés optiques d'un matériau. Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, elle est basée sur l'envoi d'un faisceau laser, d'énergie supérieure à la bande interdite du matériau étudié, qui va venir exciter les électrons présents dans la bande de valence qui vont alors migrer vers la bande de conduction et créer des paires électron/trou, pouvant former des excitons. Les recombinaisons des paires électron/trou générées s'effectuent alors avec réémission de photons d'énergie

différente selon la nature des recombinaisons. Une fois collectés, ces derniers donnent donc des informations caractéristiques sur le matériau telles que la valeur d'énergie de sa bande interdite ou la présence éventuelle de défauts ou impuretés. La lecture de ces informations s'effectue sur un spectre de PL regroupant, à différentes valeurs de longueur d'onde, les intensités des pics d'émission des photons analysés. Les longueurs d'ondes sont extraites des énergies mesurées grâce à la relation de Planck-Einstein :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad (2.9)$$

avec  $E$  l'énergie mesurée en  $J$ ,  $h$  la constante de Planck en  $J.s$ ,  $c$  la célérité de la lumière dans le vide en  $m.s^{-1}$  et  $\lambda$  la longueur d'onde en  $nm$  de l'émission. Le ZnO possédant une bande interdite d'énergie  $3,37 eV$ , les photons issus de la recombinaison des excitons de cette bande donneront un pic situé dans l'UV et centré autour de  $370 nm$ . Les défauts structuraux pouvant être présents dans le ZnO sont quant à eux responsables de la création de niveaux électroniques intermédiaires responsable du piégeage des électrons et provoquant l'émission de photons d'énergie inférieure à celle de la bande interdite (Figure 2.10). Les pics d'émissions des défauts structuraux du ZnO se situent alors dans le visible.

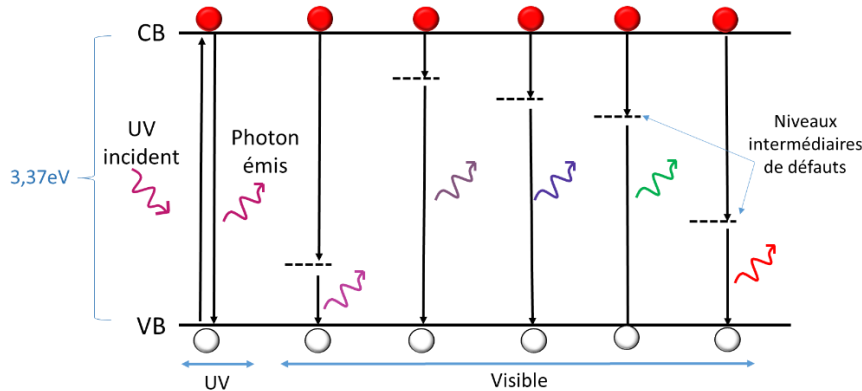


Figure 2.10. Processus de recombinaison d'excitons dans le ZnO avec réémission de photons dans l'UV-Visible

La spectroscopie de PL est une technique particulièrement intéressante pour l'étude du ZnO car elle permet une étude qualitative approfondie des types de défauts structuraux pouvant peupler les différents niveaux d'énergie. Il est en effet possible d'identifier les types de défauts en fonction de la longueur d'onde de l'émission. Par ailleurs, la PL peut aussi permettre, dans certaines conditions, des mesures quantitatives sur le matériau. A quantité égale de matériau et en normalisant les intensités des pics par rapport à un échantillon de référence, il est possible d'extraire une concentration relative de défauts structuraux.

Dans ce chapitre, les caractérisations structurales faites sur les NFs de ZnO via les mesures de photoluminescence à température ambiante ont été effectuées par l'Université de Liège. Pour réaliser les mesures, une lampe Xe 900 de longueur d'onde  $290 nm$  a été utilisée comme source d'excitation et couplée à un filtre de  $320 nm$  permettant d'éviter la détection de l'émission secondaire ( $580 nm$ ).

### 2.3 Impact de la couche d'ensemencement sur la formation des NFs de ZnO

La couche d'ensemencement est un facteur très important pour l'optimisation de la croissance des NFs de ZnO. En effet, la morphologie des NFs de ZnO dépend très étroitement

de l'état de surface et de la structure du support sur lequel la croissance est effectuée. Différentes couches d'ensemencement ont été étudiées au cours de ce projet et ce chapitre se focalise sur les résultats obtenus vis-à-vis des sous-couches de ZnO qui ont présenté la meilleure amplitude de changement morphologique donnant ainsi lieu à un plus grand potentiel d'optimisation et de contrôle de la croissance des NFs.

### 2.3.1 Modulation de la puissance de dépôt RF

Comme mentionné section 2.1.1.2, les couches d'ensemencement de ZnO étudiées ont été déposées par PVD en mode RF. Une étude préliminaire menée sur ces sous-couches a permis d'observer l'impact de la puissance de dépôt sur leur morphologie et en particulier les conséquences induites sur la croissance de NFs de ZnO. Trois valeurs de puissance de dépôt de la couche d'ensemencement, 150, 100 et 65 W, ont donc été comparées, pour une épaisseur fixe de 100 nm de ZnO.

#### 2.3.1.1 Caractérisations morphologiques des sous-couches et des NFs de ZnO

Les images MEB vues du dessus et en coupe des NFs de ZnO, après croissance sur la couche d'ensemencement de ZnO déposée avec différentes puissances, sont présentées Figure 2.11. Une différence significative est notable quant à l'alignement des NFs de ZnO, en particulier sur les sous-couches déposées à 150 et 100 W (Figure 2.11a,b) par rapport à celle déposée à 65 W (Figure 2.11c). En effet, sur la couche d'ensemencement déposée à 65 W, les images MEB montrent une croissance de NFs très majoritairement alignés orthogonalement au substrat.

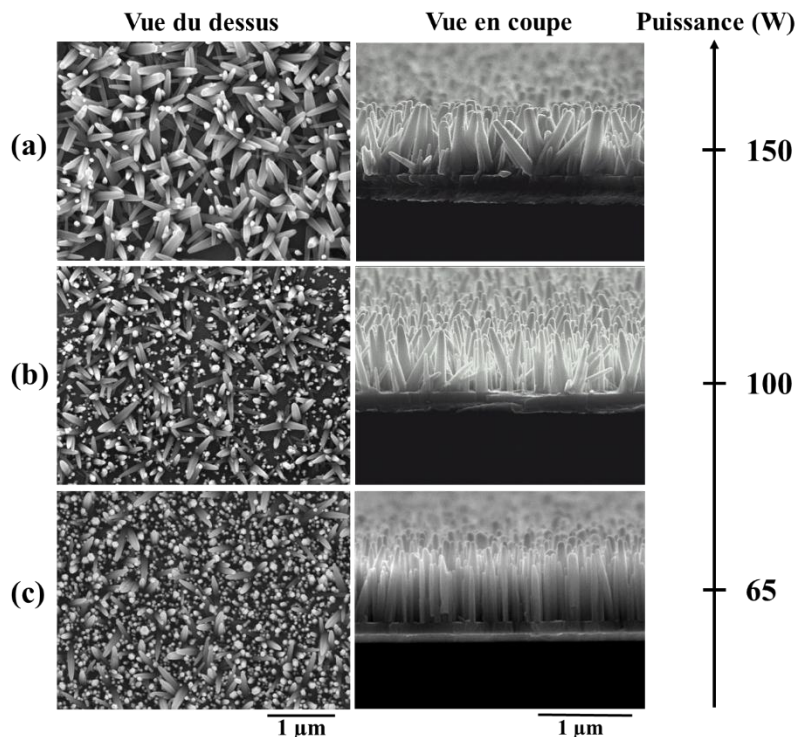


Figure 2.11. Images MEB de la croissance de NFs de ZnO sur des sous-couches de ZnO déposées à puissance RF de a) 150, W b) 100 W et c) 65 W.

On assiste aussi à une augmentation de la densité des NFs de 21 à 35 NFs/ $\mu\text{m}^2$  avec la diminution de la puissance de dépôt de 150 à 65 W. Ceci peut s'expliquer d'une part grâce à l'amélioration de l'alignement des NFs et donc à la diminution de la gêne stérique créée par les NFs non alignés qui peuvent bloquer la croissance de NFs adjacents. Et d'autre part, au fait que



la diminution de la puissance permet d'obtenir une surface de croissance moins rugueuse favorisant ainsi les sites de nucléation [242]. Cela sera développé dans l'analyse des mesures AFM à la section suivante.

### 2.3.1.2 Caractérisations structurales des sous-couches et des NFs de ZnO

Des mesures de rugosité de la surface des différentes sous-couches de ZnO ont été effectuées par AFM et sont présentées Figure 2.12. On observe qu'une diminution de la rugosité s'ensuit lors de la diminution de la puissance RF de dépôt avec des valeurs de rugosité de 3,10 et 2,75 ainsi que 2,50 nm pour respectivement 150, 100 et 65 W de puissance RF. Cette amélioration de la rugosité pourrait être due à un changement du mode de croissance des cristallites avec la diminution de la puissance. Hwang et al. ont décrit un passage d'une croissance 2-D du film de ZnO pour de faibles puissances RF à une croissance « d'îlots » 3-D pour de plus hautes puissances de dépôt à partir de 150 W, lié à l'augmentation du nombre de molécules de ZnO de plus haute énergie bombardées à la surface de l'échantillon [243]. En effet, l'impact d'ions d'énergies variables à la surface de l'échantillon peut produire une détérioration de la sous-couche de croissance qui est rapidement compensée par les ions ZnO déposés lorsque le dépôt est effectué à basse puissance. Cependant, à plus haute puissance, la détérioration possible du film de ZnO par les ions incidents de plus haute énergie n'est plus compensée assez rapidement et donne lieu à une plus grande rugosité de surface [242], [244]. Cette amélioration de la rugosité de surface des couches d'ensemencement de ZnO avec la diminution de la puissance RF à 65 W se traduit par l'amélioration de la taille des sites de nucléations disponibles pour la croissance des NFs qui deviennent plus réguliers et par conséquent une amélioration tant de l'alignement que de la morphologie des NFs, notable sur les images MEB (Figure 2.11).

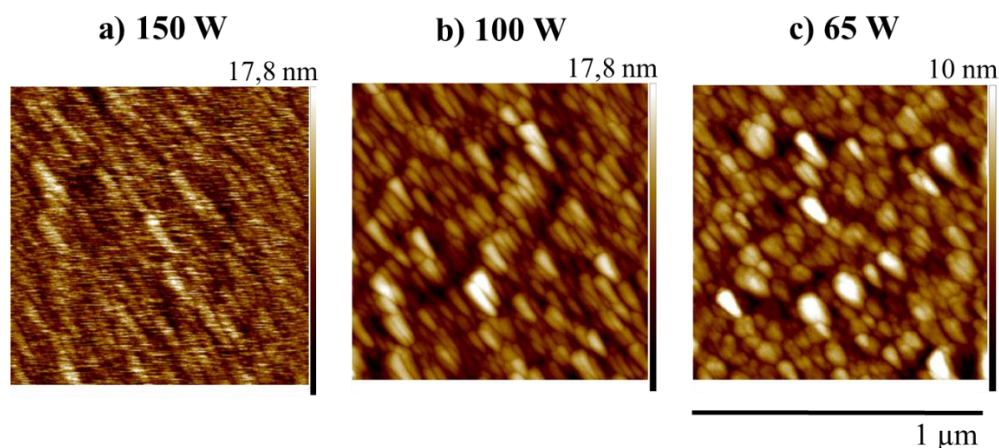


Figure 2.12 – Mesures AFM de la rugosité de surface des sous-couches de ZnO de 100 nm déposées à puissance RF de a) 150 W, b) 100 W et c) 65 W.

La Figure 2.13a montre les spectres DRX des sous-couches de ZnO déposées aux différentes puissances. Les pics de DRX peuvent être indexés à la structure hexagonale Wurtzite du ZnO (fichier JCPDS n°05-0664). On remarque que la plus grande intensité du pic DRX est observée pour la puissance de dépôt de 150 W alors que l'intensité diminue pour la plus faible puissance de 65 W. Cette plus grande intensité de pic observée pour 150 W traduit une plus grande cristallinité de la sous-couche de ZnO. Cependant au vu des résultats AFM (Figure 2.12) cela donne aussi lieu à un réarrangement des atomes de manière plus désordonnée par rapport à une plus basse puissance de 65 W.

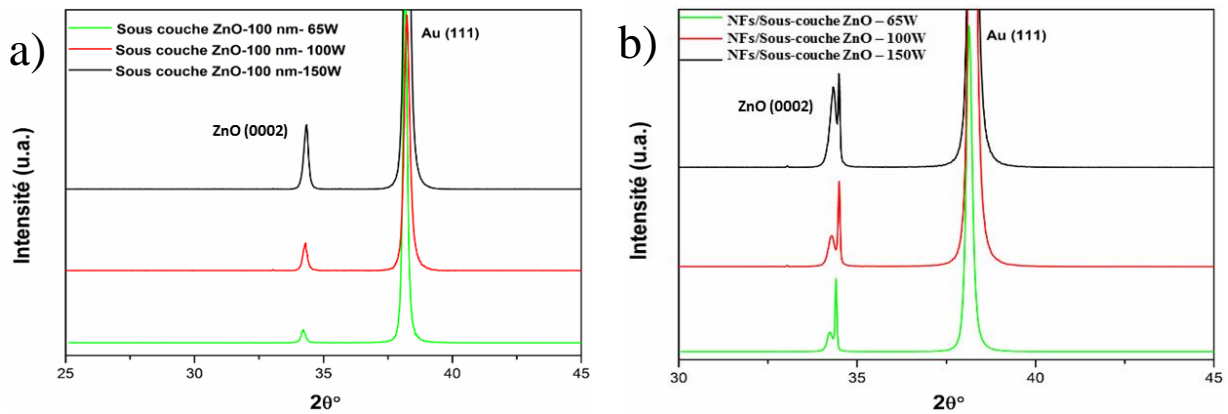


Figure 2.13. Spectres DRX a) des sous-couches de ZnO et b) des NFs de ZnO sur les sous-couches de ZnO pour différentes puissances de dépôt.

La Figure 2.13b, présentant le spectre DRX de la synthèse de NFs de ZnO sur les sous-couches de ZnO met de nouveau en avant un pic dominant à la position 34,4° correspondant à une orientation d'axe  $c$  (0002) et confirme ainsi une croissance préférentielle des NFs de ZnO selon la direction [001]. Cependant, les NFs de ZnO, crûs sur ces différentes sous-couches, présentent (Figure 2.13b) leur pic (0002) scindé en un doublet. Cette propriété peut être expliquée par l'influence de la sous-couche de ZnO. Le pic scindé associé aux NFs de ZnO est décalé vers la droite par rapport au pic de la sous-couche ce qui suggère un paramètre de maille plus petit que celui de la sous-couche. Les valeurs de paramètre de maille  $c$ , associés à chaque pic, ont été calculées d'après la relation suivante [245]:

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.10)$$

où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller, et  $d$  est la distance inter-réticulaire. Le paramètre de maille  $c$  présenté pour les sous-couches de ZnO est de 5,2516; 5,2250 et 5,2613 Å respectivement pour les puissances de 150, 100 et 65 W ( $c = 5,1876$  Å pour le fichier JCPDS n°05-0664). Toutes ces valeurs, rassemblées dans le Tableau 2-1, reflètent une grande différence de paramètre de maille  $c$  entre les NFs et la sous-couche. L'hypothèse de la sous-couche de ZnO plus contrainte que les NFs de ZnO pourrait expliquer cet écart de paramètre de maille. Cet écart de paramètres de maille conduirait à des orientations cristallines aléatoires entraînant un faible alignement des NFs de ZnO. La diminution de la puissance de dépôt des sous-couches pourrait alors mener à une diminution des contraintes dans cette dernière, se traduisant ainsi par une diminution de l'effet de doublet sur les pics DRX. Cependant, l'évolution de cet écart de paramètres de maille  $c$  en fonction de la puissance de dépôt de la sous-couche de ZnO n'a pas permis une interprétation claire de son impact sur l'amélioration de l'alignement des NFs de ZnO avec la diminution de la puissance.

Tableau 2-1. Paramètre de maille  $c$  associé à chaque pic DRX scindé de la croissance de NFs de ZnO sur couche d'ensemencement pour différentes puissances de dépôt.

Puissance de dépôt des sous-couches de ZnO	Paramètre de maille $c$ du pic doublet (Å)		Ecart de paramètres de maille $c$ entre sous-couche et NFs
	Pic sous-couche	Pic NFs	
150 W	5,2516	5,1964	0,0552
100 W	5,2250	5,1928	0,0322
65 W	5,2613	5,1992	0,0621

Malgré le manque d'exploitabilité des valeurs de paramètre de maille  $c$  calculées et au vu des observations MEB en accord avec les mesures AFM et DRX faites sur les sous-couches, il semble clair que la puissance de dépôt des couches d'ensemencement de ZnO impacte significativement l'alignement des NFs de ZnO.

### 2.3.2 Influence du temps de dépôt et du recuit

L'étude de la puissance de dépôt RF ayant montré un lien direct entre la couche d'ensemencement de ZnO et l'alignement des NFs, il a été choisi de fixer cette puissance à 65 W et d'approfondir l'étude en faisant varier cette fois le temps de dépôt, et par conséquent l'épaisseur des sous-couches. Par ailleurs, une étape de recuit des couches sous air à 400°C dans un four tubulaire (Thermolyne) a aussi été ajoutée. Les conditions de dépôt de la sous-couche de ZnO ont été rassemblées Tableau 2-2.

Tableau 2-2. Conditions de dépôt des sous-couches de ZnO

Temps de dépôt	1 min 36 s	3 min 12 s	16 min	32 min
Epaisseur obtenue	5 nm	10 nm	50 nm	100 nm
Etat du film de ZnO	Non recuit	Non recuit	Non recuit	Non recuit
	Recuit	Recuit	Recuit	Recuit

#### 2.3.2.1 Caractérisations DRX des sous couches et des NFs de ZnO

D'après les données DRX de la Figure 2.14a, une diminution de l'intensité du pic (0002) ainsi qu'une augmentation de sa largeur à mi-hauteur (LMH) accompagnent la diminution de l'épaisseur de la sous-couche. Par conséquent, la taille des grains de la couche diminue avec l'épaisseur. La taille des cristaux constituant le film de ZnO a été calculée d'après l'équation de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.11)$$

où  $\lambda$ ,  $\theta$  et  $\beta$  sont respectivement la longueur d'onde du rayon X (0,154 nm), l'angle de diffraction de Bragg, et la LMH du pic de diffraction (0002) du ZnO. D'après cette formule, les tailles de cristallites constituant la sous-couche de ZnO sont respectivement 52 et 44 nm pour des épaisseurs de 100 et 50 nm. Le calcul du paramètre de maille  $c$  (Equation 2.10) pour les sous-couches de ZnO est ici de 5,2613 et 5,2395 Å pour respectivement les épaisseurs de 100 nm et 50 nm ( $c = 5,1876$  Å pour le fichier JCPDS n°05-0664).

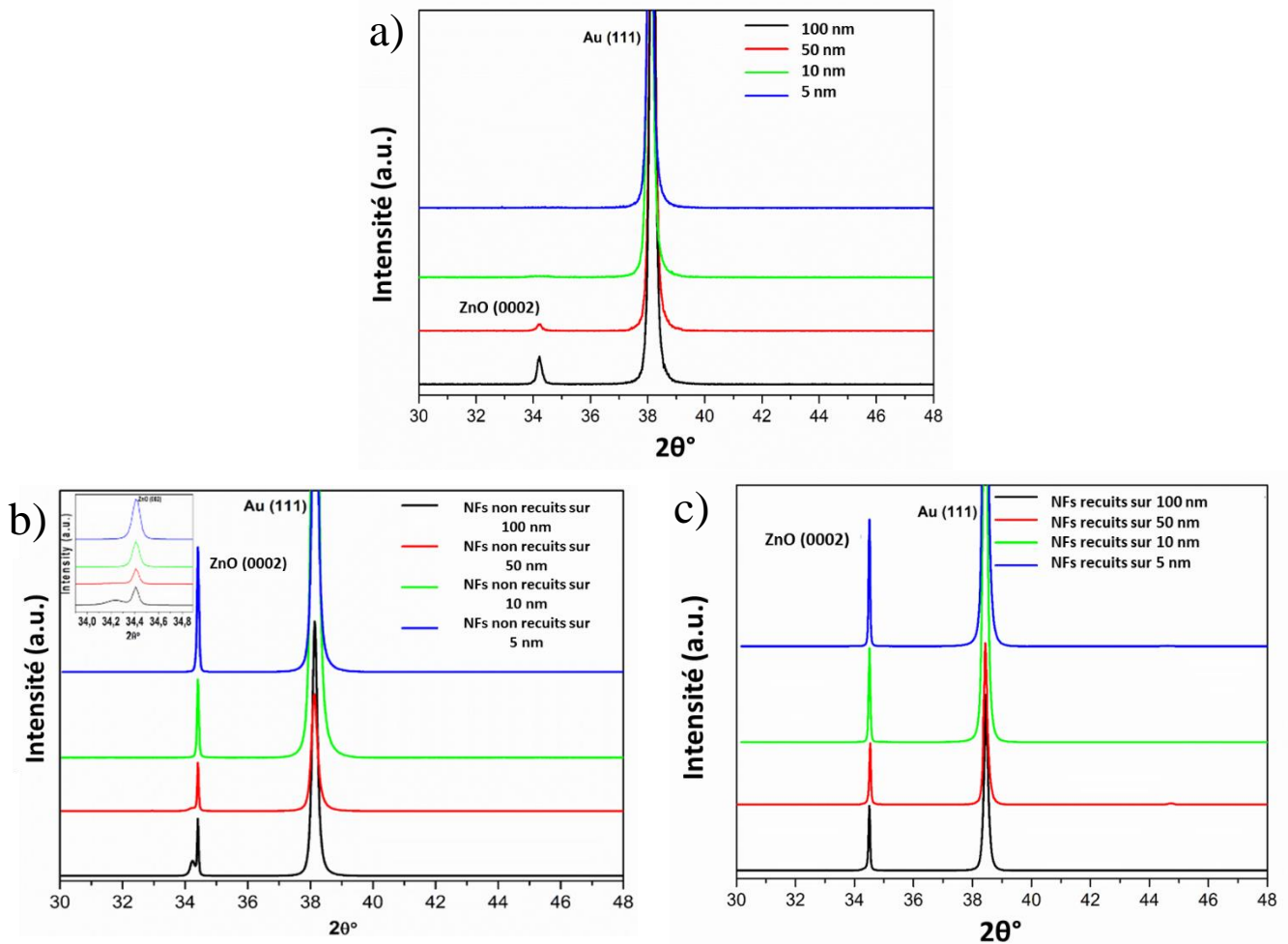


Figure 2.14. Spectres DRX a) variation d'épaisseur des sous-couches de croissance de ZnO, b) NFs de ZnO non recuits et c) NFs de ZnO recuit à 400°C sur différentes épaisseurs de film de ZnO

Après croissance des NFs de ZnO sur les différentes épaisseurs de couche d'ensemencement de ZnO (Figure 2.14b), le pic dominant à la position correspondant à une orientation d'axe  $c$  (0002) observé à 65 W section 2.3.1.2 est bien identifiable. Les NFs de ZnO dont la croissance a été effectuée sur la sous-couche de ZnO de 100 nm présentent sur le spectre DRX un pic à (0002) scindé en un doublet qui est cependant absent des spectres associés aux NFs des sous-couches de 50, 10 et 5 nm d'épaisseur. De plus, il est à noter que l'intensité du pic (0002) augmente systématiquement avec la diminution de l'épaisseur de la sous-couche, démontrant bien une croissance plus dense des NFs sur les sous-couches de ZnO de plus faible épaisseur. La diminution de l'épaisseur de la sous-couche de croissance induit donc une diminution de l'écart de paramètre de maille avec les NFs de ZnO. En parallèle des observations MEB, ce résultat souligne la forte influence de l'épaisseur de la sous-couche de ZnO sur la distribution et la densité des NFs qui sont ensuite synthétisés.

Par la suite, nous avons testé l'effet du recuit de la sous-couche de ZnO, à nouveau sur une série dont l'épaisseur varie de 100 à 5 nm, sur la croissance et l'orientation des NFs de ZnO. Les spectres DRX des NFs de ZnO se trouvant Figure 2.14c montrent qu'avec l'étape de traitement thermique de la sous-couche de ZnO, on retrouve l'orientation hexagonale d'axe  $c$  (0002) typique dans chaque cas. De plus, les NFs dont la croissance a été faite sur les sous-couches de ZnO de 10 et 5 nm sont extrêmement orientés dans la direction [001], preuve d'une croissance par épitaxie du ZnO.

Par ailleurs, les paramètres de maille  $c$  des NFs de ZnO fabriqués sur les épaisseurs de 100, 50, 10 et 5 nm, calculés à partir des positions des pics de réflexion (0002), sont respectivement 5,1948; 5,1940; 5,1936 et 5,1931 Å ce qui se rapproche de la valeur théorique de 5,1876 Å d'un système relaxé. De ce fait, le recuit des films de ZnO plus fins que 50 nm donne lieu à une croissance verticale des NFs avec à la fois une orientation uniforme et une haute densité.

Ces résultats confirment que les NFs de ZnO sont bien définis et d'orientation d'axe  $c$ . L'amélioration de ces propriétés est due au recuit des sous-couches de ZnO et a été confirmée par les images MEB montrées plus bas.

### 2.3.2.2 Caractérisation MEB des sous-couches et des NFs de ZnO

La morphologie de surface des NFs de ZnO provenant des croissances sur des sous-couches de ZnO non recuites et recuites à différentes épaisseurs est montré Figure 2.15a,b. Il est clair que la croissance des NFs est fortement influencée par les propriétés de la couche d'ensemencement de ZnO. Le Tableau 2-3 rassemble les informations des caractéristiques liées aux NFs provenant des différentes sous-couches et il est notable que les densités associées aux couches non recuites sont très différentes. En effet, la densité des NFs augmente significativement, de 35 NFs/ $\mu\text{m}^2$  pour 100 nm à 54 NFs/ $\mu\text{m}^2$  pour les échantillons de 5 nm, quand l'épaisseur de la sous-couche diminue, ce qui peut se justifier par un changement de taille du cristal selon l'épaisseur de la sous-couche.

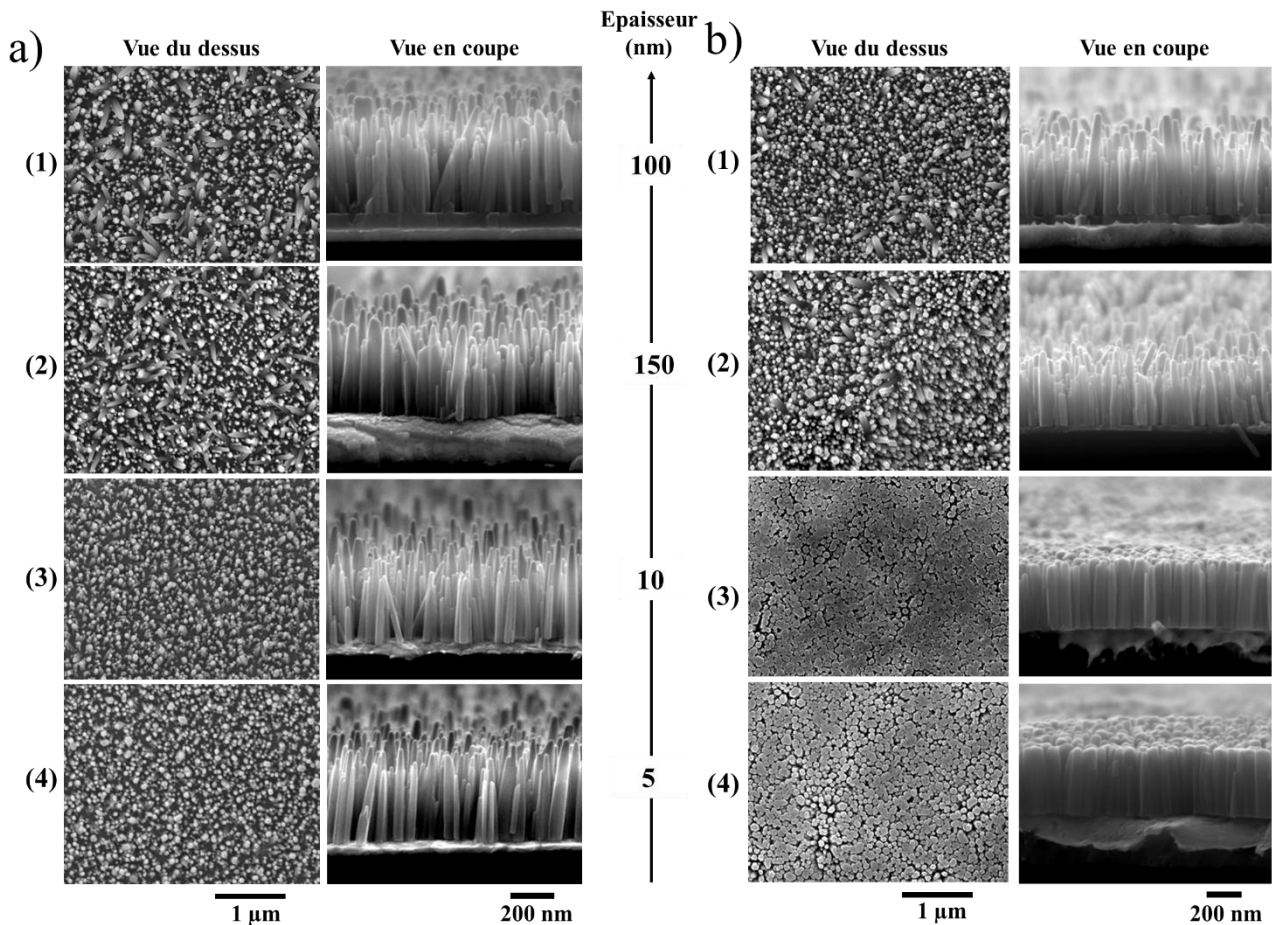


Figure 2.15. Images MEB de la croissance de NFs de ZnO sur des sous-couches de ZnO a) non recuites et b) recuites d'épaisseurs variables de (1) 100, (2) 50, (3) 10 et (4) 5 nm

Ces résultats concordent avec les précédents rapports mentionnant que la diminution de l'épaisseur de la sous-couche induit une augmentation des sites de nucléation à la surface de cette dernière, menant à l'augmentation de la densité des NFs [226], [246]. Par ailleurs, les images MEB de la Figure 2.15a, montrent également un alignement vertical des NFs renforcé sur les plus fines sous-couches de 10 et 5 nm.

Comme le montre la Figure 2.15b, les densités de NFs crûs sur les films de ZnO ayant subi un traitement thermique à 400°C, augmentent de 50 NFs/μm<sup>2</sup> pour les échantillons de 100 nm à 71 NFs/μm<sup>2</sup> pour les échantillons de 5 nm. De plus, avec le recuit de la sous-couche de ZnO, une coalescence entre les NFs menant à une structure extrêmement dense et verticalement alignés pour former de plus larges NFs (Tableau 2-3) peut être observée sur la Figure 2.15b.4. Le traitement thermique fournit assez d'énergie pour permettre la dissociation des atomes de ZnO dans le but de former une structure plus stable et ceci se traduit par une augmentation de la taille des sites de nucléation et une amélioration de la cristallinité. En parallèle, de plus petites LMH sont visibles pour les pics DRX d'orientation (0002) des NFs s'étant développés sur les sous-couches les plus fines (Figure 2.14c). Ils s'associent à la fusion des NFs hexagonaux de ZnO voisins les uns des autres pendant le processus de synthèse (Figure 2.15b.3-4). Les NFs de ZnO comportant un très faible alignement ont peu de chance de coalescer. Par conséquent, les plus fines sous-couches recuites possédant de bonnes propriétés cristallines entraînent la croissance de NFs extrêmement bien alignés, au risque de les faire coalescer.

Tableau 2-3. Morphologie des NFs de ZnO en fonction de l'épaisseur et du traitement thermique de la sous-couche

	<b>Épaisseur de la sous-couche (nm)</b>	<b>Densité des NFs (NWs/μm<sup>2</sup>)</b>	<b>Diamètre moyen des NFs (nm)</b>	<b>Longueur moyenne des NFs (nm)</b>	<b>Rapport d'aspect des NFs L/d</b>
<b>Sous-couches non recuites</b>	100	35 ± 1.8	70 ± 30	570 ± 180	8
	50	45 ± 2.3	60 ± 30	530 ± 160	8
	10	52 ± 2.6	60 ± 20	570 ± 130	10
	5	54 ± 2.7	70 ± 30	620 ± 130	9
<b>Sous-couches recuites</b>	100	50 ± 2.5	70 ± 30	490 ± 130	8
	50	52 ± 2.6	60 ± 30	460 ± 100	7
	10	73 ± 3.7	80 ± 20	440 ± 60	6
	5	71 ± 3.5	90 ± 20	480 ± 40	6

Par ailleurs, la mesure des valeurs moyennes de diamètre d et longueur L des NFs sont rapportées Tableau 2-3. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, au regard des valeurs moyennes, la diminution de l'épaisseur des sous-couches de ZnO non recuites ne semble pas impacter de manière significative le diamètre et la longueur des NFs. Cependant, la grande valeur d'écart type associée aux longueurs peut être attribuée à la présence de différentes formes de NFs couvrant la surface de l'échantillon. En effet, cette interprétation concorde avec les images MEB vues de dessus et en coupe pour les sous-couches d'épaisseur supérieure ou égale à 50 nm (Figure 2.15a.1-2) qui présentent deux types de populations distinctes de NFs de ZnO principalement différenciées par leur taille. Lorsque l'épaisseur de la sous-couche de ZnO diminue vers 10 et 5 nm, l'écart type sur les longueurs diminue et les NFs ont tendance à exister sous un seul type de population (Figure 2.15a.3-4).

2.3.2.3 Répartition de la population des NFs de ZnO

Afin de mieux comprendre l'influence de l'épaisseur de la sous-couche et, par la suite de l'étape de traitement thermique sur les NFs, nous avons effectué une analyse des longueurs et des diamètres des NFs de ZnO synthétisés sur chaque échantillon. Pour ce faire, sur un même échantillon, nous avons comptés et discriminé les NFs en fonction de leur longueur et de leur diamètre sur différentes zones afin d'obtenir une tendance sur la répartition des populations de NFs. La Figure 2.16, présente ainsi un comptage des longueurs des NFs de ZnO issus d'une synthèse sur une couche d'ensemencement de ZnO de 100 nm d'épaisseur et non recuite. A partir de cette répartition en nombre, nous en avons déduit une répartition de la population de NFs en pourcentage, et ce pour l'ensemble des échantillons possédants différentes épaisseurs de couche de ZnO (5 à 100 nm), avec et sans étape de traitement thermique.

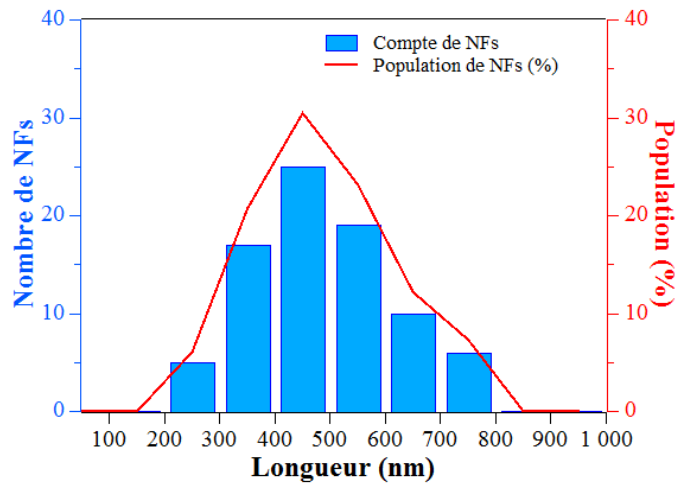


Figure 2.16 – Répartition des longueurs des NFs de ZnO en nombre et en pourcentage, lorsque synthétisés sur une sous-couche de ZnO de 100 nm, non recuite

Pour chaque échantillon, une courbe de tendance Gaussienne a ensuite été tracée à partir de la courbe de répartition en pourcentage des NFs de ZnO. L'ensemble des courbes Gaussiennes est rassemblé sur les Figure 2.17a,b. Etant donné que l'épaisseur de la sous-couche et l'étape de recuit ont montré un impact bien plus significatif sur la direction longitudinale des NFs que sur la direction radiale, il a été choisi de présenter préférentiellement le profil de distribution de la longueur des NFs.

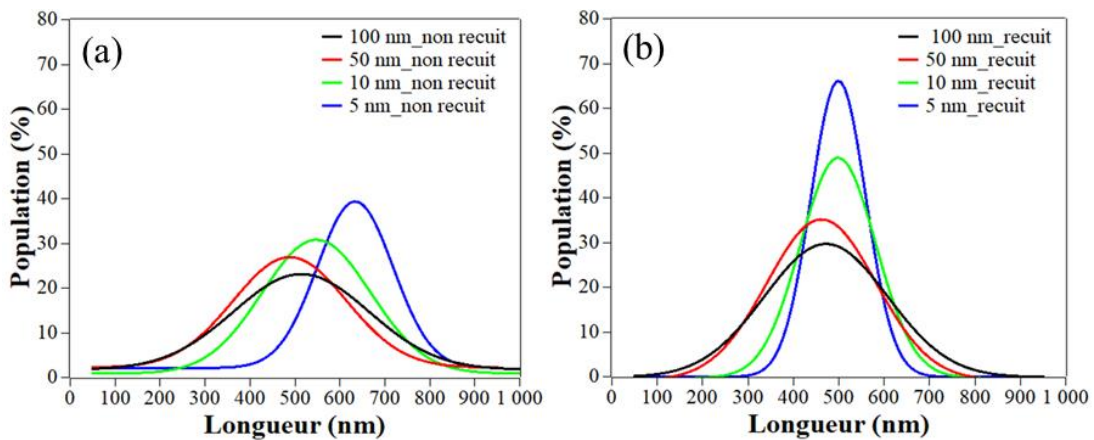


Figure 2.17. Courbes Gaussiennes de la distribution des longueurs des NFs de ZnO en fonction des différentes épaisseurs des sous-couches de ZnO a) non recuites et b) recuites.

Comme le révèle la Figure 2.17a, lorsque l'épaisseur de la sous-couche diminue de 100 à 5 nm, les courbes se déplacent vers la droite, ce qui traduit une légère augmentation de la longueur des NFs : les pics correspondant à la longueur prédominante se déplacent de 510 nm à 633 nm. De plus, l'intensité des pics ainsi que la LMH (Tableau 2-4) des courbes de distribution coïncident avec les images MEB (Figure 2.15a), confirmant une tendance à l'homogénéisation de la population de NFs avec la diminution de l'épaisseur de la sous-couche. En effet, pour des épaisseurs de 100 nm, la valeur de LMH est grande : 400 nm, avec seulement 23 % des NFs centrés autour de 510 nm. Cela décrit une inhomogénéité au sein de la population de NFs. Au contraire, on constate que la plus petite valeur de LMH de 216 nm est atteinte pour des épaisseurs de 5 nm, dont 39,5 % des NFs sont centrés autour de 633 nm. Cet effet de l'épaisseur de la sous-couche sur la morphologie et la distribution des NFs de ZnO provient d'un changement de structure au sein de la sous-couche qui influence le mécanisme de nucléation lors de la croissance des NFs de ZnO. Effectivement, la plus grande rugosité associée aux sous-couches plus épaisses (100 et 50 nm) permettrait aux cristallites d'offrir différents sites de nucléation (joints de grain, facettes, surface), permettant aux NFs de croître avec moins de verticalité et d'homogénéité dans leur taille [247]. Ces déclarations sont en accord avec les résultats AFM qui seront exposés par la suite.

Tableau 2-4. LMH des courbes de distribution des longueurs des NFs de ZnO pour les différentes épaisseurs de sous-couche

<b>Épaisseur de la sous-couche de ZnO (nm)</b>	<b>LMH des NFs sur sous-couche non recuite (nm)</b>	<b>LMH des NFs sur sous-couche recuite (nm)</b>
<b>100 nm</b>	400	325
<b>50 nm</b>	333	291
<b>10 nm</b>	308	208
<b>5 nm</b>	216	150

Il est établi dans la littérature qu'un traitement thermique peut améliorer la structure et la surface d'une sous-couche de croissance [248], [249]. Donc, en plus de son influence sur la densité des NFs de ZnO exposée précédemment, nous décrivons maintenant son impact sur le diamètre et la longueur des NFs obtenus. Avec l'ajout d'une étape de recuit, une légère augmentation du diamètre a été remarquée, ainsi qu'une diminution globale et significative de la longueur des NFs. Par conséquent, une diminution du rapport d'aspect de 10 à 6 a pu être observée pour les sous-couches les plus fines. Cela peut être dû au phénomène de limitation par transport de masse qui traduit l'évolution de la densité des NFs comme inversement proportionnelle à celle de leurs longueur et diamètre [250]. Ainsi, l'étape de traitement thermique menant à une augmentation de la densité des NFs, une diminution globale du rapport d'aspect était à prévoir.

Un premier indice, quant à l'amélioration de la distribution des longueurs des NFs, est donné par la diminution des valeurs d'écart type associées aux longueurs rapportées dans le Tableau 2-3. Plus particulièrement, sur les sous-couches de 10 et 5 nm d'épaisseur, les valeurs d'écart type diminuent de 130 nm à respectivement 60 et 40 nm. Les images MEB montrent une diminution de la dispersion des longueurs de NFs pour les épaisseurs de 100 et 50 nm (Figure 2.15b.1-2). De plus, une tendance claire à l'uniformisation vers un seul profil de NFs de diamètre, longueur et alignement égaux est remarquablement bien dépeinte par les NFs sur les couches d'épaisseurs de 10 et 5 nm (Figure 2.15b.3-4). Concernant la distribution des longueurs exposées Figure 2.17b, toutes les courbes se sont déplacées vers une valeur pic centrale de 500 nm. Les valeurs de LMH des Gaussiennes ont décreu significativement avec le



traitement des couches d'ensemencement. Pour les plus faibles épaisseurs, la LMH a été divisée par 1,4 (Tableau 2-4), avec un pourcentage de population augmentant jusqu'à 49 et 66 % pour les épaisseurs de 10 et 5 nm, ce qui montre bien une tendance vers la standardisation de la forme de NFs. Il est à noter que sur les plus fines sous-couches, les NFs de ZnO sont entrés en contact d'autant plus facilement qu'ils sont très denses et très bien alignés. Une explication de ce phénomène peut se trouver dans le fait que le traitement thermique a aidé au réarrangement et à la réduction des joints de grains des sous-couches, favorisant ainsi une meilleure surface de nucléation des cristallites, comme mentionné précédemment.

Une augmentation de la densité de NFs a donc été mise en lumière avec la diminution de l'épaisseur de la sous-couche. Par ailleurs, le traitement thermique des plus fines sous-couches contribue à la formation de NFs de ZnO hautement uniformes et extrêmement bien alignés.

#### 2.3.2.4 Caractérisations AFM des sous-couches de ZnO

La Figure 2.18a,b présente les images AFM des sous-couches de ZnO pour les différentes épaisseurs obtenues avant et après recuit. On remarque que les échantillons présentent des rugosités de surface différentes. Les sous-couches non recuites de 100 nm possèdent une rugosité moyenne de 2,50 nm (Figure 2.18a.1), et, d'après la Figure 2.15a.1, les NFs de ZnO crus sur cette couche ne sont pas uniformément alignés. De plus, avec la diminution de l'épaisseur à 50 nm (Figure 2.18a.2), la rugosité moyenne diminue à 1,73 nm. Enfin, lorsque l'épaisseur diminue à 10 et 5 nm (Figure 2.18a.3-4), la rugosité moyenne diminue drastiquement à 1,62 et 1,48 nm respectivement (Tableau 2-5). A rugosité de surface minimale, un meilleur alignement des NFs est donc obtenu (Figure 2.15a.4). Une rugosité minimale des sous-couches favorise en théorie la diminution des joints de grain, favorisant ainsi un mécanisme de nucléation des NFs à la surface des cristallites et donc de passer d'un faible alignement vertical à un bon alignement des NFs [247]. Comme exposé Figure 2.18b, la rugosité moyenne des sous-couches de 100, 50, 10 et 5 nm recuites est de 2,86 ; 2,07 ; 1,66 ; 1,58 nm respectivement, ce qui montre une tendance similaire au comportement des sous-couches non recuites (Tableau 2-5).

Tableau 2-5. Valeurs de rugosité des différentes épaisseurs de film de ZnO avec et sans traitement thermique

<b>Épaisseur de la sous-couche De ZnO (nm)</b>	<b>Rugosité de la sous-couche non recuite (nm)</b>	<b>Rugosité de la sous-couche recuite (nm)</b>
<b>100 nm</b>	2,50	2,86
<b>50 nm</b>	1,73	2,07
<b>10nm</b>	1,62	1,66
<b>5 nm</b>	1,48	1,58

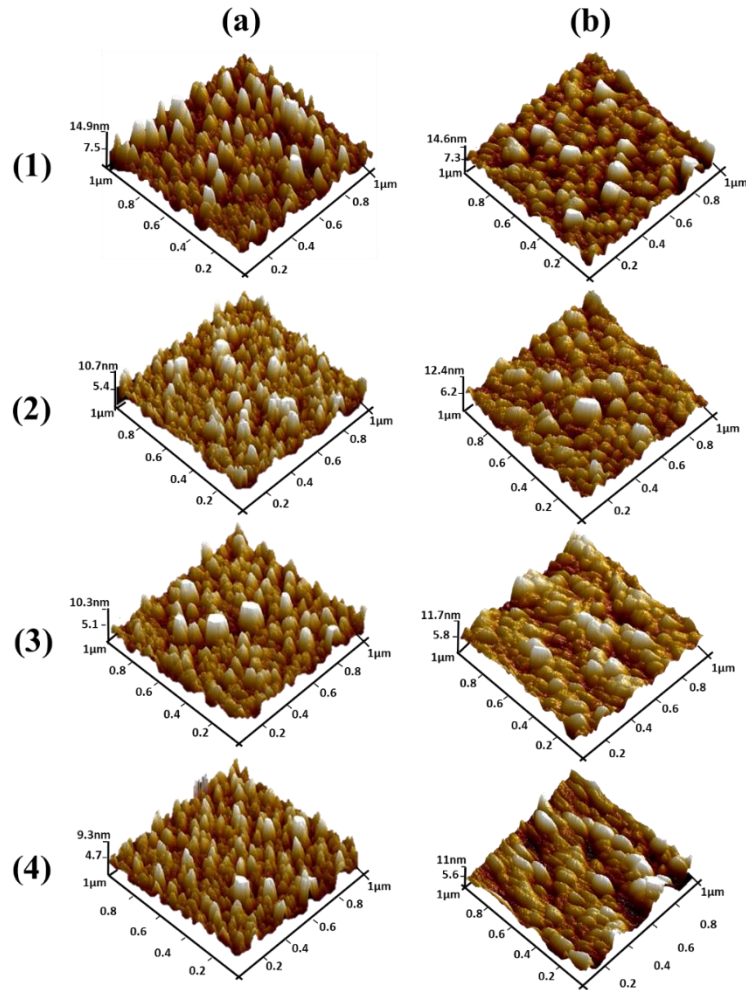


Figure 2.18. Images AFM de sous-couches de ZnO **a**) non recuites et **b**) recuites pour les épaisseurs (1) 100, (2) 50, (3) 10 et (4) 5 nm

Nous avons ainsi montré une amélioration de la morphologie, de l'alignement et de la verticalité des NFs de ZnO, à la fois lorsque l'épaisseur de la sous-couche de ZnO diminue, et quand celle-ci subit une étape de traitement thermique. Ces améliorations des NFs ZnO, destinés à être intégrés dans des NGs, laissent espérer des propriétés piézoélectriques macroscopiques meilleures, et donc des NGs plus performants pour la récupération d'énergie mécanique [187]. Cependant, la coalescence des NFs est susceptible de limiter leur compression selon l'axe  $c$  [251] et également de causer des effets d'écrantage [252] pouvant mener à la réduction du potentiel piézoélectrique et par conséquent à la diminution des performances des NGs obtenus.

Afin d'améliorer les performances de tels systèmes, il sera intéressant de travailler sur un compromis de sous-couche d'épaisseur comprise entre 50 et 10 nm, ayant subi l'étape de recuit, ceci afin d'assurer une bonne densité, une uniformité de taille et un alignement correct des NFs de ZnO bien distincts les uns des autres.

## 2.4 Gestion des paramètres de synthèse

La section 2.3 se focalisait sur le contrôle de la morphologie et de la structure des NFs de ZnO grâce au contrôle de la zone de croissance, à travers l'utilisation d'une couche d'ensemencement. Cette section se concentre sur la gestion de paramètres inhérents à la

synthèse hydrothermale afin d'affiner la maîtrise des conditions de fabrication des NFs de ZnO. En effet, la variété des paramètres pouvant influencer la synthèse hydrothermale ainsi que son caractère systémique s'avère être un défi de taille pour le contrôle en parallèle de la morphologie et de la structure des NFs. Les différentes études menées sur les paramètres de croissance, au cours de ce projet, concernent la température et le temps de croissance, l'étude de la rampe de montée en température et la variation des concentrations en précurseurs. Les études se concentrant sur l'évolution des facteurs de temps et de température associés à la rampe de montée en température du réacteur de croissance n'ayant pas convergé vers de solides conclusions, cette section présente uniquement les résultats associés à l'étude de la température de croissance ainsi que des concentrations en précurseurs du milieu de synthèse.

### 2.4.1 Température de croissance

L'influence de la température de synthèse sur la morphologie des NFs de ZnO a été étudiée pour des croissances effectuées directement sur substrats Si recouverts d'une sous-couche Ti/Au. La procédure de préparation de la solution de croissance ainsi que de la mise en place dans le réacteur est décrite plus haut section 2.1.1.3. Initialement, quatre consignes de basses températures ont été testées sur une gamme de 75 à 90°C avec un pas de 5°C. A partir de ces premiers résultats obtenus et au vu d'un changement de morphologie significatif des NFs de ZnO entre 80 et 85°C, une température intermédiaire de 82°C a été ajoutée à l'étude. La Figure 2.19 présente la vue MEB en coupe et de dessus des NFs de ZnO obtenus avec les différentes consignes de température. On y voit l'évolution significative de la morphologie des NFs lors de l'augmentation de la température du milieu de synthèse.

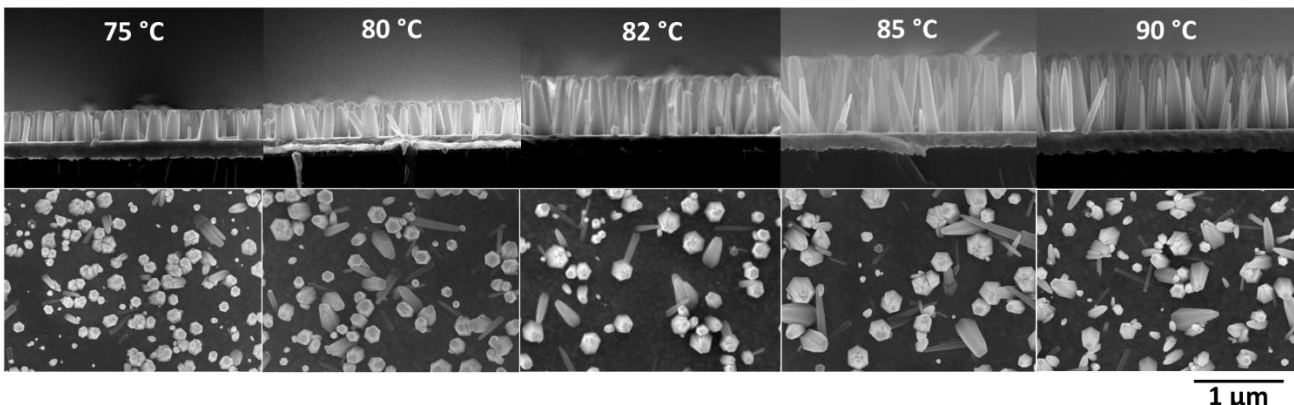


Figure 2.19. Images MEB en coupe et de dessus des NFs de ZnO pour différentes consignes de température de croissance hydrothermale

Les NFs de ZnO synthétisés aux différentes températures présentent tous une structure hexagonale Wurtzite dont les densités associées évoluent peu (Tableau 2-6, Figure 2.20a). Cependant, les images vues en coupe attestent d'une influence certaine de la température de croissance sur la taille et la forme des NFs. En effet, comme le montrent les courbes de la Figure 2.20b, l'augmentation de la température au-delà d'un certain seuil induit une augmentation significative de la longueur des NFs. Sur la gamme de température étudiée ici, l'évolution de la longueur est caractérisée par 2 paliers; le premier palier situé entre 75 et 80°C donne lieu à des longueurs de NFs de 360 nm tandis que le second palier situé après 85°C présente des longueurs de NFs autour de 720-750 nm, soit le double du premier palier. A 82°C, on note bien la transition entre les deux paliers avec une longueur intermédiaire de 580 nm. Il semble donc qu'en dessous de 80°C il y ait une limitation du potentiel de croissance des NFs de ZnO.

Tableau 2-6. Densité et dimensions des NFs de ZnO à différentes températures de synthèse.

Consigne de température	Densité de NFs (NFs/ $\mu\text{m}^2$ )	Diamètre basal Moyen (nm)	Longueur moyenne (nm)	Rapport d'aspect L/d
70°C	16 $\pm$ 3,2	150 $\pm$ 30	360 $\pm$ 100	2,3
80°C	10 $\pm$ 0,6	160 $\pm$ 50	360 $\pm$ 50	2,2
82°C	10 $\pm$ 1,2	180 $\pm$ 70	580 $\pm$ 60	4,4
85°C	8 $\pm$ 1,6	190 $\pm$ 90	750 $\pm$ 150	3,2
90°C	12 $\pm$ 1,4	200 $\pm$ 60	720 $\pm$ 80	3,5

L'augmentation de la longueur des NFs de ZnO lors de l'élévation de la température de synthèse ne peut pas s'expliquer par des effets de limitation par transport de masse entre les espèces présentes en solution. Contrairement au cas mentionné section 2.3.2.2, les valeurs de densités sont trop peu variables pour être reliées à l'augmentation de la longueur des NFs sous l'effet de la température et donc le phénomène de limitation par transport de masse ne semble pas être responsable de ce comportement. Cette limitation de la longueur des NFs lorsque les croissances sont effectuées en dessous de 80°C pourrait cependant s'expliquer par un effet de décélération de la cinétique de croissance. En effet, plusieurs études [253], [254] ont mis en évidence l'existence d'un gradient de température se créant entre la base du NF et sa pointe au fur et à mesure de l'augmentation de sa longueur pendant la croissance. A mesure de l'augmentation de la longueur du NF, la température à la surface de la pointe diminue par rapport à sa base et provoque une dégradation de la cinétique de croissance du NF de ZnO. Ce phénomène s'applique à l'ensemble des températures étudiées ici, cependant, il semble que pour les synthèses effectuées à 75 et 80°C, la température de départ étant déjà faible, le phénomène de décélération de la croissance des NFs a été activé très rapidement au point de rendre extrêmement lente voir d'arrêter complètement la croissance des NFs. Au-delà de 82°C ce phénomène est minimisé grâce à la plus haute température de synthèse et permet alors une plus grande consommation des espère Zn(II) en solution, ce qui se traduit par des NFs plus longs. La température est donc un facteur important impactant la cinétique de croissance des NFs de ZnO. Les valeurs de diamètre restent assez peu impactées par l'augmentation de la température de croissance. On mesure en effet une légère augmentation du diamètre avec l'augmentation de la température (Figure 2.20b) qui reste cependant nuancée au vu des valeurs d'écart type associées.

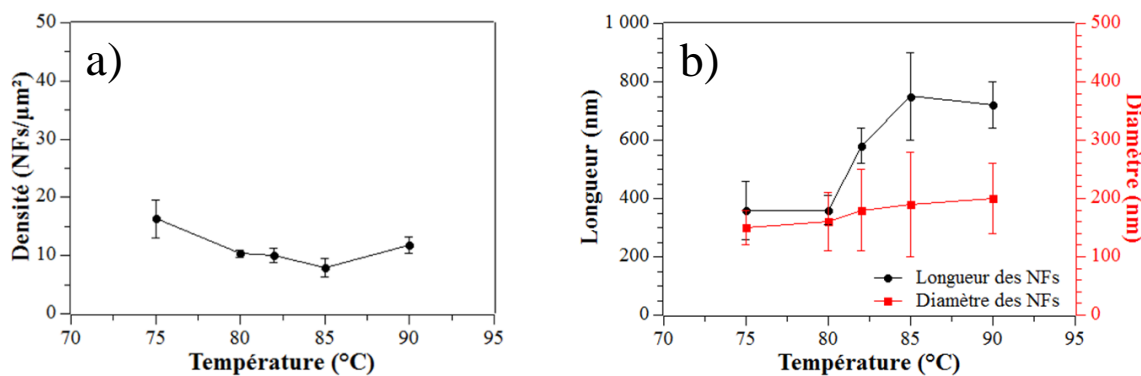


Figure 2.20. Courbes présentant l'évolution a) de la densité et b) des moyennes des longueurs et des diamètres basaux des NFs de ZnO en fonction de la consigne de température de croissance

L'augmentation de la température de synthèse apporte par ailleurs un changement majeur sur la forme des NFs de ZnO. En effet, pour les températures de 75 et 80°C, les NFs présentent une forme de pilier dont le diamètre de la base est presque invariant de celui à la surface libre et ceci se traduit donc par une forme cylindrique (Figure 2.21a). Au-delà de 82°C, le diamètre basal varie peu, comme le traduit la courbe de la Figure 2.20b, tandis que le diamètre à la surface supérieure du NF tend à diminuer et à les façonner en forme de crayon (Figure 2.21b). Cette diminution du diamètre supérieur des NFs, nettement visible sur les images MEB, s'accroît avec l'augmentation de la température jusqu'à donner des NFs en pointe à 90°C.

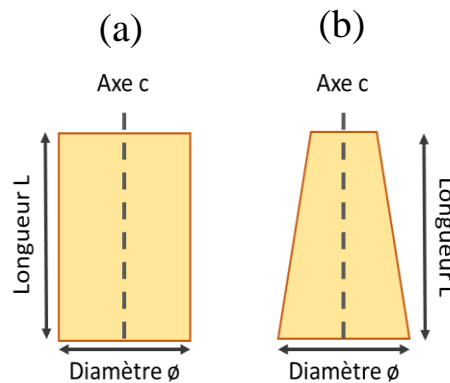


Figure 2.21. Vue schématique d'un NF de ZnO de forme a) cylindrique et b) en crayon

Ce changement de forme provient de la différence de cinétique intrinsèque de croissance des plans cristallins (0001) et (1010) dans le NF de ZnO [255], [256]. La synthèse hydrothermale est connue pour favoriser la croissance des NFs selon l'axe longitudinal de par sa plus grande cinétique. L'augmentation de la température de synthèse va ainsi favoriser cette cinétique et permettre une rapide croissance axiale accompagnée d'une plus lente croissance radiale du NFs[257]. Au fur et à mesure du temps, la concentration en précurseurs diminue [258] et la distribution des éléments se fait au détriment de la croissance radiale déterminant ainsi la formation du NF en crayon. Cette forme de crayon prise par les NFs de ZnO traduit à la fois la cinétique de croissance axiale favorisée par la température ainsi que le gradient de concentration des espèces en solution évoluant au cours du temps. Les NFs synthétisés à 75 et 80°C ont gardé une forme cylindrique et une répartition uniforme des espèces à leur surface du fait de leur basse température de synthèse provoquant le phénomène de ralentissement de la cinétique, ainsi que du faible gradient de concentration des espèces disponibles en solution au cours du temps. La température se place donc comme un facteur extrêmement important pour le contrôle de la morphologie des NFs de ZnO en synthèse hydrothermale.

#### 2.4.2 Influence du pH et qualité structurale des NFs de ZnO

Au-delà de l'impact des conditions de synthèse sur la morphologie des NFs de ZnO, il est nécessaire de souligner l'importance de ces mêmes conditions sur la structure et donc la qualité des NFs. En effet, les dispositifs de récupération d'énergie, tels que les NGs intégrant des NFs, sont des structures complexes, à la fois multi-couches et composites. Le contrôle de la morphologie des NFs de ZnO se présente donc comme un facteur clé de leur intégration dans ces dispositifs multicouches, notamment en aidant à l'introduction d'un gradient de tensions mécaniques aux différentes interfaces [219]. Cependant, l'optimisation du procédé de synthèse, de la morphologie et de l'agencement des NFs de ZnO ne doit pas se faire sans évaluer également leur qualité structurale et par conséquent leurs propriétés piézoélectriques. En effet,

une diminution des propriétés intrinsèques des cristaux de ZnO risque d’entraîner une diminution des performances des nanogénérateurs qui en découlent.

#### 2.4.2.1 Comparaison de deux synthèses hydrothermales

Afin de démontrer l’importance de la recherche de compromis entre l’optimisation du procédé de synthèse et des propriétés structurales des NFs obtenus, nous présentons deux synthèses hydrothermales pour la croissance de NFs de ZnO et dont les conditions de synthèse mises en œuvre diffèrent. Cette étude a été réalisée en collaboration avec l’université de Liège dans le cadre du projet EnSO.

Les synthèses A et B, dont les conditions de travail sont présentées Tableau 2-7, diffèrent essentiellement par le pH du milieu et les précurseurs mis en jeu pendant la croissance ainsi que par le mode de chauffage. Afin de caractériser des NFs de ZnO de morphologie comparable, les croissances ont été ajustées pour l’obtention de NFs de ZnO d’environ 1  $\mu\text{m}$ . Ceci dans le but d’étudier la qualité des NFs de ZnO obtenus sur une base morphologique similaire.

Tableau 2-7. Conditions de croissances appliquées à chaque synthèse de NFS de ZnO

Conditions	Synthèse A	Synthèse B
Réactifs	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /HMTA NH <sub>4</sub> OH	ZnSO <sub>4</sub> /Ethanolamine NH <sub>4</sub> OH, PEI
Sous-couche	Ti/Au	Ti/Au/ZnO
pH	7,5	>11,5
Temps de croissance	6h	2h
Température de chauffage	85°C	85°C
Chauffage	Etuve	Bain d’huile

La synthèse A est fondée sur le type de croissance standard utilisée au sein du laboratoire et décrite section 2.1.1.3, directement sur or, dans un milieu proche du pH neutre, pendant 6h. La synthèse B se fonde elle aussi sur des précurseurs de zinc et d’amine en présence d’hydroxyde d’ammonium et de polyéthylèneimine (PEI) et s’effectue sur sous-couche de ZnO déposée par dip-coating. En effet, en pH basique au-delà de 11,5, il s’avère nécessaire de déposer une couche d’ensemencement de ZnO, car la croissance des NFs directement sur Au s’avère très difficile dans ces conditions. Par ailleurs, la synthèse B a l’avantage d’obtenir des NFs de ZnO de même longueur que ceux de la synthèse A en seulement 2h. Le type de réacteur de croissance et de chauffage déployé dans chacune de ces synthèses joue un rôle dans la croissance. En effet, l’utilisation du bain d’huile (Figure 2.22.b) en contact direct avec la paroi plastique du réacteur de la synthèse B permet d’atteindre plus rapidement, grâce à un meilleur transfert thermique, la température de travail de 85°C pour la formation des NFs de ZnO. Cependant, le réacteur en acier inoxydable associé à une paroi interne en téflon utilisé dans la synthèse A (Figure 2.22.a), permet quant à lui de favoriser la répartition homogène de la chaleur ainsi que d’en limiter les déperditions vers le milieu extérieur.

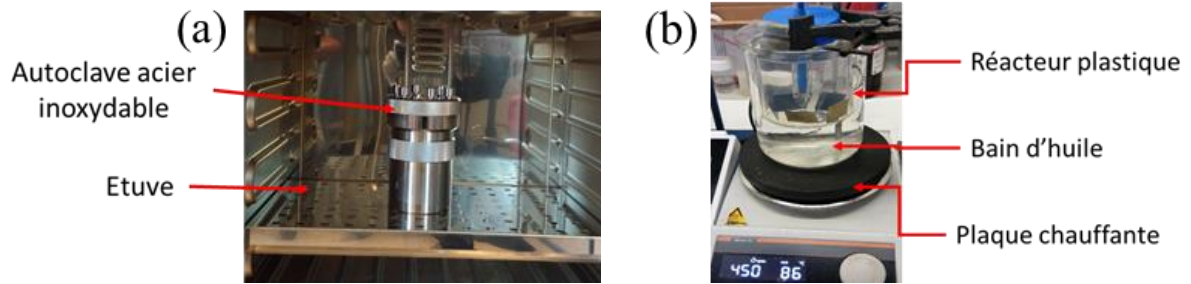


Figure 2.22. Réacteurs utilisés pour a) la synthèse A avec chauffage en étuve, b) la synthèse B avec chauffage par bain d'huile.

#### 2.4.2.2 Vitesse de croissance et morphologie des NFs de ZnO

Les images MEB ci-dessous présentent les vues du dessus et en coupe des NFs de ZnO formés en suivant les conditions des synthèses A (Figure 2.23.a) et B (Figure 2.23.b). Chacune des croissances hydrothermales a fourni des NFs de ZnO de forme hexagonale Wurtzite, préférentiellement orientés selon l'axe c et de longueur comparable de 900 nm. Les images MEB révèlent une croissance régulière sur la surface des échantillons ainsi qu'une homogénéité dans la morphologie des NFs. La forme en crayon des NFs caractéristique d'une croissance à 85°C en présence de  $\text{NH}_4\text{OH}$  est observée pour les deux synthèses.

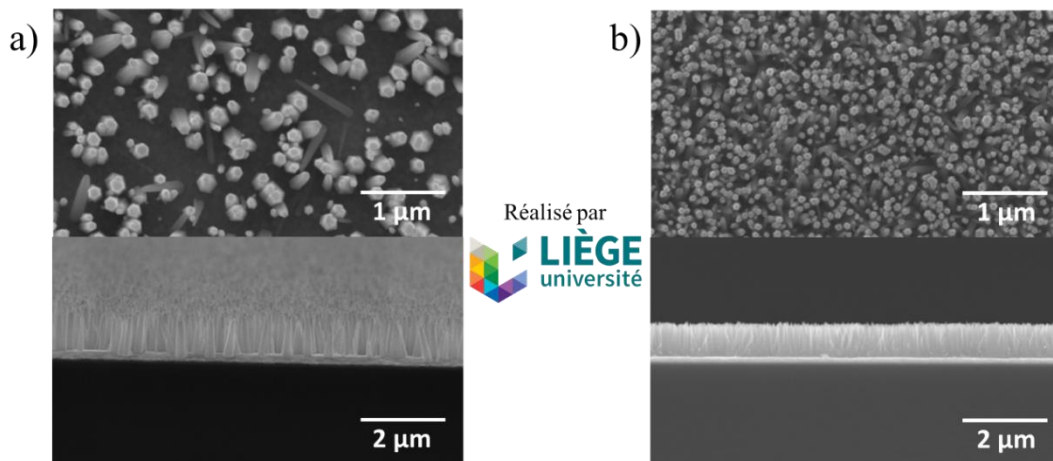


Figure 2.23. Images MEB en vues de dessus et en coupe des NFs de ZnO fabriqués via a) la synthèse A, b) la synthèse B.

Le Tableau 2-8 rassemble les caractéristiques morphologiques des NFs de ZnO synthétisés selon les conditions de synthèses A et B. Dans un premier temps, on peut noter que la densité de 75 NFs/ $\mu\text{m}^2$  associée aux échantillons fabriqués via la synthèse B se révèle 8 fois supérieure à la densité de 9,6 NFs/ $\mu\text{m}^2$  donnée dans les conditions de synthèse A et permet de ce fait, un meilleur taux de recouvrement de la surface de l'échantillon par les NFs (jusqu'à 40%). Cette augmentation majeure de la densité est directement liée à la présence de la sous-couche de croissance de ZnO sur les substrats de la synthèse B, qui conditionne les sites et mécanismes de nucléation, comme démontré dans l'étude des couches d'ensemencement section 2.3. Ce phénomène est, par ailleurs, confirmé par l'analyse du diamètre des NFs de ZnO : on retrouve des diamètres de 60 à 90 nm pour les NFs issus de la synthèse B, bien inférieur aux 210 nm de diamètre obtenu en moyenne pour la synthèse A. Le diamètre des NFs sur sous-couche de ZnO est ici conditionné par la taille des cristallites, influençant la densité des NFs sur la surface de l'échantillon. D'autre part, l'évolution du diamètre est aussi une

conséquence directe de l'utilisation du PEI dans la synthèse B qui assiste la croissance longitudinale des NFs de ZnO préférentiellement à la croissance radiale en s'adsorbant sur les plans m [259], [229]. Ce composé participe donc à l'augmentation du rapport d'aspect des NFs issus de la synthèse B.

Tableau 2-8. Morphologies des NFs de ZnO extraites des images MEB de chaque synthèse hydrothermale

<b>Morphologie</b>	<b>Synthèse A</b>	<b>Synthèse B</b>
<b>Densité</b>	10 NFs/ $\mu\text{m}^2$	75 NFs/ $\mu\text{m}^2$
<b>Longueur L</b>	900-1050 nm	900 nm
<b>Diamètre basal <math>\phi</math></b>	210 nm	60-90 nm
<b>Rapport d'aspect L/ <math>\phi</math></b>	4-5	10-15
<b>Taux de recouvrement</b>	27,5 %	40 %
<b>Vitesse de croissance</b>	2-3 nm/min	7,5 nm/min

Dans un second temps, la vitesse de croissance se révèle être un facteur clé impacté par les conditions de croissance mises en œuvre. La synthèse A offre une vitesse de 2 à 3 nm/min lorsque la synthèse B propose 7,5 nm/min. Il est à noter que pour des raisons pratiques, la concentration en précurseurs de la synthèse B a été adaptée pour l'obtention de NFs d'environ 1  $\mu\text{m}$ , cependant, il est possible d'atteindre des vitesses de croissance jusqu'à 50 nm/min (dans les mêmes conditions de pH), ce qui n'est pas le cas de la synthèse A. En dehors du type de chauffage par bain d'huile qui permet à la synthèse B d'atteindre très rapidement le palier de température de croissance désiré, cette augmentation considérable de la vitesse de croissance d'une synthèse à l'autre peut être expliquée par le pH du milieu. En effet, l'étude menée par Verrier et al. sur l'impact du pH dans la croissance hydrothermale des NFs de ZnO a démontré un changement traduit par l'augmentation drastique de la longueur de NFs pour des valeurs de pH au-dessus de 10,3 [260]. Cette augmentation de la vitesse de croissance des NFs de ZnO dans les conditions de synthèse B par rapport à la synthèse A peut donc s'expliquer par la différence de pH. Par ailleurs, du point de vue thermodynamique, les analyses théoriques dépeintes dans la littérature montrent que les espèces prédominantes dans la solution dépendent du pH de travail [260], [261]. En augmentant le pH du milieu de synthèse, on observe une augmentation de la solubilité des espèces due à la formation de complexes de Zn (II) avec les composés amines pour donner  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

Le contrôle de la disponibilité des espèces en solution est important dans la gestion de la croissance des NFs de ZnO et de leur morphologie car c'est la cinétique du milieu qui régit leur synthèse. Il y a en effet une compétition entre les mécanismes de formation du ZnO par nucléation homogène et par nucléation hétérogène. Le mécanisme de nucléation homogène étant favorisé à plus bas pH, une trop grande sursaturation du milieu par l'un des précurseurs permet à cette dernière de consommer les réactifs à la défaveur de la croissance épitaxiale des NFs de ZnO sur le substrat. Afin de limiter cette sursaturation, il est nécessaire d'avoir à la fois une concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{OH}^-$  en excès associée à la libération progressive du second précurseur. Dans le cas de la synthèse A, le pH de 7,5 donne lieu à la prédominance des espèces Zn (II) [262] dans la solution et à la libération progressive d' $\text{OH}^-$  via l'hydrolyse de l'HMTA comme mentionné section 2.1.1.3. Cependant, de par la meilleure solubilité de Zn (II) à bas pH [263], la sursaturation au sein de la solution est vite atteinte et se positionne en faveur de la



nucléation homogène. La synthèse B se place, avec une valeur de pH de 11,5, dans une zone où la sursaturation est significativement diminuée. La nucléation hétérogène devenant alors prédominante, au fur et à mesure de la libération des ions Zn (II), une plus grande quantité de matière y est dédiée et déposée pour la fabrication de plus long NFs de ZnO.

### 2.4.2.3 Evaluation de la qualité des NFs de ZnO par PL

Afin d'évaluer la qualité des NFs de ZnO synthétisés, des mesures de PL ont été effectuées pour extraire et comparer une quantité relative de défauts présents dans la structure des NFs de chaque synthèse. La Figure 2.24a présente le spectre de PL des NFs de ZnO issus des synthèses A et B sur lesquels on retrouve deux pics caractéristiques du ZnO.

Le premier pic identifié à 379 nm pour les deux synthèses est le pic d'émission caractéristique du ZnO correspondant à son bang-gap de 3,37 eV. Cette émission dans l'ultra-violet (UV) provient de la recombinaison d'excitons entre les bandes de conduction et de valence [264]. La synthèse A donne un pic UV plus intense et plus fin que la synthèse B, qui peut s'expliquer par la différence de pH entre les 2 synthèses. En effet, l'impact du pH sur les émissions de PL en UV-visible du ZnO a déjà été mentionné auparavant dans la littérature par Chithra et al. qui soumet l'hypothèse qu'une diminution du pH du milieu de croissance du ZnO permet une plus grande concentration en espèces  $H^+$  dans le milieu, déclenchant alors une augmentation de la concentration en dopants hydrogènes au sein de la maille de ZnO [264]. Des études menées par Huang et al. sur des NFs de ZnO à différents pH avec des étapes de traitement thermique ont démontré la capacité des atomes d'hydrogène, de par leur plus petit diamètre, à occuper les sites des lacunes d'oxygène [265], [266] globalement mentionnées par la communauté scientifique comme les défauts les plus présents au sein du ZnO [267]. L'excitation de ces dopants d'hydrogène en PL a révélé un pic d'émission à 3,363 eV pouvant de ce fait contribuer à l'augmentation de l'intensité du pic UV associé au matériau ZnO. Il est à noter que les atomes d'hydrogène incorporés dans les NFs de ZnO sans étape de traitement thermique pour les activer ont moins de chance de contribuer à l'émission UV car ils sont plus susceptibles de former des complexes. Cependant, les pH de croissance utilisés par Huang et al. (8 et 10) sont proches des pH utilisés dans les synthèses A et B et ont démontré une influence significative sur le taux de dopage des NFs de ZnO associée à une amélioration de l'émission UV. La présence de dopants hydrogène pourrait donc expliquer l'augmentation de l'intensité du pic UV observée pour les NFs de ZnO synthétisés à plus bas pH [268].

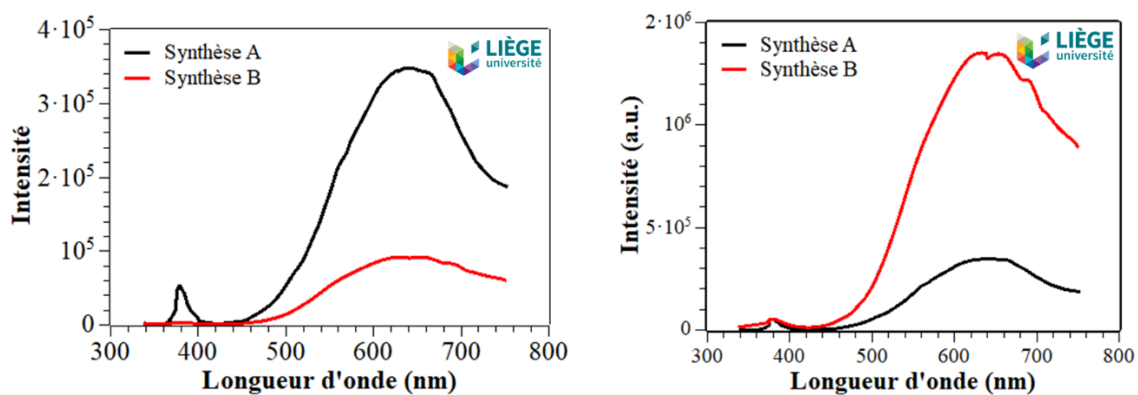


Figure 2.24. Spectre PL a) original et b) normalisé sur le pic UV, des NFs de ZnO des synthèses A et B.

Le second large pic, centré sur 644 nm pour la synthèse A et sur 640 nm pour la synthèse B, traduit les émissions dans le visible dues aux recombinaisons associées aux états de

transitions créés par les défauts structuraux présents dans le ZnO [153]. Plusieurs types de défauts structuraux peuvent exister au sein du ZnO notamment sous forme d'atomes interstitiels ou de lacunes d'oxygène et de zinc parfois ionisés comme présenté Chapitre 1 section 1.3.2. La large Gaussienne formée par ces pics et couvrant la majeure partie de la gamme du visible de 480 à 700 nm permet d'envisager le recouvrement de différentes émissions de rayonnements photoluminescents, allant du vert au rouge et provenant de plusieurs types de défauts structuraux. De plus, le placement de la valeur centrale de ce pic permet généralement de formuler une hypothèse sur la contribution prédominante d'un certain type de défauts.

En effet, le pic d'émission visible de la courbe de PL associée aux NFs issus de la synthèse A regroupe un ensemble de contributions de plusieurs défauts structuraux pouvant être habituellement retrouvés dans la structure du ZnO (Figure 2.25). La littérature dépeint souvent la lacune d'oxygène et le zinc interstitiel (dans le cas d'un milieu riche en zinc) comme les défauts généralement les plus présents dans le ZnO. Nous pouvons donc supposer que cette gaussienne englobe la contribution de ces derniers qui se traduit sous la forme d'émissions intervenant dans le pic visible. Cette hypothèse peut être étendue au spectre des NFs de la synthèse B qui manifeste des caractéristiques d'émission dans le visible, similaires. Bien que la communauté scientifique n'ait pas atteint de consensus à ce propos, il est possible que trois types de rayonnements majeurs, dans le vert, l'orange et le rouge, puissent alors contribuer à la gaussienne. Le rayonnement dans le vert est généralement associé à la présence de lacunes d'oxygène, se situant autour de 510 nm [269], [270], bien que cela puisse encore être assez controversé aujourd'hui. Une émission dans l'orange autour de 605 nm (2 eV) proviendrait aussi de la désexcitation radiative de lacunes d'oxygène ionisées ou de surface. Les atomes zinc interstitiels semblent aussi participer aux émissions dans l'orange et le vert [270]. La présence d'oxygène interstitiel issu des conditions de croissance hydrothermale riches en oxygène est interprété par Rayerfrancis et al. comme faisant partie de l'émission orange [271], cependant, Barbagiovanni et al. lui attribuent une émission dans le rouge [270]. Enfin, la désexcitation d'une faible proportion de défauts de zinc interstitiel ionisés pourrait participer à la fois à l'émission dans l'orange et à celle dans le rouge à 700 nm (1,7 eV), selon les états de transition intermédiaires atteints [153].

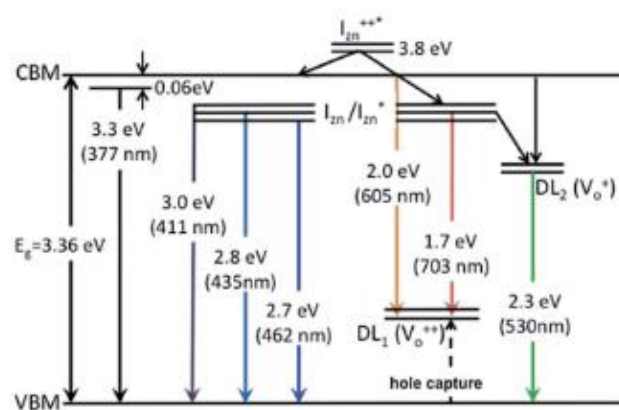


Figure 2.25. Exemple de modèle de structure de bande du ZnO établie par Bandopadhyay et al. [153].

Bien qu'aucun modèle de quantification des contributions séparées de chaque type de défauts structuraux ait été appliqué à ce spectre, il nous est possible d'estimer un taux de défauts global associé aux NFs de chaque synthèse. Pour cela, la normalisation des courbes d'émission de PL a été effectuée par rapport au pic UV (Figure 2.24) afin de pouvoir comparer les intensités

et les aires des pics d'émission visible des NFs. En effet, il est clair que la synthèse B favorise la production de davantage de défauts structuraux au sein des NFs en comparaison de la synthèse A. Afin de chiffrer la quantité de défauts structuraux dans les NFs, une concentration relative a été calculée selon l'Equation 2.12 suivante :

$$[Défauts] \propto \frac{I_{UV}}{I_{visible}} \quad (2.12)$$

où [Défauts],  $I_{UV}$  et  $I_{visible}$  sont respectivement le taux relatif de défauts et les aires des pics UV et visible. De ce fait, la concentration relative en défauts structuraux est de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  pour les NFs issus de la synthèse A contre  $3,3 \cdot 10^{-3}$  pour ceux issus de la synthèse B. Les NFs synthétisés à plus bas pH lors de la synthèse A présentent donc environ vingt fois moins de défauts que ceux issus de la synthèse B. Cela rejoint les études démontrant qu'en PL, l'intensité du pic visible augmente avec le pH de la solution [264] et par conséquent le taux de défauts structuraux augmente. En effet, des équipes de recherche ont montré que l'augmentation du pH via l'incorporation d'une plus grande concentration en  $NH_4OH$  induit la création de défauts localisés à la surface des NFs [176], [259]. Par ailleurs, il semble qu'un pH très basique dégrade petit à petit la surface des NFs appuyant donc les hypothèses d'introduction de ces défauts [272]. Le pH joue donc un rôle majeur à la fois sur la régulation de la vitesse de croissance et de la morphologie des NFs de ZnO, ainsi que sur leur structure.

Comme mentionné Chapitre 1 section 1.3.2.1, les défauts structuraux au sein des NFs sont soupçonnés d'entraîner une diminution du potentiel piézoélectrique du ZnO et par conséquent seraient une des causes de diminution des performances électriques des NGs. Cette étude montre bien qu'il est nécessaire d'atteindre un compromis quant à la synthèse de NFs de ZnO comportant peu de défauts, tout en gardant une vitesse de croissance industriellement viable.

## Conclusion

En résumé, ce chapitre a permis de mettre en évidence l'importance du choix des équipements et paramètres de synthèse hydrothermale dans le contrôle et l'optimisation de la morphologie et de la structure des NFs de ZnO. A travers l'étude de la puissance RF, du temps de dépôt ainsi que d'une étape de traitement thermique, il a été démontré que l'optimisation des propriétés structurales de la couche d'ensemencement de ZnO impacte à la fois l'alignement et la densité des NFs de ZnO grâce à l'amélioration des sites de nucléation. On constate qu'un écart important de paramètre de maille  $c$  entre les NFs de ZnO et les sous-couches de ZnO non recuites de plus grandes épaisseurs introduit de nombreuses contraintes au sein du matériau qui se traduisent par une orientation aléatoire des NFs. La diminution de l'épaisseur des sous-couches de ZnO en dessous de 50 nm, associée à une étape de recuit, a permis d'obtenir des réseaux de NFs de bonne densité, de taille et de morphologie uniformes, avec un meilleur alignement.

Les études portant sur la température du milieu et la variation des concentrations de précurseurs de synthèse, résultant en un changement du pH de réaction, ont quant à elles donné d'importants indices sur les mécanismes et les cinétiques de réaction mis en jeu lors de la croissance des NFs de ZnO. La température de croissance de  $82^\circ C$  a mis en évidence une transition dans le profil morphologique des NFs de ZnO grâce au passage de la forme cylindrique à la forme de crayon. Ce changement de morphologie se justifie par la différence de cinétique de formation entre les plans cristallins (0001) et (1010) ainsi que par l'existence

d'un gradient de température entre la base et la pointe du NF; ces deux phénomènes deviennent prépondérants lorsque la température du milieu réactionnel est supérieure à 82°C.

Enfin, il a été démontré, en collaboration avec l'université de Liège, que l'objectif de vitesse de croissance de NFs de ZnO de 20 nm/min établi au sein du projet EnSO est atteignable notamment grâce à la gestion du pH du milieu réactionnel à travers les concentrations de précurseurs. La réalisation de cet objectif atteste un peu plus du potentiel d'industrialisation du procédé de fabrication des NFs de ZnO pour leur intégration dans des dispositifs de récupération d'énergie. Il est cependant intéressant de noter que la détérioration des propriétés structurales du matériau, de par l'augmentation du taux de défauts natifs du ZnO, est une conséquence directe de l'augmentation du pH, celle-ci améliorant la vitesse de croissance. La gestion du pH du milieu réactionnel agit sur la disponibilité des espèces en solution et sur la régulation des cinétiques de réaction; deux paramètres directement reliés au phénomène de sursaturation du milieu qui est une cause majeure de l'introduction de défauts structuraux au sein du matériau. Afin d'aller plus loin sur cette problématique structurale du ZnO, le Chapitre 3 sera axé sur la compréhension de l'origine, de la répartition et du comportement des défauts structuraux présents au sein des NFs de ZnO.

Ce chapitre souligne donc la faisabilité et l'importance stratégique de trouver un compromis entre les différents paramètres clés de synthèse afin de faire coexister une vitesse de croissance industrielle avec un taux de défauts structuraux réduits au sein des NFs. Ceci pourrait permettre d'optimiser leurs propriétés piézoélectriques et de maximiser leurs chances d'intégration dans des NGs performants débouchant sur de futures applications industrielles pour la récupération d'énergie mécanique.

## Chapitre 3.

# Défauts et dopage natif des nanofils de ZnO

Dans le prolongement des études de la structure cristalline et la morphologie des NFs de ZnO présentées dans le Chapitre 2, ce chapitre tente d'approfondir les questions relatives à la nature et au comportement des défauts structuraux, ainsi que de leur contribution au dopage apparent observé au sein des nanostructures de ZnO. Le but ici, est de mieux cerner l'origine des défauts présents au sein du ZnO ainsi que la quantité et la répartition des porteurs de charge, afin de faire émerger des pistes quant aux potentielles solutions pouvant être mises en place pour améliorer la qualité des NFs de ZnO et par conséquent leurs performances piézoélectriques.

La première étude mise en place dans ce chapitre porte donc sur les défauts structuraux associés aux NFs de ZnO. Les types de défauts ainsi que leur comportement dans les NFs de ZnO, issus du mécanisme de nucléation homogène, ont d'abord été étudiés à travers l'influence de différentes températures de recuit sous oxygène ( $O_2$ ). Dans un second temps, les conclusions tirées ont été mises en parallèle avec le modèle de NFs de ZnO issus de la nucléation hétérogène sur les substrats Si/Ti/Au utilisés classiquement dans ce manuscrit.

La seconde étude de ce chapitre porte sur la concentration et la répartition de tous ces porteurs de charge présents dans les NFs de ZnO, responsables du dopage non-intentionnel et par conséquent de potentiels effets néfastes au sein du réseau de NFs, pouvant perturber les propriétés électriques globales. Pour mieux comprendre la répartition de ce dopage et son effet direct sur les propriétés des NFs, des échantillons comportant des NFs seuls ainsi que des transistors à effet de champ à base de NF ont été préparés afin de tenter d'effectuer une cartographie du dopage par mesures électriques.

## Introduction

Au cours des dernières années, parmi les oxydes métalliques de transition qui ont attiré l'attention des scientifiques vis-à-vis du potentiel d'applications dans des domaines comme l'électronique, l'optoélectronique ou de la spintronique, le ZnO semble avoir pris un rôle de candidat prometteur. Ses propriétés de semi-conducteur à large bande interdite ont en effet permis d'accomplir des développements intéressants par exemple dans les cellules photovoltaïques [273], [274], les transistors à effet de champ [275] ou encore les diodes électroluminescentes à hétérojonction [276], [277]. L'intérêt particulier porté au ZnO réside à la fois dans la maîtrise de la variété des formes (nanofils, nanohélices, nanotétrapodes, etc...) pouvant être synthétisées et utiles à différents dispositifs, mais aussi dans sa capacité à combiner différentes propriétés optiques, électroniques, piézoélectriques au sein d'un même dispositif.

Cependant, maîtriser et adapter les propriétés du ZnO à l'application voulue, nécessite de fournir encore beaucoup de travail. En effet, parmi les différentes structures de ZnO existantes, c'est majoritairement le ZnO dopé négativement (type-n) qui est fabriqué, le ZnO dopé positivement (type-p) restant très difficile à synthétiser intentionnellement ou non. La compréhension de l'origine de ce dopage type-n reste encore très incertaine et controversée au sein de la communauté scientifique. Ce dopage des NFs de ZnO, souvent attribué par le passé à la présence de lacune d'oxygène  $V_O$  [152], [278] reste aujourd'hui questionné. D'autres défauts natifs du ZnO, tels que les lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ), les atomes interstitiels de zinc ( $Zn_i$ ) et d'oxygène ( $O_i$ ) ou encore les antisites de zinc ( $Zn_o$ ) et d'oxygène ( $O_{Zn}$ ), pouvant apparaître sous différents états, ont aussi été rapportés dans la littérature [139], [279]. Certains dopants, comme l'hydrogène H, sont aussi susceptibles d'être responsables d'un dopage non intentionnel du ZnO [280], [281],

notamment dans le cadre des synthèses hydrothermales. Il s'avère alors très important d'étudier ces défauts et leur rôle, car un trop fort dopage du ZnO peut aussi bien améliorer [282] que nuire [276], [283] aux performances de l'application à laquelle il est destiné.

Si nous nous focalisons sur la problématique de la récupération et de la conversion de l'énergie mécanique grâce aux NGs piézoélectriques, un trop fort dopage des NFs de ZnO constituant le dispositif, se fera ressentir sur l'ensemble du NG et les pertes électriques seront notables. En effet, il est soupçonné dans la littérature qu'un effet d'écrantage, dû au trop fort taux de dopage, puisse apparaître dans les NFs [283]–[285]. Cela se traduit, lors de la sollicitation mécanique du NF, par un écrantage des charges positives du potentiel piézoélectrique créé. Les charges négatives libres sont présentes majoritairement dans le NF et responsables du dopage négatif. Cela contribuerait donc à diminuer le potentiel piézoélectrique d'un NF. Par ailleurs, une autre conséquence de ce déséquilibre des charges est que cet effet d'écrantage pourrait s'étendre d'un NF de ZnO envers ses voisins constitutifs du réseau de NFs global [286]. Il demeure donc crucial de continuer à étudier le comportement des défauts dans la structure du ZnO afin de soulever des pistes de solutions pour compenser ou maîtriser le dopage naturel du ZnO.

Dans ce chapitre, nous chercherons donc à identifier, cartographier et suivre le comportement des défauts et dopants présents naturellement dans nos NFs de ZnO issus de la croissance hydrothermale. Le choix d'effectuer une étape de traitement thermique sur ces derniers, en faisant varier la température de recuit, nous permet à la fois de suivre l'évolution du comportement de ces défauts dans le NF mais aussi l'impact direct de ces changements sur les propriétés électriques. L'identification et le suivi du comportement des défauts a été mené en croisant les résultats obtenus par les méthodes de spectroscopie de photoluminescence (PL), par résonance électronique paramagnétique (RPE) et l'évaluation des conséquences sur les performances électriques a été mise en œuvre grâce à la fabrication de transistors à effet de champ (FET) à base de NF de ZnO. A la fois responsables du dopage et de possibles nuisances aux propriétés électriques des NFs, les défauts structuraux se placent comme un facteur clé dans la maîtrise de ce matériau.

### **3.1 Répartition des défauts structuraux dans les NFs de ZnO**

Afin de mener cette étude de la répartition des défauts structuraux présents dans les NFs de ZnO dans les meilleures conditions possibles, il a été choisi d'étudier à la fois les défauts présents dans les NFs de ZnO provenant de la croissance hétérogène sur substrat Si/Ti/Au ainsi que de la nucléation homogène synthétisés directement en solution. Comme cela va être développé dans les sections suivantes, les NFs issus de la nucléation homogène présentent des caractéristiques similaires aux NFs issus de la nucléation hétérogène. De plus, une fois séchés et mis sous forme de poudre, ils forment des échantillons plus concentrés en matériau et donc plus simple à analyser avec des techniques telles que la RPE. Dans ce contexte, nous avons choisi de croiser les résultats d'analyse des deux modèles de NFs afin de voir dans quelle mesure les résultats obtenus vis-à-vis des NFs issus de la nucléation homogène s'appliquent aux NFs synthétisés sur substrat et destinés à l'intégration dans les récupérateurs d'énergie mécanique. Cette étude des défauts structuraux au sein des NFs de ZnO a été menée en identifiant et analysant les comportements de ces défauts en fonction du traitement thermique qui leur est appliqué.

### 3.1.1 Préparation des échantillons issus des nucléations homogène et hétérogène

Les échantillons sur poudre et sur substrat ont été synthétisés ensemble au sein de la même solution de croissance. Le protocole mis en œuvre pour la synthèse des NFs sur Si/Ti/Au est énoncé Chapitre 2 section 2.1.1, quatre substrats sont placés dans l'enceinte de l'autoclave et rincés à l'eau DI puis séchés au jet d'air après synthèse. Afin d'extraire les NFs de ZnO issus de la nucléation homogène se trouvant en suspension dans la solution de croissance, cette dernière est récupérée en fin de synthèse et centrifugée à 9000 rpm pendant 10 min. Le surnageant est retiré et le matériau subit ensuite deux rinçages à l'eau DI avec répétition des étapes de centrifugation. Enfin, la poudre blanche obtenue est séchée en étuve à 90°C pendant 1 à 2h. La poudre de NFs de ZnO est ensuite broyée au mortier pour casser les agglomérats macroscopiques.

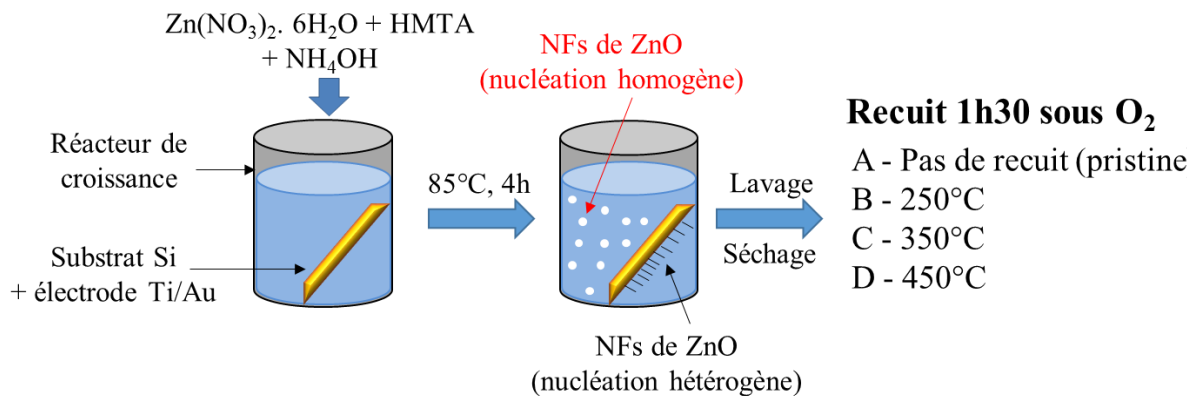


Figure 3.1 – Principe de fabrication et récupération des NFs de ZnO issus des nucléations homogène et hétérogènes

Il est ensuite possible d'effectuer une étape de recuit des échantillons dans un four tubulaire (Thermolyne) aux températures de 250, 350 et 450°C. Dans ce cas, les échantillons de NFs en poudres et sur substrats sont déposés ensemble dans une nacelle en quartz (Figure 3.2) placées ensuite, à froid, au centre du tube. Le recuit s'effectue pendant 1h30 sous flux d'oxygène O<sub>2</sub> (0,9 L.min<sup>-1</sup>, soit 900 sccm). A la fin du traitement thermique, les échantillons sont retirés à chaud du tube pour refroidir à température ambiante.



Figure 3.2 – Positionnement des échantillons dans la nacelle pour le traitement thermique en four tubulaire

### 3.1.2 Techniques de caractérisation

#### 3.1.2.1 Techniques de caractérisation classiques

Les caractérisations morphologiques des NFs de ZnO ont été menées par MEB sur le JEOL JSM-7900F. Les analyses structurales DRX ont été faites i) pour les NFs sur substrat, sous illumination CuK1 à l'aide d'un diffractomètre haute résolution à faisceaux parallèles Brucker AXS D8 discover et ii) pour les poudres de NFs obtenues, grâce au Dr. Cécile Autret-Lambert. Les spectres de photoluminescence (PL) obtenus avec la collaboration de l'Université de Catane via l'équipe du Pr. Salvatore Mirabella, ont été effectués par un instrument équipé d'une lampe xénon 450 W et d'un monochromateur à double grille, la bande passante a été fixée à 300 nm. Les pics mesurés sur les échantillons ont été interprétés via le modèle de Barbagioanni et al. [270].

Les analyses RPE ont été faites avec l'aide du Pr. Emre Erdem, Visiting Professor au GREMAN, et le principe est détaillé dans le paragraphe suivant.

### 3.1.2.2 Principe de Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique

Le phénomène de résonance paramagnétique électronique (RPE) ou résonance de spin électronique, consiste à l'excitation de spins d'électrons non appariés d'un composé, par une microonde à fréquence fixe, au sein d'un champ magnétique à balayage linéaire. En effet, un électron a la capacité de se comporter comme un barreau aimanté qui, lorsque placé dans un champ magnétique  $B_0$ , s'aligne avec son axe. On retrouve alors deux types de populations dont l'une, de plus basse énergie, est alignée dans le sens du champ  $B_0$  et l'autre, de plus haute énergie, dans le sens opposé (Figure 3.3a). Ce phénomène d'interaction du champ magnétique avec les moments magnétiques permanents d'origine électronique  $\mu$  est appelé l'effet Zeeman et est présenté schématiquement Figure 3.3b.

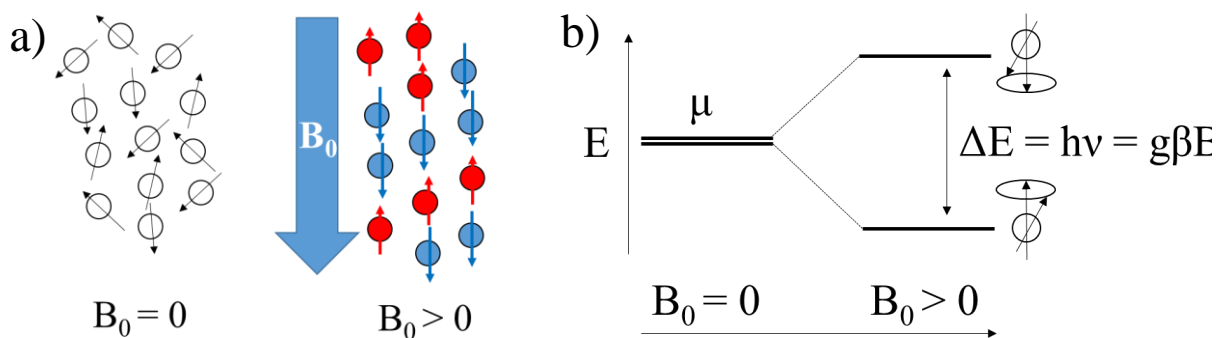


Figure 3.3 – Présentation schématique a) de l'alignement des spins d'électrons en fonction du champ magnétique  $B_0$  et b) mise en avant de l'effet Zeeman [287]

Une transition entre les deux états est possible par absorption ou émission de microondes. La fréquence de transition dépend alors de l'environnement du spin d'électron et la transition ne se réalise que lorsque la condition de résonance est remplie [288] :

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (3.13)$$

avec  $h$  la constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  la fréquence (Hz),  $g$  le facteur de Landé,  $\beta$  le magnéton de Bohr ( $9,27 \cdot 10^{-24}$  J.T<sup>-1</sup>) et  $B_0$  le champ magnétique (G ou T). Lorsque la condition de résonance est atteinte, ces électrons absorbent et réémettent l'énergie du rayonnement magnétique en retournant à leur état fondamental. Une fois détectée, ce signal d'absorption est alors caractéristique des interactions des électrons avec leur environnement et peut permettre la localisation et l'identification de potentiels centres paramagnétiques responsables de la composition chimique du matériau examiné ou de la présence de défauts; c'est le principe de spectroscopie RPE. Pour réaliser cela, un spectromètre RPE est donc constitué de deux aimants servant à la création du champ magnétique qui balaye linéairement la cavité contenant l'échantillon (Figure 3.4).



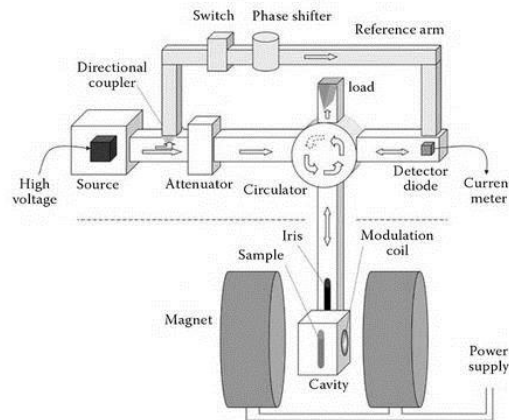


Figure 3.4 – Schéma de fonctionnement d'un équipement RPE [289]

Cette technique d'analyse non destructive permet d'obtenir un spectre contenant les signaux d'absorption associés au matériau étudié (Figure 3.5a), cependant, afin d'augmenter la sensibilité des mesures, une détection synchrone est mise en place. Il s'agit de moduler sinusoïdalement (avec une fréquence de l'ordre de 100 kHz) le champ magnétique statique afin d'augmenter le rapport signal/bruit. Il en résulte donc le signal de la dérivée première du signal d'absorption en fonction du champ magnétique (Figure 3.5b). C'est sur ce spectre que les informations caractérisant les différents pics (forme, position, largeur, amplitude) peuvent donner lieu à une interprétation qualitative, qui permettra d'identifier les centres paramagnétiques et de caractériser l'environnement des électrons dans le matériau. Dans certains cas, les analyses peuvent aussi mener à une interprétation quantitative afin d'obtenir les concentrations en centres paramagnétiques. Cela peut se traduire, entre autre, par l'interprétation de la concentration en défauts paramagnétiques au sein de l'échantillon.

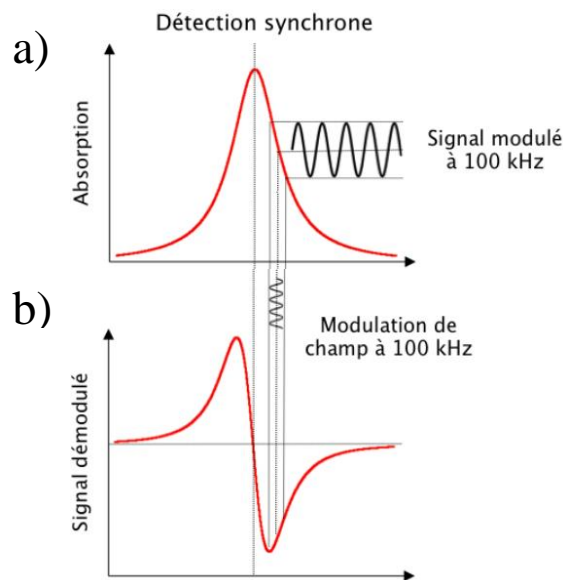


Figure 3.5 – Mesure RPE donnant a) le signal d'absorption et b) sa dérivée première obtenue par effet du champ de modulation de faible amplitude [290]

Dans notre cas d'étude, les mesures RPE ont été réalisées pour l'analyse de la structure des défauts paramagnétiques présents dans les NFs de ZnO. Pour ce faire, un spectromètre Brucker EMX à bande X a été employé et les mesures ont été réalisées pour une fréquence de 9,5 GHz et un balayage de champ magnétique de 3475 à 3725 G. A quantité de matière analysée égale et avec

un nombre de scans de mesure identique, il est possible d'extraire et de comparer la quantité relative de centres paramagnétiques associés aux pics des spectres RPE de différents échantillons. Pour cela, l'obtention de la concentration en spins électroniques associée à chaque pic RPE du spectre de la dérivée première d'absorption, a été évaluée en intégrant ce signal pour obtenir la courbe d'absorption puis en calculant l'aire sous cette courbe par une deuxième intégration du signal.

### 3.1.3 Influence d'une étape de recuit sur le comportement des défauts dans des NFs de ZnO issus de la nucléation homogène

Cette partie introduit l'étude de la température de recuit sur la qualité des NFs de ZnO issus de la nucléation homogène et se présentant donc sous forme d'une poudre blanche obtenue selon les étapes décrites section 3.1.1. Quatre échantillons de NFs de ZnO, dont un échantillon pristine n'ayant pas subi d'étape de recuit et trois échantillons été recuit sous atmosphère d'O<sub>2</sub> à 250°C, 350°C et 450°C pendant 1h30, sont étudiés afin d'essayer d'identifier la présence de défauts structuraux et leur comportement dans les NFs.

#### 3.1.3.1 Analyses morphologiques et visuelles

Dans un premier temps, les échantillons ont été observés au MEB afin de vérifier l'obtention de NFs de ZnO à l'issue de la synthèse hydrothermale. La Figure 3.7 présente les images MEB en vue du dessus des échantillons de ZnO. La structure hexagonale Wurtzite des NFs de ZnO se perçoit très clairement sur ces images. On retrouve aussi sur l'ensemble des échantillons, la forme crayon, habituellement caractéristique des NFs de ZnO synthétisés sur substrat par nucléation hétérogène pour une température de synthèse de 85°C (Chapitre 2, section 2.4.1). Les NFs de ZnO sont rassemblés en agrégats et certains d'entre eux semblent avoir effectués leur croissance directement sur la base plus large d'autres NFs. Bien qu'il ne soit pas évident de déterminer avec précision la taille des NFs à cause de l'étape de broyage, nous pouvons placer la longueur de la majorité d'entre eux en dessous de 1,2 µm pour des valeurs de diamètre situées entre 0,1 et 0,4 µm. Aucun changement morphologique de ces NFs n'est observable sur ces images MEB avant ou après l'étape de recuit sous O<sub>2</sub>, ni lors de l'augmentation de la température de recuit de 250 à 450°C.

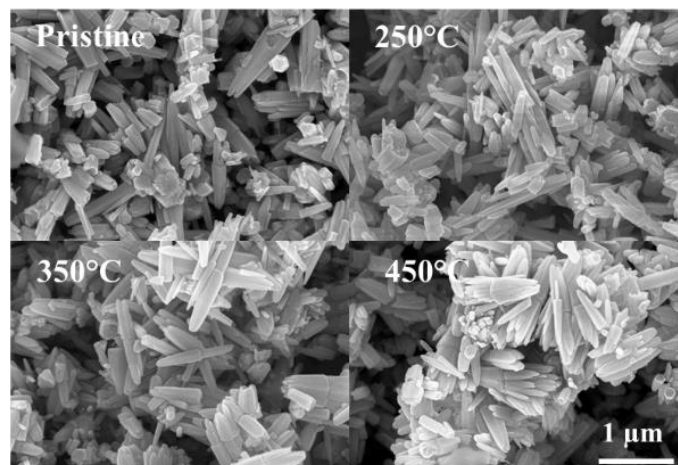


Figure 3.6 – Images MEB des NFs de ZnO sous forme de poudre aux différentes températures de recuit

Par conséquent, les observations MEB n'ayant pas souligné de changement morphologique chez les NFs, les échantillons de poudre de ZnO ont été illuminés sous lampe UV afin d'obtenir des premiers indices quant aux possibles changements, amenés par l'étape de recuit, dans la

structure cristalline même du ZnO. La Figure 3.7 montre bien le changement de couleur des poudres sous illumination UV. L'échantillon de pristine (A) présente une couleur plutôt jaune qui passe vers le marron-violet lors de l'introduction des recuits à 250 et 350°C (B et C) pour ensuite tendre plus clairement vers le rouge-orange après recuit à 450°C (D).

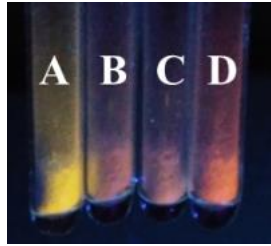


Figure 3.7 – Poudres de NFs ZnO après traitement thermique à A. Pristine, B. 250°C, C. 350°C et D. 450°C, sous illumination UV

Comme cela a pu être détaillé via le principe de spectroscopie par photoluminescence (PL, Chapitre 2, section 2.2.5), la présence de défauts structuraux dans le ZnO crée des états de transition intermédiaires dans sa structure de bande. Ces derniers vont piéger les électrons excités par le rayonnement UV et vont, par conséquent, être responsables d'émissions de rayonnements dans la gamme du visible. Le changement de couleur des différents échantillons de ZnO étant visible directement à l'œil nu, cela nous indique donc que l'étape de recuit sous  $O_2$  a bien permis un changement dans la structure des NFs de ZnO et plus précisément au niveau des défauts structuraux. Par ailleurs, le changement de couleur observé entre 250 et 450°C, témoigne du comportement évolutif des défauts avec l'augmentation de la température de recuit.

Il semble très prématuré de tirer des conclusions vis-à-vis de ces images quant aux types de défauts présents dans les différents échantillons de NFs de ZnO, cependant, nous pouvons émettre deux hypothèses à vérifier dans la suite de l'étude. La première concerne l'échantillon de NFs pristine; l'émission dans le visible, vue comme du jaune par notre œil, pourrait en fait plutôt provenir d'une émission proche du vert correspondant à des lacunes d'oxygène généralement très présentes dans le ZnO synthétisé par croissance hydrothermale et discutée au Chapitre 2 section 2.4.2.3. En effet les lacunes d'oxygène  $V_O$  sont notifiées par la communauté scientifique comme ce qui semble être l'un des défauts les plus présents naturellement dans le ZnO. La deuxième hypothèse concerne la couleur rouge-orange observée sur l'échantillon de NFs de ZnO recuits à 450°C sous  $O_2$ ; un décalage de l'émission vers le rouge est potentiellement attribué à l'apparition ou l'augmentation de la concentration en oxygène interstitiels  $O_i$  [270]. La présence d' $O_i$  avec l'augmentation de la température ne serait pas surprenante car le recuit a été effectué sous  $O_2$  et l'augmentation de la température a déjà été notifié dans la littérature comme responsable de la diminution des  $V_O$ . Il se pourrait donc qu'à partir d'une certaine valeur de température, des atomes d'O viennent s'insérer dans la structure de ZnO et soient responsables de l'apparition d'un nouveau type de défaut.

### 3.1.3.2 Analyses RPE

Les mesures de spectroscopie RPE effectuées sur les NFs de ZnO sous forme de poudre, sans présence de solvant ou autre substrats, ont permis de récupérer des signaux nets de toute contribution extérieure. Les spectres illustrant l'intensité de la première dérivée du signal d'absorption des NFs de ZnO, en fonction de la valeur du champ magnétique, sont exposés Figure 3.8. On retrouve, sur l'ensemble des spectres associés à chaque échantillon de NFs de ZnO, deux pics caractéristiques du matériau étudié. Le premier pic, d'intensité plus grande et situé autour de 3595 G, correspond à une valeur de facteur g de 1,96 représentatif des centres paramagnétiques de

cœur du ZnO [291]. Les valeurs précises des facteurs g, associés à chacun des échantillons, ont été extraites de la mesure et rassemblées Tableau 3-1. Cette valeur de facteur g est caractéristique de la présence de défauts au cœur de la structure du ZnO vue comme une structure core-shell (cœur-coquille) d'après Kaftelen et al. [291]. Il est à noter qu'avec l'augmentation de la température de recuit, l'intensité des signaux diminue drastiquement, affectant donc la concentration en défauts de cœur. Cela sera détaillé et discuté plus amplement par la suite. Enfin, on observe un décalage du signal vers la gauche pour les NFs de ZnO recuits au-delà de 350°C.

Le second pic de plus faible intensité, situé autour de 3512 G, donne pour l'ensemble des échantillons un facteur g de 2,00, généralement associé aux centres paramagnétiques de surface du ZnO [291]. L'intensité du signal semble augmenter pour des températures de recuit des NFs de ZnO au-delà de 350°C et s'accompagne d'un décalage vers la droite.

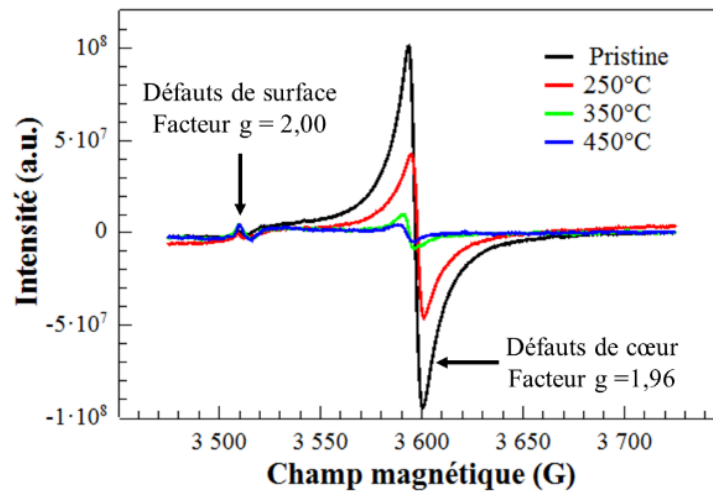


Figure 3.8 – Dérivée première du spectre d'absorption RPE des poudres de NFs de ZnO en fonction pour différents recuits

Afin de suivre plus précisément l'évolution du comportement des centres paramagnétiques avec l'apparition d'un traitement thermique et l'augmentation de sa température, le nombre de spins associé à chaque pic RPE ont été évaluées comme mentionné section 3.1.2.2 et sont rassemblées Tableau 3-1. A cause de la difficulté rencontrée pour évaluer précisément la surface ou le volume de matériau analysé, les concentrations surfaciques ou volumiques de spins n'ont pas été calculées et il est donc présenté, ici, une concentration en nombre de spins dans les échantillons.

Tableau 3-1. Facteur g et concentrations de spins, associés aux signaux de RPE de cœur et de surface des NFs de ZnO

Echantillons	Facteur g cœur	Concentration spins cœur	Facteur g surface	Concentration spins surface	Ratio Surface/cœur
Pristine	1,9616	$5,527 \cdot 10^{11}$	2,0105	$3,613 \cdot 10^7$	$6,54 \cdot 10^{-5}$
250°C	1,9604	$1,840 \cdot 10^{11}$	2,0100	$5,723 \cdot 10^7$	$3,11 \cdot 10^{-4}$
350°C	1,9629	$2,155 \cdot 10^{10}$	2,0087	$2,330 \cdot 10^9$	$1,08 \cdot 10^{-1}$
450°C	1,9638	$2,007 \cdot 10^9$	2,0087	$7,694 \cdot 10^8$	$3,83 \cdot 10^{-1}$

La Figure 3.9 présente l'évolution de la concentration totale de défauts paramagnétiques présents au sein des échantillons de NFs de ZnO lors de l'augmentation de la température de recuit. Une très nette diminution de la concentration en spins est observable avec l'augmentation de la température. Particulièrement au-delà de 250°C, on assiste à une diminution de deux ordres de grandeurs du nombre de spins ( $1,841 \cdot 10^{11}$  à 250°C contre  $2,776 \cdot 10^9$  à 450°C) ce qui atteste du rôle essentiel joué par la température, dans la réduction des défauts du ZnO.

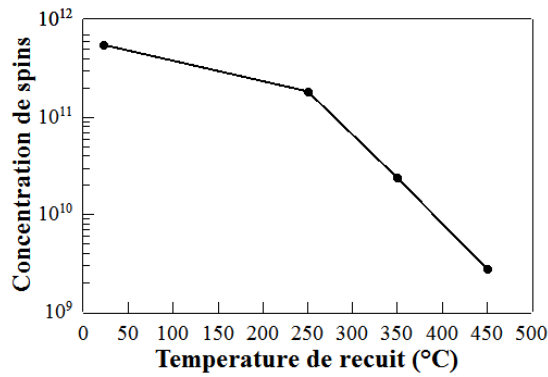


Figure 3.9 – Concentration relative totale de défauts présents dans les poudres de NFs de ZnO en fonction de leur température de recuit

Par ailleurs, en regardant plus en détail la contribution des défauts de cœur et des défauts surfaciques au sein du ZnO, on remarque qu'avec l'augmentation de la température de traitement thermique, une nette diminution de la concentration de défauts de cœur des NFs s'effectue, comme l'illustre la courbe de la Figure 3.10a. En effet, une diminution de la concentration en défaut de deux ordre est observable entre l'échantillon pristine avec  $5,527 \cdot 10^{11}$  spins et l'échantillon recuit à  $450^\circ\text{C}$ , avec  $2,007 \cdot 10^9$  spins. A l'inverse, on remarque une augmentation de la concentration en défauts surfaciques dans les NFs de ZnO lorsque la température de recuit augmente. Cela est particulièrement identifiable sur la courbe (Figure 3.10a) entre le recuit à  $250^\circ\text{C}$ , avec une concentration de spins de  $5,723 \cdot 10^7$ , et celui à  $350^\circ\text{C}$  avec une concentration de  $2,330 \cdot 10^9$ . Au-delà de  $350^\circ\text{C}$ , on assiste cette fois à une diminution de la concentration de défauts à la surface des NFs de ZnO.

Cette tendance inversée des courbes de concentration de spins au cœur et à la surface des NFs peut s'avérer surprenante car du fait de la diminution globale du taux de défauts avec la température observée précédemment (Figure 3.9), il était attendu que chaque type de défaut (surfacique et de cœur) contribue de la même façon à cette réduction. En effet, nous sommes partis de l'hypothèse que le comportement des défauts vis-à-vis du recuit serait uniforme sur l'ensemble du NF. Hors, il s'avère que le comportement des centres paramagnétiques excités lors de ces mesures RPE sont distinguables en deux catégories, pour lesquelles le comportement des défauts dans le cœur des NFs est prépondérant sur le comportement global. Par ailleurs, on observe sur l'échantillon pristine, qu'après leur synthèse, les défauts paramagnétiques sont préférentiellement situés au cœur du NF ( $5,527 \cdot 10^{11}$  au cœur contre  $3,613 \cdot 10^7$  en surface). Assurément, la courbe Figure 3.10b, exposant l'évolution du ratio défauts de surface / défauts de cœur des NFs, confirme la prépondérance du comportement des centres paramagnétiques au cœur des NFs sur ceux de surface lors de l'augmentation de la température de traitement thermique.

Les types de défauts structuraux, pouvant être présent dans la structure des NFs de ZnO, ayant déjà été détaillés et discutés au Chapitre 1 section 1.3.2, il sera juste rappelé qu'on retrouve en général; les lacunes d'oxygène  $V_{\text{O}}$  et de zinc  $V_{\text{Zn}}$  ainsi que les atomes interstitiels de zinc  $\text{Zn}_i$  et d'oxygène  $\text{O}_i$ . En RPE cependant, seuls les défauts ayant une structure paramagnétique, telle que par exemple  $V_{\text{O}}^+$ ,  $V_{\text{Zn}}^-$ ,  $\text{O}_i^-$  ou  $\text{Zn}_i^+$ , pourront donc être observés [139]. Par ailleurs, il n'est pas à exclure la présence additionnelle d'impuretés contenant des centres paramagnétiques. La plupart des études réalisées sur le ZnO s'accordent sur l'attribution de  $g \approx 2,00$  (signal proche de celui de l'électron libre:  $g=2,0023$ ) au signal d'un électron seul piégé dans une lacune d'oxygène, soit  $V_{\text{O}}^+$  [146], [292]–[294] et à la présence potentielle de lacune ionisée de Zinc  $V_{\text{Zn}}$  [295], [296]. D'autre

part, il est bien plus difficile d'attribuer l'origine du signal à  $g \approx 1,96$ , son interprétation restant controversée au sein de la communauté scientifique. En effet, Ischenko et al. ont menés une étude en RPE et DRX similaire afin d'évaluer l'impact de la température de fabrication de ZnO sur les défauts et ont mis en avant les mêmes tendances vis-à-vis des intensités des signaux à  $g \approx 2,00$  et  $g \approx 1,96$  avec l'augmentation de la température [292]. Ils ont par ailleurs conclu que le signal à 1,96 était relié à la présence de  $Zn_i^+$ . Cependant, par le passé, nombres d'études ont conclu que le signal à 1,96 était dû à la présence de  $V_O^+$  [297]–[299]. De plus en plus d'études s'accordent malgré tout à attribuer le signal de  $g \approx 1,96$  à des donneurs superficiels [291], [292], [300]. La position de ce pic a été avancé par You et al. comme indépendante de l'identité des donneurs superficiels [301]. A la lumière de cela, et en gardant à l'esprit que beaucoup d'études ont appuyé l'origine des défauts présents initialement dans l'échantillon ZnO pristine est due à la présence de  $V_O$ , nous ferons attention de considérer aussi que le signal émis à  $g \approx 1,96$  pourrait être attribué aux donneurs superficiels tels que  $Zn_i^+$  ou encore  $H^+$  régulièrement vu comme dopant dans le ZnO type-n.

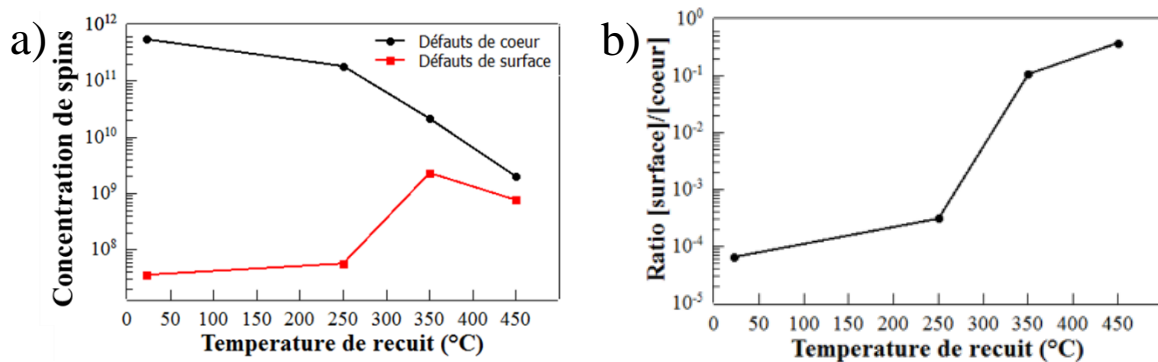


Figure 3.10 - a) concentration relative de défauts et b) ratio des taux de défauts de surface et de cœur des poudres de ZnO en fonction de leur température de recuit

Face à ces résultats, notre hypothèse d'interprétation est tout d'abord de souligner que l'étape de traitement thermique favorise la réduction des défauts au cœur des NFs, que l'on peut majoritairement attribuer à  $V_O^+$  dans l'échantillon de pristine, en les faisant migrer vers la surface. Cela expliquerait partiellement l'augmentation des défauts de surface à mesure de l'augmentation de la température de recuit et plus spécialement lors du passage de 250 à 350°C. Le traitement thermique est reconnu pour aider à réarranger la structure des cristaux [302] ce qui peut favoriser la migration des  $V_O^+$  vers la surface et ainsi contribuer au signal à 1,96. Janotti et al. ont en effet démontré que la barrière d'énergie de migration dépend de l'état de charge du défaut considéré et qu'une  $V_O^0$  devient mobile à partir de 900 K (627°C) alors qu'une  $V_O^{2+}$  migre à partir de 600 K (327°C) [142]. Il est donc très probable que la diminution plus significative de la concentration de spins de cœur à partir de 350°C soit appuyée par un facteur migratoire de  $V_O^+$ , état plus instable des lacunes d'oxygène, vers la surface du NF de ZnO.

De plus, ce signal à  $g \approx 1,96$  pourrait aussi provenir de l'excitation des  $Zn_i$  et expliquerait la différence de concentration en spin d'électron observée entre le cœur et la surface, mentionnée précédemment ( $5,527 \cdot 10^{11}$  et  $3,613 \cdot 10^7$  respectivement). Les  $Zn_i$  sont, en effet, naturellement moins présents dans la maille cristalline du ZnO de par leur plus haute énergie de formation [139]. Par ailleurs, le recuit s'effectuant sous atmosphère  $O_2$ , il est à prévoir que le gaz diffuse des atomes d'O dans la structure même des NFs afin de combler les  $V_O^+$ . Lorsque l'étape de recuit est mise en place, il est donc possible que la concentration des défauts de surface augmente dans un premier temps (jusqu'à 350°C) en conséquence de la compensation des défauts de surface par le flux d' $O_2$ , et donc que la contribution des  $Zn_i^+$  soit cachée par le phénomène, plus significatif, de migration

des  $V_O^+$ . Le traitement thermique modifie plus facilement la surface du NF et le réarrangement de la structure pourrait aussi causer l'apparition de ces défauts.

Ensuite, à 450°C, la diminution des spins de surface observée peut se traduire par une diminution de la quantité de  $V_O^+$  migrant vers la surface, rendant alors le phénomène de recuit des défauts de surface plus significatif et notable lors des mesures. Comme mentionné précédemment, à 450°C, la concentration de spins de cœur du ZnO a déjà drastiquement diminuée de deux ordres de grandeur. De plus, il est fort probable que cette réduction globale de la concentration en défauts, qui semble plutôt viser les  $V_O^+$  et dont l'observation est plus forte au-delà de 250°C, permette de faire apparaître de manière plus significative la contribution d'autres défauts paramagnétiques présents en plus faible concentration tels que les  $Zn_i^+$  ou  $H^+$ . Dans ce cas, cela pourrait alors expliquer le décalage des pics, observé à 350 et 450°C, à mesure que la contribution de ces défauts et d'autres impuretés devient significative.

### 3.1.3.3 Analyses DRX

Des mesures DRX ont aussi été effectuées afin d'attester de la pureté et cristallinité des NFs de ZnO synthésés. La Figure 3.11, présente, sur une plage  $2\theta$  de 25 à 65°, les spectres DRX des échantillons de pristine ainsi que recuits à 250, 350 et 450°C sous  $O_2$ .

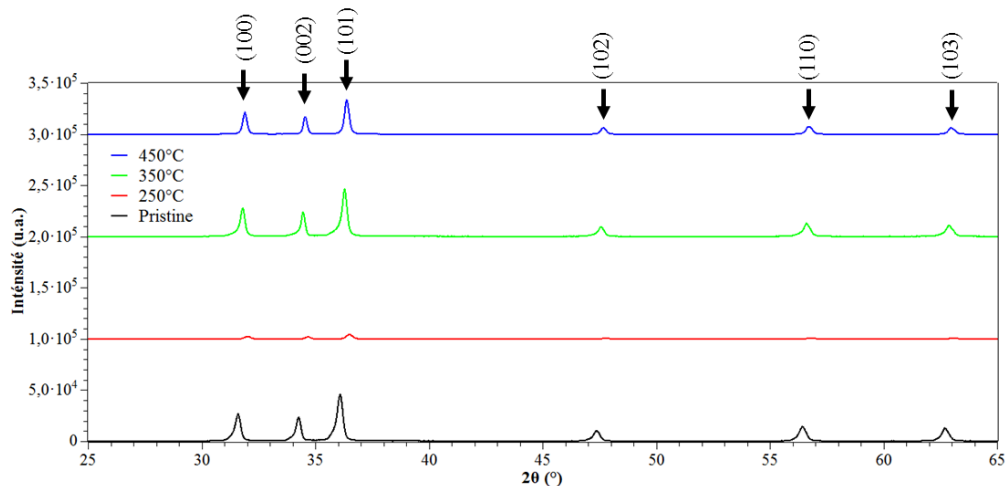


Figure 3.11 – Spectre DRX des poudres de NFs ZnO en fonction de la température de recuit

Sur l'ensemble des spectres associés aux différents échantillon, on retrouve les pics associés aux orientations cristallines pouvant se retrouver habituellement dans les nanoparticules de ZnO. Aucun pic d'impureté n'apparaît sur les spectres. Les valeurs  $2\theta$  des pics associés à chaque orientation cristalline, sont rassemblés dans le Tableau 3-2, ceci pour chaque échantillon. Malheureusement, la faible intensité du signal DRX donné par les NFs de ZnO recuits à 250°C est lié à un artefact de mesure potentiellement dû à une trop faible quantité de poudre analysée par rapport aux autres échantillons. Toutefois, cela n'empêche pas l'observation des pics cités précédemment et se rapportant au ZnO.

Tableau 3-2. Position des pics associés aux directions cristallines présentes dans chaque échantillon de ZnO

	Pics DRX $2\theta$ (°)				
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)
<b>Pristine</b>	31,6066	34,2623	36,0820	47,3934	56,4426
<b>250 °C</b>	32,0492	34,6557	36,4754	47,7377	56,7956
<b>350 °C</b>	31,8033	34,4098	36,2787	47,5902	56,5902
<b>450 °C</b>	31,9016	34,5574	36,3770	47,6885	56,7377

Avec l'augmentation de la température du recuit sous O<sub>2</sub>, un décalage vers la droite de tous les pics est notable. Ceci traduit bien les réarrangements au sein de la maille cristalline des NFs de ZnO, soupçonnés lors des mesures de RPE (3.1.3.2). Ce décalage croissant est particulièrement observable sur les échantillons de NFs de ZnO recuits à 350 et 450°C par rapport à l'échantillon de pristine. L'échantillon à 250°C n'était, quant à lui, pas exploitable.

Dans tous les cas, les mesures DRX attestent bien du changement cristallin au sein du ZnO avec l'augmentation de la température de recuit.

### 3.1.3.4 Analyses PL

Afin d'approfondir notre compréhension du comportement des défauts présents dans les NFs de ZnO, des mesures de PL ont été réalisées en collaboration avec le département de Physique et d'Astronomie « Ettore Majorana » de l'Université de Catane (Università degli studi di Catania, DFA-UniCT). Il s'agit ici de regarder le comportement global du matériau et de ses défauts avec l'évolution de la température de recuit. Il n'est pas possible de distinguer les différents états des défauts comme c'était le cas en RPE. Cependant, le modèle d'analyse développé par Barbagiovanni et al. a été utilisé afin d'extrapoler les spectres de PL et d'identifier les signaux constitutifs des pics obtenus.

La Figure 3.12 présente les spectres de PL des différents échantillons de NFs de ZnO pristine et ayant subi un traitement thermique de 250 à 450°C sous atmosphère d'O<sub>2</sub>. Pour l'ensemble de ces échantillons, un pic caractéristique de la largeur de bande du ZnO de 3,34 eV est identifiable et centré en 382 nm. Un second pic d'émission dans le visible, associé aux défauts structuraux présents dans le ZnO, est aussi observable, comme cela était attendu. Par ailleurs, un décalage de ces pics visibles vers le bleu s'opère au-delà de 250°C. En effet, les émissions dans le visible des échantillons de pristine et de recuit à 250°C sont plutôt centrées autour de 560 nm alors que le maximum d'émission des échantillons recuits à 350°C et 450°C se décalent vers 500 nm. Il semble donc que la contribution des défauts structuraux change au sein des NFs lors de l'augmentation de la température de recuit. De plus, les émissions dans le visible des échantillons recuits à 350 et 450°C, présentent un pic déformé qui pourrait s'expliquer par la contribution de plusieurs signaux émettant à différentes longueurs d'onde.

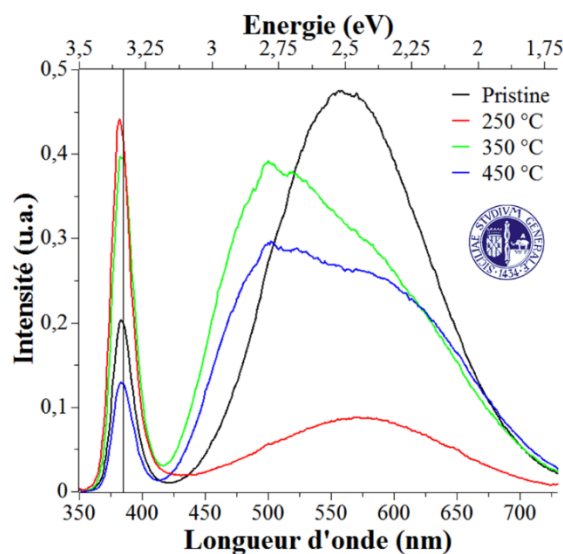


Figure 3.12 – Spectre de photoluminescence réalisé sur les poudres de NFs de ZnO recuits à différentes températures sous atmosphère d'O<sub>2</sub>



Pour comprendre plus en profondeur l'état de la contribution des défauts structuraux et leur évolution dans les NFs, l'application du modèle de Barbagioanni et al. [270] est présentée Figure 3.13 sur l'exemple de l'échantillon recuit à 350°C. Ce modèle se base sur l'étude de quatre types d'émissions correspondants à différents états de niveaux profonds de défauts. Il attribue l'émission dans le rouge à 1,92 eV au  $O_i$ , l'émission dans l'orange à 2,03 eV à  $V_O$  au cœur du ZnO, l'émission dans le vert à 2,23 eV à  $V_O$  en surface et enfin l'émission dans le bleu à  $V_{Zn}$ . Le cumul de contribution de ces émissions forme ainsi le signal d'émission global obtenu sur la gamme du visible. Le Tableau 3-3, rassemble donc le pourcentage de contribution de chaque émission, calculé à partir de l'aire sous la courbe, à la formation du signal dans le visible.

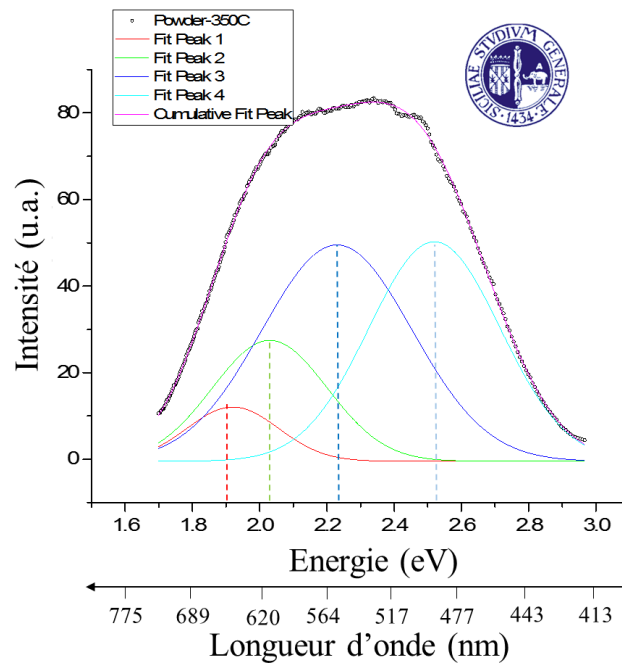


Figure 3.13 - Application du modèle de déconvolution des courbes d'émission de PL développé par Barbagioanni et al. sur l'échantillon de ZnO recuit à 350°C sous  $O_2$ .

Le modèle de déconvolution des spectres de PL a été appliqué avec succès aux quatre échantillons de NFs de ZnO issus de la nucléation homogène. Au regard des valeurs de contribution des raies d'émission associées à l'échantillon de pristine, la contribution majoritaire des émissions dans l'orange et le vert, confirme clairement la responsabilité des lacunes d'oxygène  $V_O$  dans la concentration en défauts présent dans les NFs de ZnO non recuits (Pristine). Cela rejoint les hypothèses annoncées précédemment grâce à l'analyse visuelle et les mesures RPE. Les  $V_O$  de cœur contribuent, cependant, quatre fois moins à l'émission visible que les  $V_O$  de surface ce qui semble, au premier abord, contredire les résultats de RPE donnant une plus grande concentration de  $V_O$  placées préférentiellement au cœur des NFs. Il est cependant à noter que la RPE ne tient compte que des états paramagnétiques et non de l'ensemble des états possibles des  $V_O$  ( $V_O^0$ ,  $V_O^+$ ,  $V_O^{2+}$ ). Par ailleurs, la contribution de l'émission orange semble faiblement varier avec l'augmentation de la température de recuit ce qui nous amène à interpréter que l'émission dans l'orange correspond à un état de défaut stable qui existe dans chaque échantillon de NFs de ZnO, indépendamment de la température. Cela pourrait tout à fait coïncider avec des  $V_O^0$  mentionnés précédemment comme ayant une haute barrière d'énergie de migration (900 K [142]).

En observant l'émission dans le vert, on note à une diminution de sa contribution avec l'augmentation de la température de recuit, i.e. une diminution de 79 à 40 % de la contribution des

$V_O$  de surface au signal d'émission dans le visible. Cette diminution d'un facteur 2 de la contribution des  $V_O$ , coïncide avec la tendance exprimée sur les spectre de RPE ( Figure 3.10b). En parallèle de cette diminution de contribution des  $V_O$ , on observe l'apparition de nouvelles émissions dans le rouge et le bleu traduisant la présence de  $O_i$  et  $V_{Zn}$ , respectivement. Aucune discussion n'a été menée quant à l'introduction d' $O_i$  dans le ZnO lors des mesures RPE. Cependant, la mise en place d'un traitement thermique favorise la réorganisation structurale des atomes au sein de la maille cristalline du ZnO et puisque cette étape est effectuée sous flux d' $O_2$ , cela expliquerait l'apparition de défauts ponctuels d'oxygène interstitiel  $O_i$ . Avec l'augmentation de la température de recuit, la contribution de ces deux raies augmente, avec jusqu'à atteindre 28 % de contribution de l'émission dans le bleu pour les NFs de ZnO recuits à 450°C. Cette augmentation de la présence de  $V_{Zn}$ , apparaissant à plus haute température, avec le réarrangement cristallin des NFs, n'a pas été noté lors des mesures RPE (avec  $V_{Zn}^-$ ) mais pourrait être dû à un phénomène bien particulier que nous allons détailler par la suite.

Tableau 3-3 – Pourcentage de distribution des différentes émissions constituant l'émission visible des spectres de PL des NFs de ZnO issus de la nucléation homogène

	Raies d'émission (eV)			
	1,92 (rouge)	2,03 (orange)	2,23 (vert)	2,52 (bleu)
<b>Pristine</b>	-	21 %	79 %	-
<b>250°C</b>	7 %	35 %	43 %	-
<b>350°C</b>	6 %	17 %	40 %	35 %
<b>450°C</b>	10 %	21 %	40 %	28 %

Il semblerait donc que le traitement thermique des NFs de ZnO sous atmosphère d' $O_2$  permette de réduire drastiquement la contribution des  $V_O$  de surface au signal visible, tout en introduisant cependant une faible contribution d' $O_i$  ainsi qu'une contribution des  $V_{Zn}$  devenant prépondérante à plus haute température et donc responsable du décalage de l'émission visible vers le bleu à 350 et 450°C. Ce décalage vers le bleu reste surprenant et inattendu, en effet Barbagioanni et al. ont prédit un décalage vers le rouge dans le cas d'un recuit de ZnO sous  $O_2$ , avec une émission dans le bleu n'apparaissant qu'au-delà de 600°C. L'une des explications quant à cette apparition de l'émission dans le bleu est généralement attribuée à l'implication d'atomes d'hydrogène H dans des mécanismes d'association avec d'autres défauts cristallins permettant ainsi d'éviter certaines recombinaisons radiatives spécifiques [270]. En effet, la diffusion des atomes d'H vers la surface s'opère pour des températures autour de 300°C et ces derniers quittent l'échantillon à partir de 600°C permettant ainsi d'expliquer l'apparition de la contribution de défauts tels que  $V_{Zn}$  (ou  $V_{Zn}^-$  en RPE). Dans notre cas de figure, cette émission dans le bleu a lieu dès 250°C et ne s'explique pas encore. Il est à noter que le départ des H avec l'augmentation de la température, dont la forme stable dans le ZnO dopé type-n est  $H^+$  [155], pourrait aussi contribuer à la diminution du pic à  $g \approx 1,96$  observé en RPE et assimilé à des donneurs superficiels [280].

Cependant le système d'étude de Barbagioanni et al. s'appuie sur des NFs issus de la nucléation hétérogène sur substrat Si, nous ferons donc une comparaison avec notre propre croissance de NFs de ZnO par nucléation hétérogène sur substrats Si/Ti/Au afin de trouver des pistes de réponse.

### 3.1.4 Comparaison avec le système NFs sur substrats Si/Ti/Au

L'étude du comportement des défauts structuraux a été démarrée sur les poudres de NFs de ZnO issus de la nucléation homogène car cela supprimait de possibles interférences de mesures dues à la présence d'un substrat et s'avérait être un modèle d'étude plus simple. Dans cette partie,

nous souhaitons maintenant aborder la croissance des NFs sur substrat Si/Ti/Au car c'est dans ces conditions que ce matériau est utile à la fabrication de dispositifs de récupération d'énergie mécanique. Cependant, il était nécessaire de recueillir auparavant les informations RPE sur les poudres. En effet, aucune mesure RPE exploitable n'a été obtenue sur les NFs de ZnO sur substrat Si/Ti/Au car la présence du substrat interfère dans les signaux d'absorption obtenus. Nous avons également tenté de séparer les NFs du substrat par sonication dans un solvant pour mesurer ainsi la solution obtenue. La concentration en NFs s'est révélée trop faible pour obtenir un signal exploitable et le solvant est lui aussi venu contribuer au signal. Il était donc important d'analyser les poudres afin d'établir un modèle de comportement et de répartition des défauts au sein des NFs de ZnO le plus complet possible, pour essayer ensuite d'appliquer ces interprétations aux NFs sur substrat en fonction des similitudes identifiées entre les deux systèmes.

### 3.1.4.1 Analyses morphologiques et visuelles

Comme mentionné en section 3.1.1 de ce chapitre, les NFs dont la croissance a été obtenue sur substrat Si/Ti/Au, ont été recuits en même temps que les poudres de NFs à 250, 350, et 450°C pendant 1h30 sous flux d'O<sub>2</sub> et un échantillon non recuit (pristine) a été gardé pour comparaison. La Figure 3.14 présente le visuel des échantillons en lumière naturelle après l'étape de traitement thermique. On remarque un changement de couleur de l'ensemble des échantillons en comparaison de l'échantillon de pristine. En effet, l'échantillon de pristine, plutôt jaune à cause de la sous-couche d'Au, devient verdâtre à 250 et 350°C jusqu'à tendre vers le marron à 450°C. Il semble donc que le traitement thermique impacte les NFs de ZnO ou bien même la sous-couche d'Au.



Figure 3.14 – Visuel des échantillons en lumière naturelle

Cela est partiellement confirmé par les images MEB en vue du dessus et en coupe des NFs de ZnO, présentées Figure 3.15. On retrouve des NFs de ZnO de structure hexagonale wurtzite et de forme crayon, dont la longueur est inférieure à 0,90 µm et le diamètre basal est de 0,12 µm, présents sur l'ensemble des échantillons et démontrant donc des similitudes de taille avec les NFs issus des poudres précédemment étudiées. La disparité d'alignement des NFs de ZnO observée sur les différents échantillons est essentiellement due à la prise de vue de ces images car la croissance peut s'avérer inhomogène sur certaines zones pour des raisons qui n'ont pas encore été élucidées. Par ailleurs, aucun changement morphologique des NFs n'a été observé avant et après recuit. Il est cependant important de noter qu'un changement morphologique de la sous-couche d'Au est observable à 350 et 450°C. On remarque en effet, la délimitation plus prononcée des cristallites constituant le film d'Au avec l'augmentation de la température. Le film d'Au est donc impacté par le traitement thermique [303] et ceci pourrait très bien expliquer le changement de couleur observé précédemment (Figure 3.14) sur les échantillons.

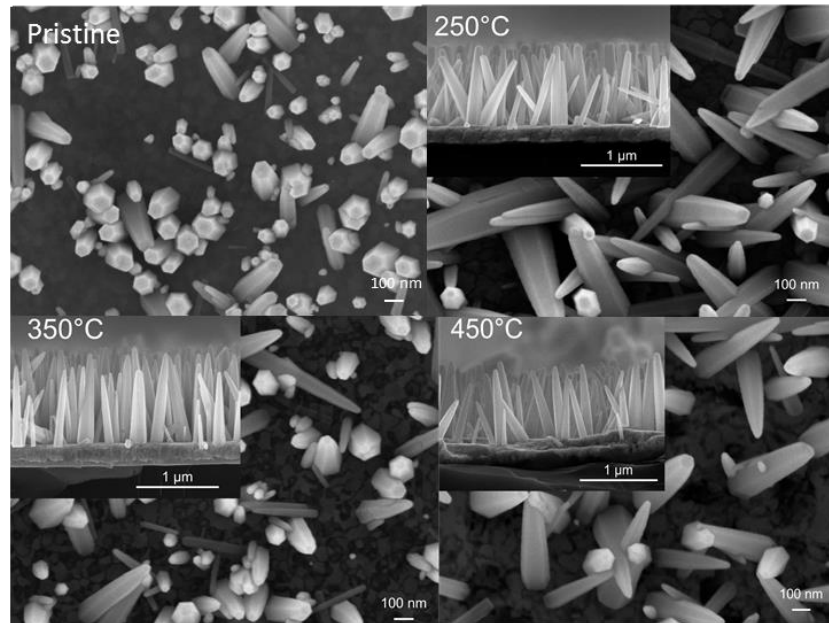


Figure 3.15 - Images MEB vues du dessus et en coupe des NFs de ZnO synthétisés sur Si/Ti/Au et recuits à différentes températures sous  $O_2$

#### 3.1.4.2 Analyse PL

L'analyse PL des NFs de ZnO issus de la nucléation hétérogène sur Si/Ti/Au a donc été effectuée dans les mêmes conditions qu'énoncé section 3.1.3.4. La Figure 3.16 présente les différents spectres de PL obtenus pour chaque échantillon de NFs de ZnO et révèle à nouveau l'émission UV caractéristique de la largeur de bande du ZnO ainsi que l'émission visible relative aux défauts. On constate aussi une nette amélioration de l'intensité du signal UV par rapport aux échantillons de poudre ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic visible pouvant attester d'une meilleure qualité des NFs issus de la nucléation hétérogène. Par ailleurs, le zoom effectué sur la partie visible du spectre permet de constater qu'à mesure de l'augmentation de la température du recuit, un décalage des courbes s'effectue vers la droite avec un signal autour de 575 nm pour la pristine, se décalant vers 610 nm pour l'échantillon recuit à 450°C, ce qui traduit donc un décalage dans le rouge qui semble être en lien avec l'émission de l' $O_i$ . A contrario des résultats obtenus sur les poudres de NFs de ZnO, cela coïncide avec le décalage obtenu par Barbagiovanni et al. pour leurs NFs synthétisés sur Si.

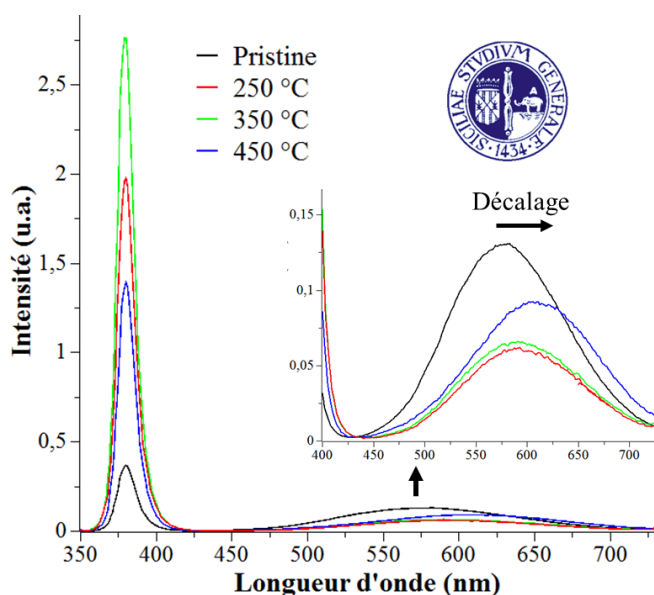


Figure 3.16 – Spectre PL des NFs synthétisés sur Si/Ti/Au et recuits à différentes températures sous  $O_2$ .

Après avoir appliqué le modèle de déconvolution du spectre d'émission défini précédemment, les contributions des quatre centres de défauts, étudiés pour chaque échantillon, s'avèrent différer des échantillons de NFs de ZnO sous forme de poudre. En effet, avec des raies d'émission dans l'orange et le vert, l'origine des défauts structuraux de l'échantillon de pristine est encore très majoritairement due aux  $V_O$ . Cependant, la distribution est cette fois mieux équilibrée entre le cœur du matériau et sa surface. Cela pourrait notamment s'expliquer par le fait que le rapport Surface/Volume des NFs de ZnO est plus grand dans le cas de la nucléation homogène que de la nucléation hétérogène. Il en résulte donc en une plus grande contribution de la part des centres émetteurs de surface dans les poudres précédemment étudiées. De manière similaire aux poudres, on assiste à une diminution de 50 % de la contribution de l'émission dans le vert au signal visible, avec l'augmentation de la température (51 % pour la pristine contre 22 % pour l'échantillon recuit à 450°C), témoignant ainsi du recuit des  $V_O$  à la surface des NFs avec l'aide du flux d' $O_2$ .

En parallèle de cette diminution de la contribution de l'émission dans le vert, on retrouve l'apparition, puis l'augmentation de la contribution de l'émission dans le rouge dès la mise en place du traitement thermique à 250°C ce qui provoque donc un décalage des courbes d'émission visibles. Cette émission dans le rouge a été auparavant attribuée à l'oxygène interstitiel  $O_i$  qui est introduit par le flux d' $O_2$  et à l'aide du recuit qui facilite l'insertion des atomes d'O. A l'instar des résultats obtenus par Barbagioanni et al. aucune apparition de raie d'émission dans le bleu, due à la présence de  $V_{Zn}$ , n'est observable pour les températures de recuit effectuées en dessous de 450°C. Cela contraste grandement avec leur présence dans les poudres de NFs de ZnO. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène serait que le substrat Si/Ti/ se comporte comme une ancre pour les atomes d'H, permettant ainsi d'augmenter la combinaison de ces atomes avec les défauts structuraux [304]. De ce fait les recombinaisons radiatives des défauts structuraux tels que les  $V_{Zn}$  seraient fortement limitées voir complètement bloquées en dessous de 600°C. Les atomes d'H ont déjà été décrit dans la littérature comme possibles donneurs superficiels [305], la stabilité de leur forme  $H^+$  dans le ZnO et leur énergie de formation est assez basse pour qu'ils puissent largement s'incorporer dans le ZnO dopé type-n [155]. Il est à noter que si le substrat agit comme ancre pour le piégeage des atomes d'H au sein de la structure des NFs de ZnO, le recuit jusqu'à 450°C semble

affecter la sous-couche d' Au (Figure 3.15), sans pour autant altérer cette propriété du substrat. Il est donc possible que cette propriété soit liée au substrat Si puisqu'il a aussi été utilisé par Barbagiovanni et al.

Tableau 3-4. Pourcentage de distribution des différentes émissions constituant l'émission visible des spectres de PL des NFs de ZnO issus de la nucléation hétérogène sur Si/Ti/Au

	Raies d'émission (eV)			
	1,92 (rouge)	2,03 (orange)	2,23 (vert)	2,52 (bleu)
<b>Pristine</b>		49 %	51 %	
<b>250°C</b>	15 %	55 %	30 %	-
<b>350°C</b>	17 %	50 %	33 %	-
<b>450°C</b>	16 %	62 %	22 %	-

Les Figure 3.17, présentent les spectres de PL des échantillons de NFs de ZnO issus de la nucléation homogène et de la nucléation hétérogène sur Si/Ti/Au pour la pristine (Figure 3.17a) et le recuit à 450°C (Figure 3.17b). Il est clairement visible sur les échantillons de pristine, l'intensité supérieure du pic UV des NFs sur substrat par rapport aux NFs en poudre. Il semble que la qualité cristalline des NFs issus de la nucléation hétérogène soit donc meilleure. De plus, le recuit à 450°C démontre une multiplication par presque quatre du taux de recombinaisons radiatives possibles dans l'UV sur Si/Ti/Au alors que l'intensité du pic UV associée à l'échantillon de poudre est presque invariante après recuit. Le Tableau 3-5, présentant l'évolution du rapport d'intensités des pics UV/Visible souligne, particulièrement l'amélioration de ce rapport pour le ZnO issu de la nucléation hétérogène avec une augmentation de 2,9 à 15,2 après le recuit, tandis que le rapport d'intensité des pics à 0,4 reste invariant pour l'échantillon de ZnO issu de la nucléation homogène.

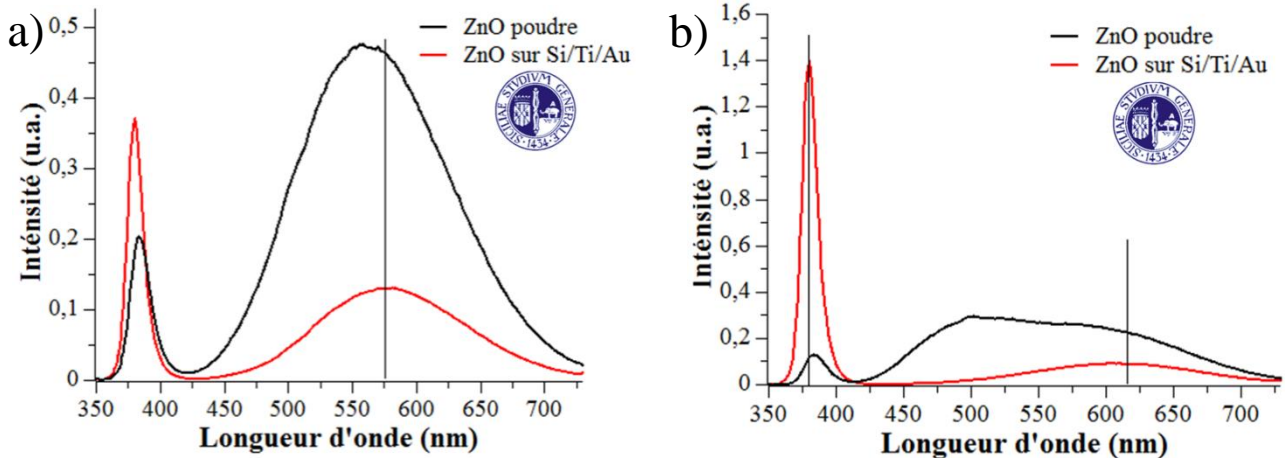


Figure 3.17 – Spectres PL de NFs de ZnO synthétisés par nucléations homogène (poudre) et hétérogène (sur Si/Ti/Au) a) sans étape de recuit et b) après recuit à 450°C sous atmosphère d'O<sub>2</sub>

Tableau 3-5. Evolution du rapport d'intensité des pics UV/Visible des échantillons de ZnO avant et après recuit à 450°C

	Rapport I <sub>UV</sub> /I <sub>Vis</sub>	
	ZnO Poudre	ZnO Si/Ti/Au
<b>Pristine</b>	0,4	2,9
<b>Après recuit 450°C</b>	0,4	15,2

En comparant nos deux modèles d'étude des NFs de ZnO, il semblerait que la diminution de la contribution de défauts surfaciques des V<sub>O</sub> [306] associée à l'absence d'émission des V<sub>Zn</sub>, probablement due au dopage par H [307], puisse être corrélée avec l'augmentation de l'intensité

du pic UV des échantillons de NFs de ZnO synthétisés sur Si/Ti/Au. Et pour rappel, le Chapitre 2 section 2.4.2.3 mentionnait déjà la présence de H<sup>+</sup> comme potentiels dopants des NFs de ZnO participant à l'amélioration du pic UV [308], [265].

### 3.2 Répartition et comportement du dopage dans les NFs de ZnO

La seconde partie de ce chapitre porte sur l'étude des porteurs de charge responsables du dopage type-n généralement obtenu pour les NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale. L'étude présentée précédemment visait à comprendre quels types de défauts peuvent intervenir dans la structure des NFs, comment sont-ils répartis dans le NF et réagissent-ils tous de la même façon à une étape de traitement thermique. Les défauts structuraux étant présentés comme l'une des origines de la diminution des propriétés électriques des NFs il était important de travailler sur ce point.

Dans la continuité de cette démarche, il s'agit maintenant de travailler sur les porteurs de charge présents dans les NFs de ZnO et responsables des propriétés électriques et piézoélectriques. Cette partie tente d'approfondir la compréhension de la répartition des porteurs de charge au sein des NFs et de la possibilité d'en contrôler la concentration en fonction des conditions de croissance et d'une étape de recuit. Mieux comprendre leur impact direct sur les propriétés électriques des NFs de ZnO permettrait une gestion plus optimale de leur insertion dans la fabrication de dispositifs de récupération d'énergie tels que les NGs piézoélectriques.

#### 3.2.1 Préparation des échantillons et Transistors à effet de champ

Les échantillons préparés pour étudier la répartition et le comportement du dopage natif des NFs de ZnO, ainsi que leur impact sur les performances électriques, comportent sur un même support i) des NFs seuls dont le dopage peut être étudié par AFM et ii) des transistors à effet de champ (FET) pour les mesures électriques. Le dopage non-intentionnel des NFs a été étudié selon deux synthèses décrites dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 – Conditions de synthèses des NFs fournis pour la fabrication des échantillons

<i>Synthèse</i>	<i>Réactifs de croissance</i>	<i>Réacteur</i>	<i>Temps de croissance</i>
<i>A</i>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , HMTA	Four 85°C	15 h
<i>B</i>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , HMTA + NH <sub>4</sub> OH	Four 85°C	15 h

Il s'agit ici de comparer l'influence des conditions de synthèse (présence ou absence de NH<sub>4</sub>OH 30 mM) et d'une étape de traitement thermique, sur le comportement des porteurs de charges libres des NFs et donc sur les performances électriques. Par ailleurs, nous souhaitons aussi étudier en profondeur la répartition des porteurs de charges sur la longueur et la surface du NF.

Pour ce faire, deux échantillons A et B, contenant respectivement les NFs issus de synthèses sur Si/Ti/Au et présentés dans le Tableau 3-6, ont été réalisés. Les NFs sont décrochés de leur support par bain ultrason pendant 4 min pour être transférés en solution dans l'IPA (Figure 3.18). La première étape de fabrication des échantillons consiste à réaliser un dépôt de plots d'Or sur chaque support de Si/SiO<sub>2</sub> sur lequel les NFs seront déposés. Pour cela, on procède à un premier dépôt par spin-coating d'une double couche de PMMA/MA (polyméthacrylate de méthyl/acide méthacrylique) et d'une seconde de PMMA à la surface du support afin de réaliser la première étape de masquage par lithographie électronique. Après développement du masque, un dépôt métallique de 50 nm de titane et 150 nm d'Or est réalisé par pulvérisation cathodique (Plassys MP 650S). Une étape de lift-off est alors réalisée en laissant le support 24h dans l'acétone afin de

retirer la résine polymère restante et d'obtenir les électrodes d'Au comme le montre le schéma décrit Figure 3.18.

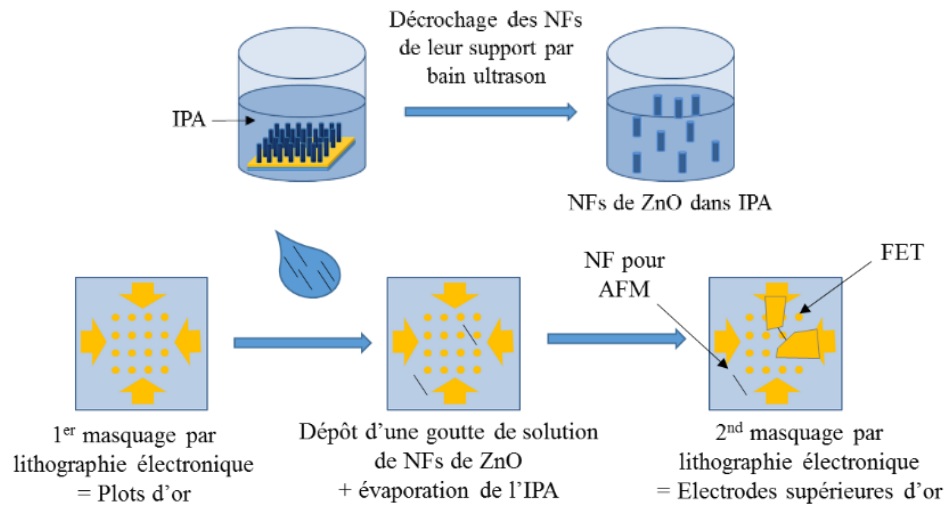


Figure 3.18 – Fabrication des échantillons contenant des NFs seuls pour l'analyse AFM et des FETs

La seconde étape est effectuée en déposant une goutte de NFs, précédemment mis en suspension dans l'IPA, sur le support Si/SiO<sub>2</sub>. Le solvant est ensuite évaporé à 90°C sur plaque chauffante afin de fixer les NFs sur le support. La troisième étape décrite Figure 3.18 consiste à réaliser un deuxième niveau de masquage par lithographie électronique afin de déposer les électrodes supérieures d'Au qui vont connecter les pointes du NF aux pads déposés à la première étape pour réaliser le FET [309]. La structure schématique en coupe des FET ainsi qu'une vue globale de l'échantillon contenant un FET à analyser par mesures électriques et un NF seul à analyser par AFM sont identifiés Figure 3.19a et b.

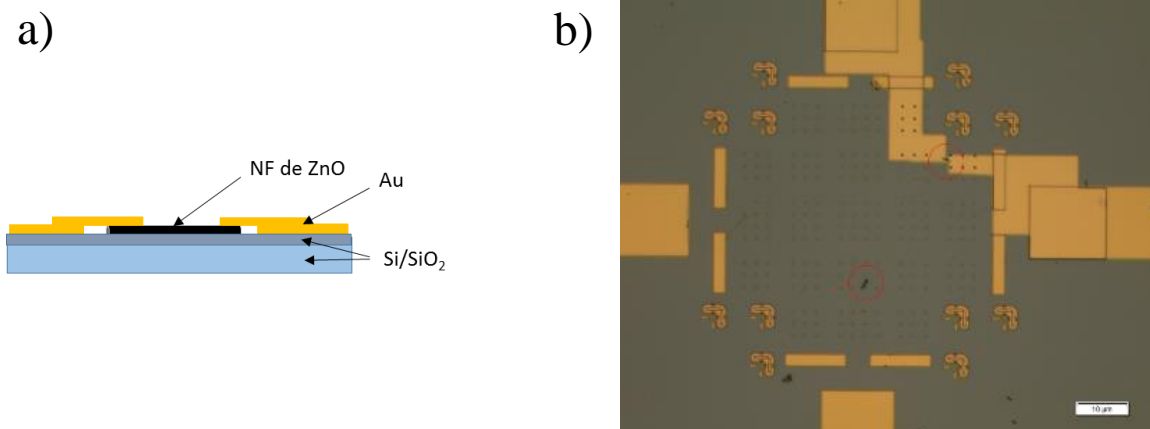


Figure 3.19 – a) Structure en coupe d'un FET, b) Vue du dessus au microscope de l'échantillon contenant des NFs seuls et un FET

A l'issue de ces étapes de fabrication, les deux échantillons contenant les NFs de ZnO issus des synthèses A et B, subissent une étape de recuit à 350°C pendant 1h30 dans un four tubulaire sous atmosphère d'O<sub>2</sub> (900 sccm), afin de pouvoir analyser l'évolution du dopage en fonction de ce traitement thermique. La température de 350°C a été choisie afin de voir son effet sur le dopage des NFs sans risquer de dégrader les électrodes d'Au.



### 3.2.2 Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation présentées dans cette section visent à effectuer des mesures électriques sur les NFs de ZnO seuls ainsi que sur les FET qui en sont issus. Les mesures AFM ont été réalisées sur un équipement Bruker Dimension ICON. Les mesures courant/tension (I-V) associées aux FET ont été effectuées avec une station sous pointes Cascade Microtech Summit 11k équipée d'une unité de mesure de source 2636 A (Keithley). Les pointes utilisées pour contacter les électrodes des FET sont en tungstène. Ce test de caractérisation original a été essayé afin de travailler à la fois sur la structure des NFs et leur activité électrique.

#### 3.2.2.1 Principe de mesure électriques par AFM

Le principe général de l'AFM ayant déjà été exposé en section 2.2.4 du Chapitre 2, il s'agit, ici, de développer uniquement la technique de mesure électrique pouvant être mise en place par AFM afin d'évaluer le dopage des porteurs de charge dans les NFs et de tenter de cartographier leur répartition. Le principe est d'appliquer une tension DC à la pointe AFM, en contact avec la surface de l'échantillon, et de mesurer le courant traversant la pointe et l'échantillon afin d'extraire une topographie et une mesure électrique locale de la surface de l'échantillon. Parmi les modes de mesure électrique pouvant être effectués, nous présentons simplement les mesures en mode contact de courant et de résistance SSRM et de capacité SCM, qui sont susceptibles d'être utilisées au sein du GREMAN.

La mesure de courant pour la détection de dopants (Scanning Spreading Resistance Microscopy SSRM) est une méthode basée sur une mesure de résistance locale sur l'échantillon :

$$R = C \frac{\rho}{a} \quad (3.14)$$

avec R la résistance, C une constante,  $\rho$  la résistivité et a le rayon du contact de la pointe avec l'échantillon. Il est ensuite possible d'évaluer la concentration de porteurs de charge via l'équation suivante qui fait le lien avec la résistivité :

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (3.15)$$

avec q la charge élémentaire, n et p la concentration en porteurs négatifs et positifs et  $\mu_{(n,p)}$  la mobilité des porteurs. Cette méthode permet donc de remonter à la concentration de porteurs dans l'échantillon en fonction de la valeur de résistance locale effectuée et permet en théorie de cartographier la répartition des porteurs de charge dans l'échantillon. Cette technique permet de détecter de forts dopages avec une gamme mesure de  $10^{15}$  à  $10^{20}$  at/cm<sup>3</sup> mais présente cependant le désavantage de nécessiter une forte pression pour le contact électrique qui va détériorer la surface de l'échantillon et correspond donc à une mesure dites destructive.

La mesure de capacité pour la détection de dopants (Scanning Capacitance Microscopy SCM) nécessite de travailler avec une structure Métal/Oxyde/Semi-conducteur (MOS) où la pointe métallique AFM joue le rôle de grille (Figure 3.20).

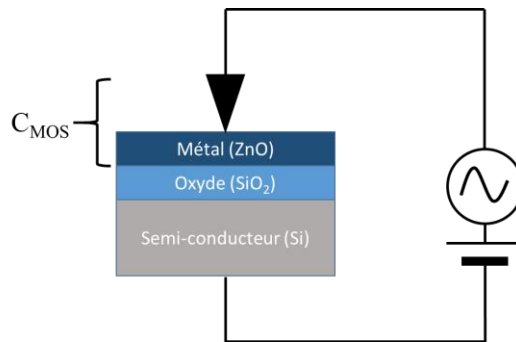


Figure 3.20 – Structure MOS pour la mesure SCM de l'échantillon en contact avec le pointe AFM

Pour une tension donnée, la variation de la capacité  $C_{MOS}$  est inversement proportionnelle au dopage. L'analyse de ce signal SCM, c'est-à-dire de la courbe capacité-tension dont peuvent être extrait l'amplitude et la phase du signal, permet de remonter à la fois à la concentration de porteurs de charge et au type de dopants. Cette mesure présente l'avantage de discriminer les types de dopants et de ne pas appliquer de trop forte pression sur l'échantillon. Cependant la présence de l'oxyde  $SiO_2$  rend la quantification des porteurs de charge plus difficile. Dans notre cas d'étude, les NFs de ZnO étant soupçonnés d'être très conducteurs et naturellement dopés type-n, ils joueraient le rôle de la couche métallique en contact direct avec la pointe.

Les mesures ont été réalisées par Micka Bah, Ingénieur de recherche au laboratoire, en travaillant avec le mode SCM de l'équipement AFM Bruker Dimension ICON, et en utilisant une pointe (SCM-PIT-V2, Bruker), d'une hauteur de 10 à 15  $\mu m$ . Cette dernière, constituée de silicium dopé antimoine, a été recouverte de platine-iridium. Il est important de noter que la pointe joue un rôle important, puisque de la largeur de la zone de déplétion sous cette dernière et de son rayon de courbure, dépendra la qualité de la résolution spatiale de la mesure (Figure 3.21). Une pointe très fine permettra donc de diminuer la génération de champs parasites et d'augmenter la résolution latérale.

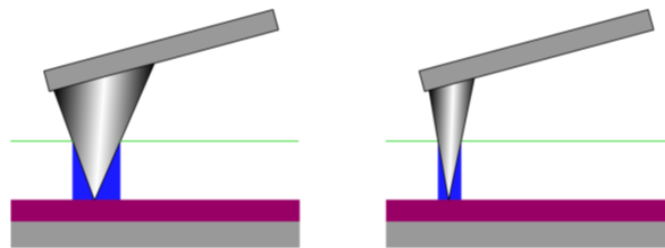


Figure 3.21 – Extension latérale de la zone sous deux types de pointes

### 3.2.2.2 Théorie des transistors à effet de champ à grille inférieure

Les transistors à effet de champ à grille inférieure (FET) développés dans cette étude utilisent les NFs de ZnO semi-conducteurs comme canal actif dopé-n. Ils sont respectivement constitués de deux premières électrodes : la source (S) et le drain (D), qui encadrent le NF de ZnO servant de canal et ce dernier est couplé de manière électrostatique à la troisième électrode de Si : la grille (G) (Figure 3.22).

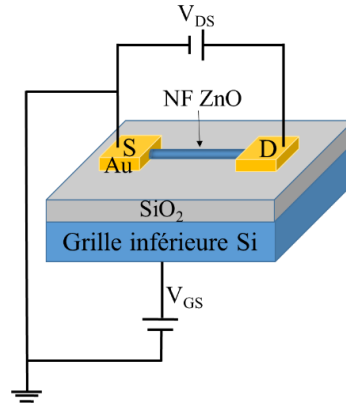


Figure 3.22 - Schématisation d'un FET à grille inférieure avec NF de ZnO

Un FET à grille inférieure et à canal de NF fonctionne sur le principe d'accumulation et déplétion de charges. Lorsqu'une tension  $V_{GS}$  est appliquée entre la grille et la source, un potentiel surfacique se crée à l'interface entre le NF et le diélectrique menant à une accumulation de charges à la surface du NF. Cela génère dans le NF, entre la source et le drain, un chemin de conduction pour un nombre de charges défini. Il est alors possible de moduler et contrôler cette densité de charge par l'amplitude de  $V_{GS}$ .

$$Q = C_{NF}(V_{GS} - V_{seuil}) \quad (3.16)$$

avec  $Q$  la quantité de charges accumulées à la surface du NF,  $V_{seuil}$  la tension de seuil. La capacité par unité de longueur entre le NF et la grille  $C_{NF}$  est par ailleurs définie par l'équation suivante :

$$C_{NF} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_i L}{\cosh^{-1}\left(\frac{r_{NF} + t_i}{r_{NF}}\right)} \times n_{NF} \quad (3.17)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon_i$  la permittivité du diélectrique,  $L$  la longueur du NF comprise entre la source et le drain,  $r_{NF}$  le rayon moyen du NF,  $n_{NF}$  le nombre de NF dans le canal et  $t_i$  l'épaisseur d'isolant  $\text{SiO}_2$ .

D'autre part, si on applique une tension  $V_{DS}$ , cette fois entre la source et le drain, un courant  $I_{DS}$  apparaît dans le canal formé par le NF de ZnO. La détermination de ce courant ( $I_{DS}$  ou  $I_{DSAT}$ ) dépend du régime dans lequel on se place :

$$I_{DS} = \frac{\mu C_{NF}}{L^2} (V_{GS} - V_{seuil}) V_{DS} \quad (\text{Régime linéaire}) \quad (3.18)$$

$$I_{DSAT} = \frac{\mu C_{NF}}{2L^2} (V_{GS} - V_{seuil})^2 \quad (\text{Régime saturé}) \quad (3.19)$$

avec  $\mu$  la mobilité de porteurs de charge. Ce principe de fonctionnement permet alors de remonter jusqu'aux différentes informations caractérisant le FET et par conséquent le NF de ZnO.

### 3.2.2.3 Mesure électriques par station sous pointes et paramètres importants

Les mesures courant-tension (I-V) appliquées à ces FETs, permettent d'obtenir différentes caractéristiques électriques associées au NF de ZnO. D'une part, nous tracerons la caractéristique de sortie en mesurant  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$ , pour différentes valeurs fixes de  $V_{GS}$  (Figure 3.23a). Cela permettra d'établir les différentes zones de régimes (linéaire/saturé) de fonctionnement du FET et d'extraire les valeurs de résistance de contact. D'autre part, nous tracerons la caractéristique

de transfert en mesurant  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{GS}$ , à  $V_{DS}$  constante (Figure 3.23b). Dans ce cas, il sera possible de déterminer la tension de seuil  $V_{seuil}$  et la transductance  $g_m$  ainsi que de calculer la densité et la mobilité des porteurs de charge du semi-conducteur.

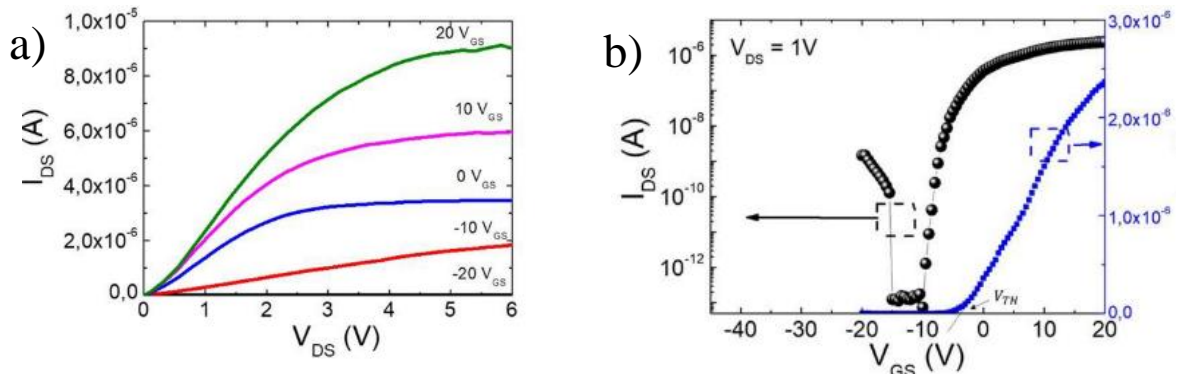


Figure 3.23 – Exemple de caractéristiques a) de sortie et b) de transfert de FETs issus du travail de Sarah Boubenia [169]

Parmi les différentes informations pouvant être obtenues, la densité de porteurs de charge  $n_e$ , est directement reliée à  $V_{seuil}$  et se calcule selon l'équation suivante :

$$n_e = \frac{V_{seuil} \cdot C_{NF}}{2\pi r_{NF} q L} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (3.20)$$

La transductance, associée au dispositif, correspond à la pente de la caractéristique de transfert et permet d'évaluer la qualité du contrôle opéré sur le canal du FET. Elle est définie selon :

$$g_m = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \quad (\text{S}) \quad (3.21)$$

Enfin, la mobilité effective  $\mu$  des porteurs de charge dans les NFs de ZnO, dont le calcul est issu du modèle de cylindre sur plaque infinie [310], est un bon moyen de comparer différents NFs en s'affranchissant de la géométrie des dispositifs :

$$\mu = g_m \frac{L^2}{V_{DS} \cdot (n_{NF} \cdot C_{NF})} \quad (\text{cm}^2/\text{Vs}) \quad (3.22)$$

Pour l'évaluation des caractéristiques associées au FETs à base de NF de ZnO de cette étude, la caractéristique de sortie a été mesurée sur un balayage en  $V_{DS}$  de -5 à +5 V. La caractéristique de transfert à quant à elle été mesurée sur une plage de  $V_{GS}$  de -50 à +50 V pour une valeur de  $V_{DS}$  de 1V.

### 3.2.3 Résultats de mesures électriques

Les sections suivantes présentent les mesures effectuées sur les échantillons présentés section 3.2.1 rassemblant des NFs de ZnO issus des synthèses A et B (Tableau 3-6) dispersé à leur surface ainsi que deux séries de six FETs fabriqués respectivement à partir des mêmes NFs de ZnO

#### 3.2.3.1 Mesures électriques par station sous pointes

Les deux séries de six FETs fabriqués respectivement à partir de NFs de ZnO issus des synthèses A et B (Tableau 3-6), ont été mesurés par station sous pointe pour obtenir les caractéristiques de sortie et de transfert présentés précédemment. Le but étant de remonter jusqu'à la concentration en porteurs ce charge associé à chaque FET fabriqué et par conséquent à chaque

NF de ZnO servant de canal de conduction. Le principe était de comparer la quantité de porteurs en fonction du type de synthèse, avant et après recuit.

La Figure 3.24 présente la caractéristique courant-tension (I-V) et la caractéristique de transfert d'un FET intégrant un NFs issu de la synthèse B après recuit. La courbe  $I_{DS}-V_{DS}$  (Figure 1.24a) a, dans un premier temps, été mesurée sur une gamme de -1 à 1 V afin de vérifier via l'obtention d'un signal symétrique, les bons contacts établis entre les pointes. Cependant sur la courbe  $I_{DS}-V_{GS}$  (Figure 1.24b), aucune modulation du signal n'est observée, de plus aucun courant n'a été mesurée ce qui implique que le FET était endommagé. Ceci a été relevé sur tous les échantillons mesurés.

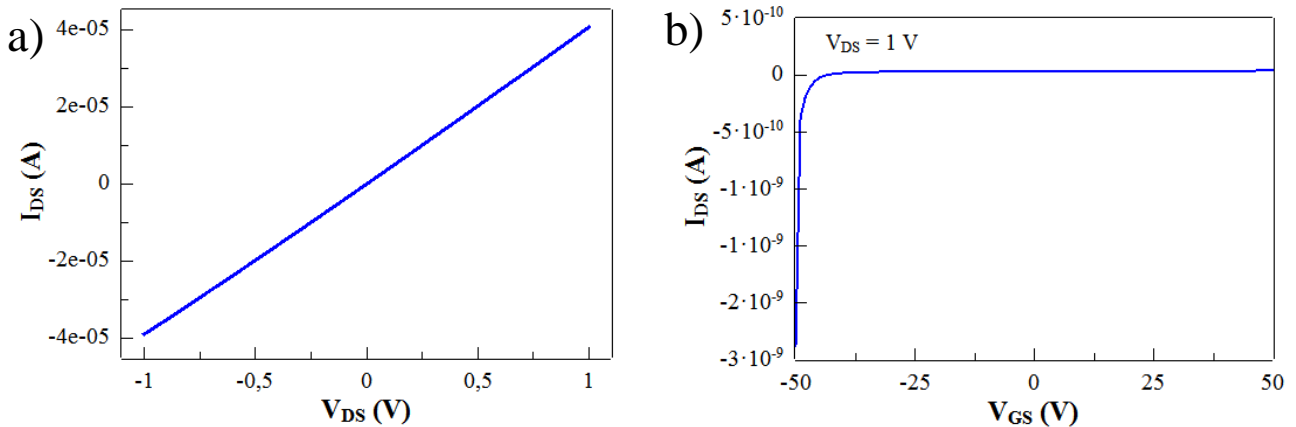


Figure 3.24 a) Courbe I-V et b) caractéristique de transfert à  $V_{DS}=1$  V, d'un FET intégrant un NF issu de la synthèse B après recuit

Les séries de FETs n'ont malheureusement pas été un succès et n'ont pas permis d'extraire les informations attendues. Les NFs synthétisés étant relativement courts, les contacts déposés en lithographie électronique ont été réalisés avec difficulté. De nouvelles séries seront nécessaires pour mener à bien cette étude, complémentaire des mesures AFM présentées ci-après.

### 3.2.3.2 Evaluation et cartographie du dopage d'un NF de ZnO

Les échantillons contenant les NFs de ZnO issus des synthèses A (sans  $NH_4OH$ ) et B (avec  $NH_4OH$ ) ont été mesurés par AFM en SCM, avant et après recuit afin d'évaluer l'impact du recuit sur le dopage d'un même type de NFs, et de comparer le dopage entre chaque type de NFs. Les mesures ont été réalisées en appliquant une tension qu'une tension  $V_P$  de 3 V, à la fréquence de 90 kHz entre la pointe métallisée et le NF de ZnO. De plus, une tension de 200 mV vient alimenter un capteur permettant l'extraction de la capacité  $C_{MOS}$ , à la fréquence de 915 MHz. C'est la variation de la valeur de  $C_{MOS}$  qui va induire un changement de fréquence de résonance du circuit et par conséquent une modulation de l'amplitude du signal mesuré.

La Figure 3.25 présente l'échelle de couleur associées une image SCM Data réalisées sur un échantillon SRAM (Bruker), sur laquelle nous nous appuyons pour discriminer les types de dopages dans nos échantillons. Pour rappel, l'étude de la phase du signal, permet en théorie de discriminer le type de dopage p ( $> 0$ , zone claire de l'échelle) ou n ( $< 0$ , zone foncée de l'échelle), et l'étude de l'amplitude permet d'évaluer la concentration en dopants.

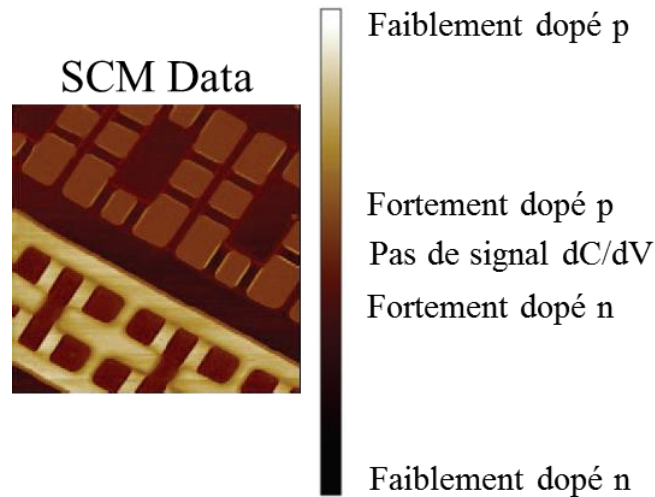
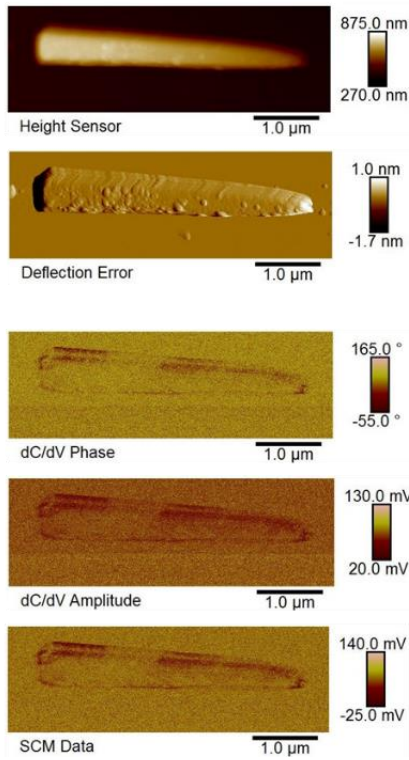


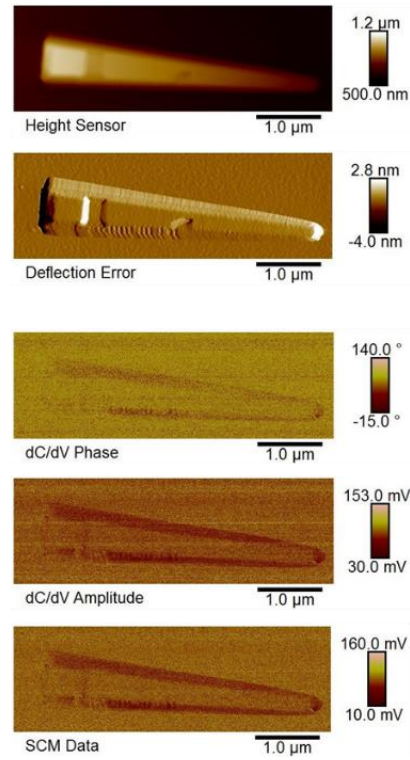
Figure 3.25 – Image SCM data, issue de la base d’image Bruker, d’un échantillon SRAM, avec l’échelle de dopage associée

La Figure 3.26a-d, présente les différentes images AFM obtenues sur les NFs issus des synthèses A et B, avant et après l’étape de traitement thermique. Les images topographiques des Figure 3.26a et c dépeignent bien la forme hexagonale wurtzite en crayon des NFs de ZnO synthétisés de taille similaire. Des particules et stries, pouvant être associées à des défauts de croissance ou des débuts de nucléation de nouveaux cristaux, sont aussi visibles sur chacun d’eux. En regardant les images SCM Data des deux NFs de ZnO, on remarque que le rapport signal/bruit, est extrêmement faible et ne permet pas d’extraire un taux de dopage fiable. Ce manque de contraste dans la mesure, pourrait s’expliquer par le fait que les NFs de ZnO étudiés sont fortement dopés et donc trop conducteurs avant recuit, les NFs issus des synthèses A et B présentent globalement un fort dopage n ce qui était attendu. Cependant, le signal est plus intense sur les bords des NFs, par rapport à leurs facettes qui montrent très peu de signal exploitable. Dans les conditions de rapport signal/bruit très faible, il est très difficile d’expliquer avec certitude cette variation du signal sur les bords des NFs car cela pourrait à la fois démontrer que le dopage n’est pas homogène au sein du NF et se situe plus sur certaines facettes ou arrêtes, ce qui serait, cependant, contre-intuitif, mais pourraient également provenir d’effets de mesures qui seront développés plus en détail par la suite.

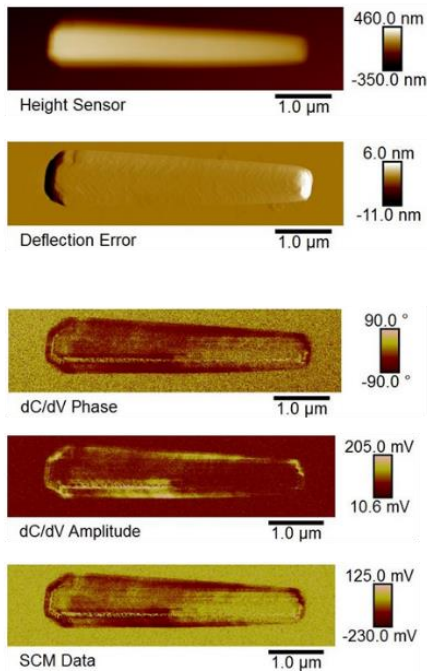
a) Synthèse A avant recuit



c) Synthèse B (NH<sub>4</sub>OH) avant recuit



b) Synthèse A après recuit



d) Synthèse B (NH<sub>4</sub>OH) après recuit

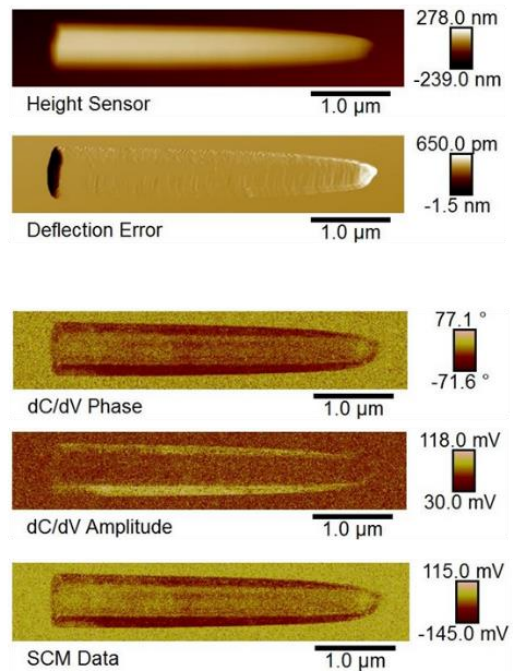


Figure 3.26 - Profils SCM de NFs de ZnO issus de la synthèse A, a) avant et b) après recuit, et de la synthèse B contenant NH<sub>4</sub>OH c) avant et d) après recuit à 350°C pendant 1h30 sous atmosphère d'O<sub>2</sub>. Balayage de mesure longitudinal de gauche à droite.

Après l'étape de recuit à 350°C sous O<sub>2</sub>, au regard des Figure 3.26b et d, il est à noter une amélioration globale du rapport signal/bruit des mesures SCM. Les NFs de ZnO des synthèses A et B restent fortement dopés n mais le dopage semble s'être homogénéisé, particulièrement pour

le NF de la synthèse contenant  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Figure 3.26d). La présence de  $\text{NH}_4\text{OH}$  semble permettre une meilleure répartition du dopage tout au long du NF alors que le NF issus de la synthèse A (Figure 3.26b) semble être moins dopé à sa base. Par ailleurs, la différence de signal entre les arrêtes et les faces des NFs s'est estompée par rapport aux NFs non recuits, ce traitement thermique pourrait donc jouer un rôle sur la concentration en dopants ou bien sur leur réorganisation, permettant ainsi de réduire l'impact d'artéfacts de mesure.

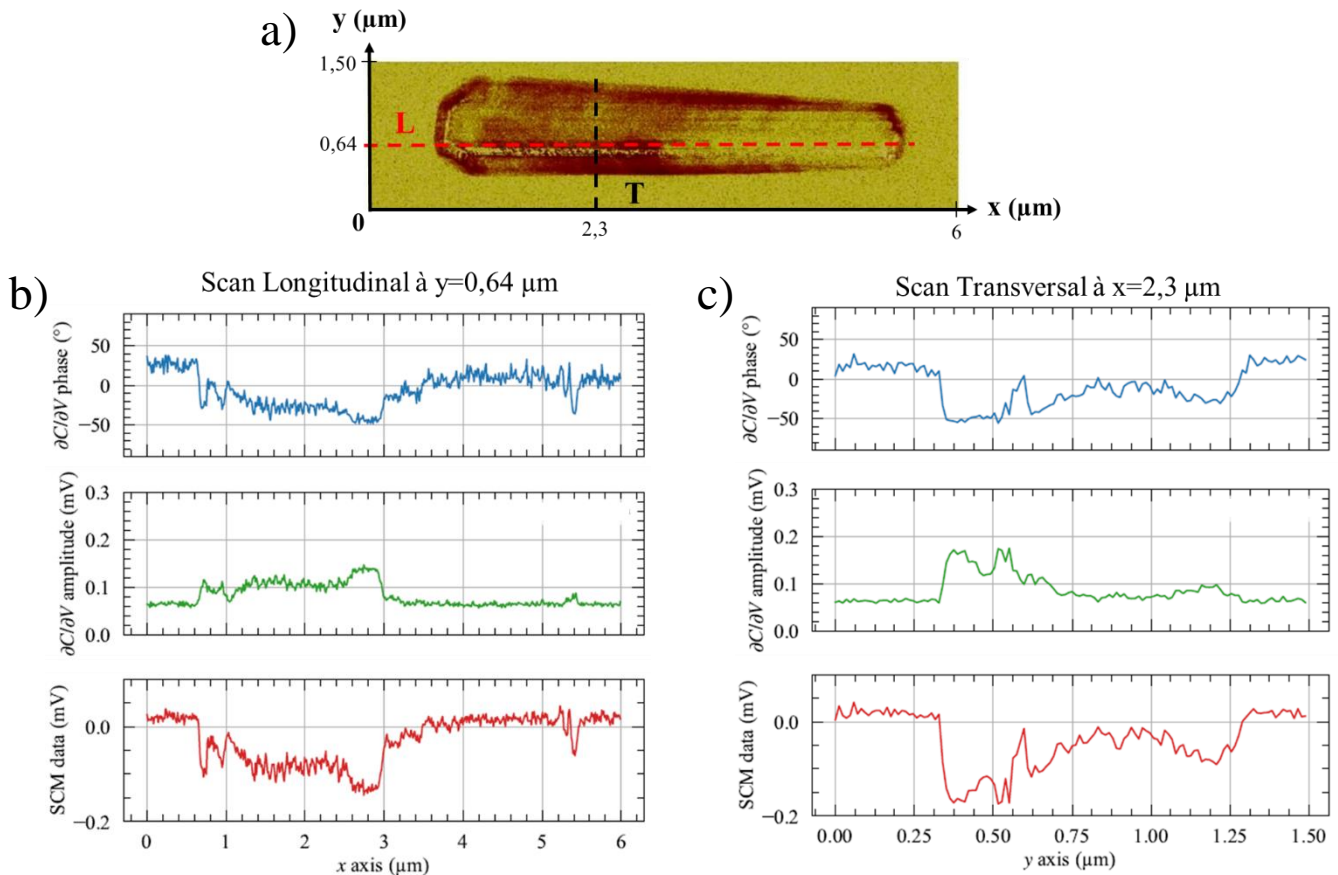


Figure 3.27 – a) Indicateur des emplacements des scans AFM longitudinal et transversal sur un NF. Courbes de phase, d'amplitude et data des mesures b) longitudinale et c) transversale.

A titre d'exemple, la Figure 3.27a indique les emplacements de scans AFM effectués de manière longitudinale L et transversale T sur un NF issu de la synthèse A, après recuit. Les signaux de phase, amplitude et data, associés à ces scans sont présentés Figure 3.27b et c. La mesure longitudinale montre bien qu'à la base du NF, entre  $0,70$  et  $3 \mu\text{m}$ , le dopage n est légèrement plus faible que sur le reste du NF. Au-delà de  $3 \mu\text{m}$ , le signal diminue jusqu'à se confondre avec le bruit de la mesure et du substrat montrant un plus fort dopage n. Le pic à  $5,4 \mu\text{m}$  marque l'arrête de la pointe du NF avec un rapport signal/bruit plus intense. Par ailleurs, les courbes associées à la mesure transversale du NF montrent aussi cette irrégularité du signal entre les facettes inclinées et planes. Sur la courbe SCM data, le signal est plus significatif autour de  $0,37$  et  $1,25 \mu\text{m}$ , sur les facettes inclinées du NF, puis diminue jusqu'à se confondre avec le bruit de la mesure sur la face plane ce qui rejoint les observations faites sur la Figure 3.26.

Nous avons mentionné précédemment que la différence d'intensité de signal obtenue entre les arrêtes et les facettes des NFs, pourrait aussi être expliqué par l'existence de différents effets liés à la mesure [311]. La Figure 3.28 présente schématiquement trois hypothèses, synthétisant ces effets.



La première hypothèse, concernerait plutôt les NFs tels que décrit Figure 3.26b, avec des facettes extrêmement marquées. La forme du NF peut ici s'apparenter à un échantillon dont la section a été biseautée à  $60^\circ$ , de ce fait, lorsque la pointe AFM scanne une facette biseautée, la distance parcourue par celle-ci selon l'axe Y est augmentée d'un facteur  $2/\sqrt{3}$  par rapport au scan d'une facette plane (parallèle au plan XY). On devrait donc avoir une meilleure résolution sur la facette biseautée et donc un signal plus intense.

La seconde hypothèse décrit une possible introduction de capacités parasites affectant le signal SCM. En effet, le levier soutenant la pointe AFM et la NF de ZnO font partis du même circuit électrique (levier relié à la masse et tension appliquée via le support de l'échantillon), donc il est possible que la combinaison des diélectriques de  $\text{SiO}_2$  en dessous du NF et de l'air au-dessus, induisent des effets capacitifs venant perturber la mesure. Cette hypothèse s'avère très peu probable puisque ces effets capacitifs sont minimes. Cependant, la faiblesse du rapport signal/bruit dû au caractère très conducteur du NF pourrait, dans ce cas de figure, avoir tout de même un impact.

Enfin, la troisième hypothèse se focalise sur la différence d'aire de contact de la pointe avec les bords et le centre du NF. Il a été mentionné en section 3.2.2.1, que l'aire de contact de la pointe avec l'échantillon joue un rôle essentiel sur la résolution de la mesure. Ici, le contact sera plus important sur les faces biseautées de l'échantillon et pourrait donc mener à une variation de  $C_{\text{MOS}}$  plus grande et par conséquent une un signal SCM plus important.

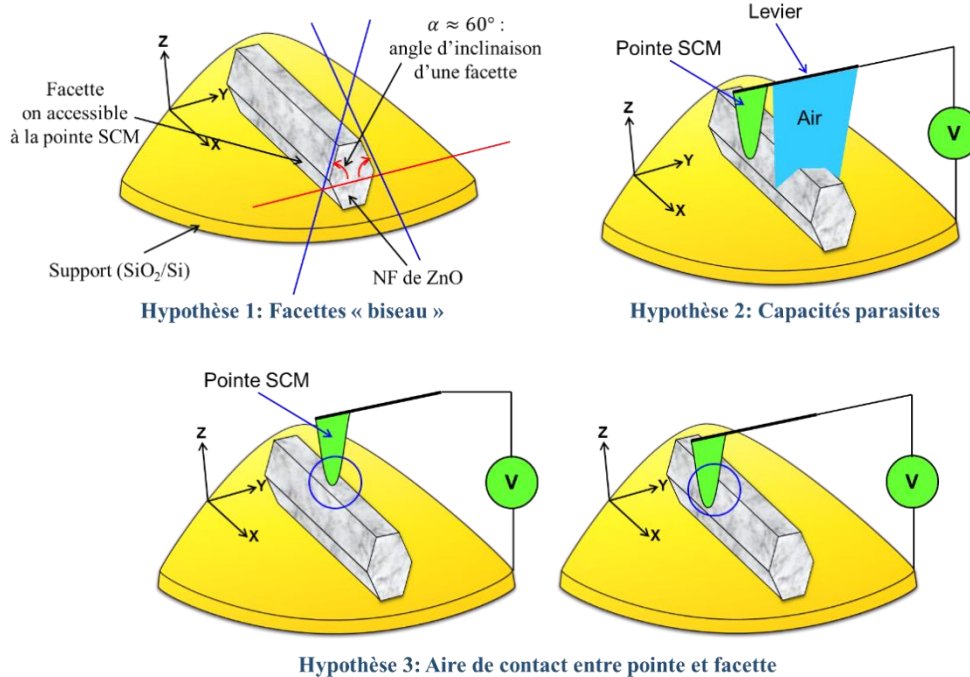


Figure 3.28 - Hypothèses avancées pour justifier du faible signal obtenu sur les mesures SCM

Une quatrième hypothèse, impliquant le volume du NF scanné, pourrait entrer en jeu. En effet, le NF étant plus large à sa base qu'à sa pointe, il est tout à fait possible d'avoir une variation de la poire d'interaction entre la pointe AFM et le NF, menant à une variation du signal mesuré. Nous avons très peu d'informations sur le volume de NF scanné lors de la mesure, mais la pointe du NF étant plus petite que sa base, cela pourrait expliquer que la diminution du signal observé sur la pointe du NF.

Ces hypothèses n'ont pas été vérifiées, mais au regard du faible rapport signal/bruit, il est important de les garder à l'esprit afin d'expliquer partiellement cette différence d'intensité de

signal entre les facettes inclinées et planes. Nous attendions en effet une potentielle variation de l'homogénéité du dopage sur la longueur du NF et non vis-à-vis des différentes facettes.

Bien que cette mesure SCM n'est pas été quantitativement exploitable, de par les faibles signaux observés, il s'avère que nos NFs de ZnO sont bien fortement dopés n. L'étape de traitement thermique a permis de mettre en valeur une amélioration du signal qui n'était pas accompagnée d'une diminution visible du dopage. Enfin, l'introduction de  $\text{NH}_4\text{OH}$  dans la synthèse des NFs semble participer à l'introduction de porteurs de charge de manière plus homogène sur la longueur du NF. Une augmentation significative du temps de recuit permettrait d'améliorer le signal obtenu sur les NFs, mais cela impliquerait que nous ne soyons plus dans des conditions de traitement des NFs potentiellement rentables lors d'une industrialisation.

### Conclusion

Ce chapitre nous a permis de récupérer de nombreuses informations concernant les défauts structuraux présents dans les NFs de ZnO issus de la croissance hydrothermale. Il s'est avéré très intéressant d'étudier et de comparer les deux systèmes de NFs de ZnO issus des nucléations homogène et hétérogène présentes lors de la croissance. Les analyses de PL ont permis de mettre en avant la contribution majoritaire des  $V_O$  de cœur et de surface au sein des NFs pristines et de l'efficacité de l'introduction du traitement thermique pour diminuer leur contribution ainsi que la concentration globale des défauts présents. Les analyses RPE des NFs de ZnO poudre ont permis de compléter l'étude en ciblant la majorité des défauts paramagnétiques dans le cœur des NFs. Il semblerait aussi que le traitement thermique soit en mesure de causer la migration des  $V_{O^+}$  vers la surface afin d'être recuits sous  $O_2$ . En effet, avec le recuit sous  $O_2$ , on assiste à un réarrangement des atomes de la structure cristalline en faveur de la diminution des  $V_O$  et avec cependant l'apparition de la faible contribution de nouveaux défauts tels que les  $O_i$ . Cependant, le résultat majeur et surprenant que nous retiendrons de cette étude réside dans la différence significative observée entre les deux modèles de NFs de ZnO. L'apparition en PL sur les poudres de NFs de ZnO, d'une émission dans le bleu augmentant avec la température et caractéristique de la présence de  $V_{Zn}$  n'était pas attendue et pourrait très bien participer au signal à  $g \approx 1,96$  en RPE souvent attribué à des donneurs superficiels ionisés. Cette émission, complètement absente des NFs de ZnO sur substrats Si/Ti/Au, semble provenir de la diffusion hors des poudres d'atomes d'H ionisés ou non, avec l'augmentation de la température. Les atomes d'H sont en effet capables d'agir comme dopants du ZnO en se liant avec des défauts structuraux pour empêcher certaines recombinaisons radiatives. Leur diffusion hors du substrat serait alors à l'origine de la libération de certains défauts tels que les  $V_{Zn}$ , pouvant alors à nouveau émettre dans le visible. L'absence d'émission dans le bleu, observée sur les NFs de ZnO sur Si/Ti/Au en dessous de  $600^\circ\text{C}$  et supportée par la littérature, nous indique que le substrat pourrait jouer le rôle d'ancre pour les atomes d'H au sein des NFs, bloquant leur diffusion hors du substrat, ici jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ . Il s'avère donc intéressant de souligner le possible rôle du substrat dans le dopage naturel des NFs de ZnO, ainsi que la répartition non uniforme des centres émetteurs paramagnétiques se logeant plutôt au cœur du NF. Cette répartition des défauts pouvant être assimilée à une structure core-shell au sein du NF, pourrait notamment orienter les prochaines études d'optimisation des défauts structuraux vers le choix d'un dopage in situ des NFs de ZnO plutôt que d'un dopage par compensation grâce à un matériau extérieur.

La deuxième étude sur le dopage des NFs de ZnO, à travers les mesures de FETs à la station sous pointe et de NFs par AFM en SCM, s'est avérée plus difficile à mettre en place. La série de mesures sur les FET n'a pas permis d'obtenir des résultats exploitables. Les NFs analysés par

AFM se sont révélés fortement dopés n, donc très conducteurs, ce qui n'a pas permis d'obtenir des signaux SCM assez intenses pour extraire une quantité de dopants. Par ailleurs, le signal SCM data s'est révélé plus intense sur les facettes inclinées du NF par rapport aux facettes plans ce qui a été partiellement justifié par des artefacts de mesure. Cependant, l'étape de traitement thermique a aidé à l'obtention d'un signal plus puissant et marqué sur l'ensemble des NFs de ZnO, permettant de voir une homogénéisation du dopage entre les facettes planes et inclinées. Cela a permis de mettre en avant que la présence de  $\text{NH}_4\text{OH}$  influence l'homogénéité de la répartition longitudinale des porteurs de charge au sein d'un NF.

Ce chapitre, ainsi que le précédent, ont tenté ensemble de retracer la croissance des NFs en suivant l'évolution des défauts et du dopage que cela induit. Les efforts déployés pour comprendre les mécanismes propres aux NFs et apprendre la maîtrise d'un maximum de paramètres, ont pour but principal de faciliter l'intégration de leur morphologie et de leurs propriétés dans des NGs fonctionnels. Cette dernière étape, permettant de confronter nos conclusions avec la réalité qui lie les propriétés électriques des NFs de ZnO aux performances des applications de récupération d'énergie qui découlent de ces travaux, sera abordée au prochain chapitre.

## Chapitre 4.

# Design de Nanogénérateurs Piézoélectriques

A travers ce chapitre, l'optimisation des matériaux et des NFs de ZnO réalisés précédemment a été intégrée à la fabrication de NGs piézoélectriques afin d'en évaluer les performances électriques vis-à-vis de la récupération d'énergie. De plus, un travail d'amélioration et d'optimisation de la structure des dispositifs y est détaillé et mis à l'épreuve.

Il s'agit donc, dans un premier temps, de vérifier que les conclusions tirées de l'optimisation des NFs de ZnO dans le chapitre 2, mènent également à l'optimisation des performances électriques des NGs.

Un second axe de travail met l'accent sur l'optimisation de la structure du NG avec notamment des essais de remplacement de l'électrode inférieure d'Au et de la sous-couche de croissance de ZnO par une seule et même couche d'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO) assumant les deux rôles et permettant une réduction des étapes et des coûts de fabrication.

Le troisième axe de recherche se focalise sur l'adaptabilité des procédés de fabrication des NGs sur support flexible. En effet, toutes les études menées en amont, sur support rigide, ont été pensées à basse température et avec des conditions de synthèse des NFs pouvant s'adapter aux contraintes associées à des substrats flexibles.

Enfin, les derniers travaux exposés visent à confronter et suivre la réponse des NGs lorsqu'ils sont connectés à des charges externes, ainsi qu'à mesurer leurs performances face à des demandes en énergie concrètes et chiffrées.

## Introduction

Du fait de l'augmentation rapide des enjeux énergétiques et de l'utilisation intensive et à grande échelle des ressources en énergie, l'intérêt général grandit pour le développement de systèmes de conversion et de stockage d'énergie. En particulier, le développement de dispositifs, tels que les nanogénérateurs (NGs), a suscité un engouement afin de répondre à la forte demande, accompagnant la montée de l'Internet des Objets [312], [313].

Face aux sources de vibration disponibles, telles que les mouvements humains, les variations de vent, l'écoulement de l'eau, le déplacement des véhicules, etc., générées dans notre quotidien, en récupérer une partie de l'énergie « gratuite » est une idée séduisante [314]–[317]. Par ailleurs, cette énergie mécanique est parfois plus accessible que d'autres sources d'énergies renouvelables comme les énergies thermique et solaire [318]–[320]. Parmi les différents types de NGs qui ont pu être décrits dans la littérature et précédemment dans le Chapitre 1, les NGs piézoélectriques ont attiré l'attention des chercheurs de par leur principe de fonctionnement [81] indépendant des conditions environnementales extérieures telles que la température et l'humidité [318]. Par ailleurs, lorsque la charge électrique fournie par le NG piézoélectrique est intermittente, ce dernier peut être associé à de petits systèmes de stockage de l'énergie comme des supercondensateurs ou des micro-batteries [321].

Jusqu'à présent, les NFs de ZnO ont été reconnus comme des nanostructures candidates ayant beaucoup de potentiel d'intégration dans les NGs grâce à leur structure unidimensionnelle favorisant une grande sensibilité à la fois aux faibles forces et sollicitations mécaniques, ainsi qu'aux larges déformations. Ils sont aussi capables de supporter une flexibilité mécanique et de permettre une transparence optique. L'optimisation de la densité et de l'alignement des NFs sur les sous-couches de croissance, présentée dans les chapitres précédents, s'avère aussi susceptible d'améliorer les performances des NGs qui en seront issus [78]. Bien que l'effet des sous-couches

de croissance sur les propriétés des NFs de ZnO résultants ait été adressé précédemment au sein du Chapitre 2, l'influence de la nature des différentes sous-couches sur les performances des NGs intégrant ces NFs de ZnO n'a pas encore été analysée. Une telle étude présenterait l'intérêt de fournir de précieux renseignements sur le fonctionnement et la réponse des NGs.

Ce chapitre se focalise donc sur l'intégration de ces optimisations morphologiques et structurales des NFs au sein des NGs afin d'évaluer leur impact sur les performances finales des NGs. Par ailleurs, des pistes d'optimisation sur la structure des NGs sont étudiées en comparant différentes couches d'ensemencement (Au, ZnO, AZO, ITO) pouvant assumer le double rôle électrode/couche de croissance. A travers le développement et l'étude des réponses en tension et en puissance de NGs rigides et flexibles, notre but est de mieux comprendre le rôle des composantes de ces dispositifs pour ensuite les adapter aux besoins en énergie demandés de la part de dispositifs externes. En effet, nos NGs visent la récupération de sources de faibles amplitude et fréquence mécaniques pouvant exister sous la forme de forces, de mouvements humains ou d'écoulement de fluides ayant un intérêt dans des domaines d'application tels que le médical (pacemaker), les maisons autonomes (casiers intelligents) ou bien encore la surveillance en hygiène et sécurité environnementale (eau ou air).

## 4.1 Des nanogénérateurs rigides aux nanogénérateurs flexibles

Cette partie présente toutes les étapes de fabrication des différents modèles de NGs ainsi que les techniques de caractérisation électriques développées au sein du GREMAN. Les NGs rigides représentent un premier pas vers la récupération de l'énergie mécanique. L'utilisation d'un substrat rigide de silicium permet de réaliser des études sur les matériaux en s'affranchissant des contraintes liées à un substrat flexible ne pouvant, par exemple, pas toujours supporter les hautes températures ou traitements chimiques particuliers. La rigidité de ces NGs limite cependant les types de sollicitations pouvant être mis en place. En effet, seule la compression est permise dans ce cas de figure alors qu'un NG flexible ou étirable permettrait des sollicitations additionnelles en flexion ou torsion.

### 4.1.1 Fabrication des nanogénérateurs rigides

Le procédé de fabrication des NGs sur substrat rigide de silicium est présenté Figure 4.1 et est décrit dans les sections suivantes.

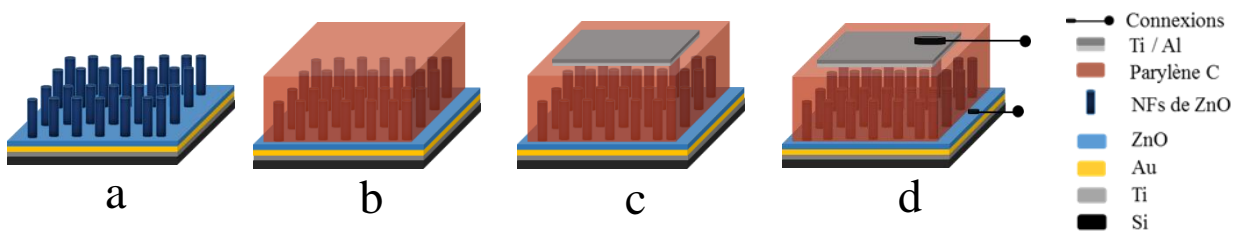


Figure 4.1 - Schéma de fabrication d'un NG rigide à partir d'un substrat silicium. a) Synthèse hydrothermale des NFs de ZnO, b) Dépôt de parylène C, c) Dépôt de l'électrode supérieure, d) Ajout des connexions externes

#### 4.1.1.1 Matrice polymérique

Une fois la synthèse hydrothermale effectuée sur le substrat de silicium recouvert de l'électrode inférieure, possédant ou non une couche d'ensemencement (Figure 4.1a), une matrice polymère (Figure 4.1b) est déposée sur les NFs de ZnO. Pour la fabrication des NGs, les études menées par le passé au sein de l'équipe [186] ont porté le choix de la matrice polymère sur le parylène-C. Celui-ci présente plusieurs avantages : un module d'Young très bas (2,5 GPa) lui garantissant une bonne souplesse ainsi qu'une forte infiltration entre les NFs, permettant de les isoler d'effets indésirables dus aux NFs voisins (décharge électrique dans ceux-ci donc interne

au NG). Il est, par ailleurs, facile de contrôler l'épaisseur de parylène-C déposé, ce qui est un facteur clé pour avoir un couplage capacitif efficace. En effet, l'épaisseur de polymère recouvrant les NFs se doit d'être la plus faible possible pour assurer un bon transfert d'énergie mécanique, sans nuire à son rôle d'isolant électrique.

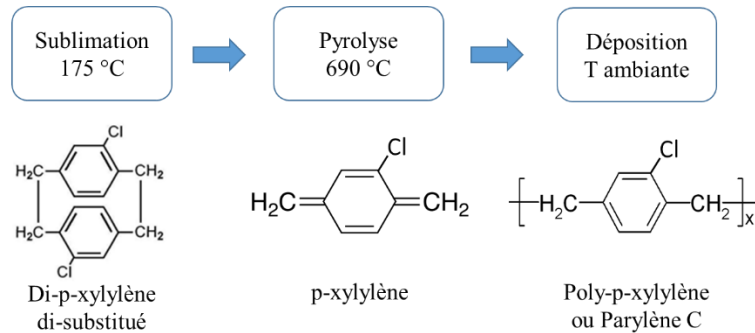


Figure 4.2 – Etapes du procédé de Gorham impliquant le précurseur de di-p-xylylène di-substitué par deux molécules de chlore, pour le dépôt du parylène C

Le parylène de type C a été déposé par VDP (Vacuum Deposition and Polymerization Process, Specialty Coating Systems - KISCO) selon le procédé de Gorham [322]. Ce procédé, décrit Figure 4.2, consiste en l'utilisation d'un dimère : le [2,2] paracyclophane (ou di-p-xylylène) di-substitué par deux molécule de chlore (Cl) comme précurseur de polymérisation. Ce dimère, sous forme de granules solides, est sublimé sous vide à 175°C avant de subir un craquage de ses liaisons C-C aliphatiques par pyrolyse à 690°C pour former un gaz monomérique de molécules réactives de p-xylylène. En entrant dans la chambre de dépôt, à température (T) proche de l'ambient, les molécules se lient et s'adsorbent à la surface de l'échantillon pour former un polymère thermoplastique prenant l'aspect d'un film transparent uniformément réparti à la surface des NFs: le parylène C. Le procédé s'effectuant en phase gazeuse, la diffusion du polymère entre les NFs est optimale. Pour 0,8 g de précurseur introduit en entrée, un film de quelques centaines de nanomètres vient recouvrir la surface des NFs. La Figure 4.3a-b, propose une vue en coupe d'un NG possédant des NFs de ZnO encapsulés dans une matrice de parylène C et dont l'électrode supérieure est déposée.

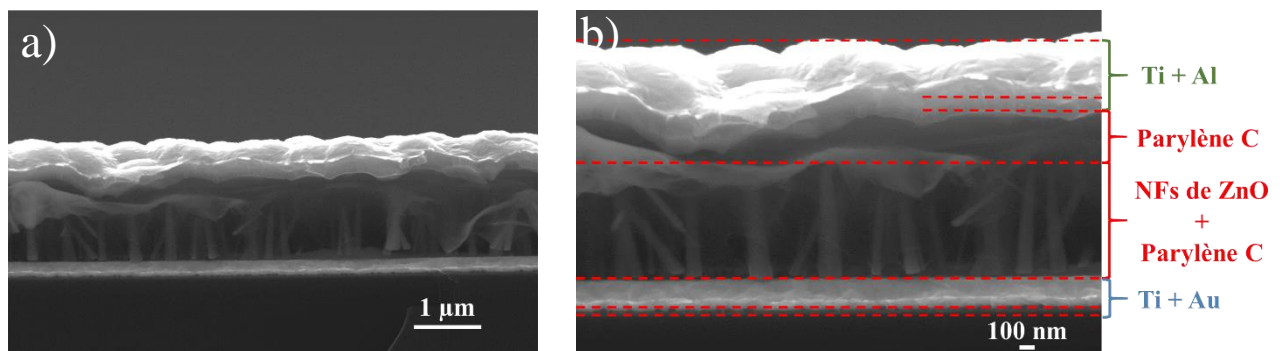


Figure 4.3 - Image MEB d'une vue en coupe du dépôt de parylène sur les NFs à magnification a) x 15 000, b) x 30 000

#### 4.1.1.2 Electrode supérieure

Une fois la matrice de parylène-C déposée, les échantillons sont masqués afin de délimiter la zone de dépôt de l'électrode supérieure à environ 1,2 cm<sup>2</sup>. La surface sollicitée lors des tests mécaniques sera de 1 cm<sup>2</sup>. Avant de déposer l'électrode supérieure, un traitement sous plasma O<sub>2</sub>, pendant 5 secondes, est fait à la surface du parylène afin d'améliorer l'adhésion de l'électrode [323], [324]. L'électrode supérieure est constituée d'une première couche métallique de 100 nm

de Ti servant d'adhésif et améliorant l'interface entre le parylène et la seconde couche métallique de 400 nm d'aluminium (Al) (Figure 4.1c). Les deux films métalliques formant l'électrode sont déposés par évaporation aux vitesses respectives de dépôt de 0,4 nm/s et 1 nm/s (MEB 550S, Plassys).

### 4.1.1.3 Raccordement externe

De la colle époxy bi-composant (FT Polymer SAS) est utilisée en proportion 10:1 afin de connecter les fils électriques aux électrodes inférieure et supérieure du NG pour le raccorder à des circuits ou charges externes (Figure 4.1d). Après collage, elle est mise à sécher pendant 24h à l'air libre puis 1h en étuve à 90°C afin d'enlever les traces d'humidité avant l'encapsulation finale du NG.

### 4.1.1.4 Encapsulation par PDMS

L'encapsulation de l'ensemble du NG dans une matrice polymère de polydiméthylsiloxane (PDMS) permet d'améliorer la durabilité du système et de le rendre imperméable à tout facteur extérieur. Le PDMS (Sylgard 184, Samaro) est donc préparé par le mélange polymérique de sa base avec un agent de réticulation (10:1), pour être ensuite dégazé sous vide pendant 30 min avant utilisation. Le dépôt se fait par spin-coating de 400 mg de PDMS à la surface du NG à 500 rpm pendant 15 s avant d'être recuit sur plaque chauffante à 100°C pendant 45 min puis mis au four à 90°C pour la nuit pour obtenir un NG rigide fonctionnel et prêt à être testé (Figure 4.4).

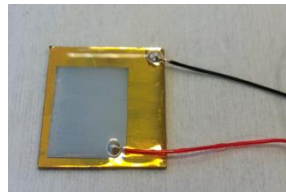


Figure 4.4 - NG rigide encapsulé dans le PDMS

## 4.1.2 Les nanogénérateurs flexibles

L'introduction de NGs flexibles est d'un grand intérêt à la fois pour le principe même de récupération de l'énergie mécanique, mais aussi pour le développement d'applications industrielles. En effet, la propriété de flexibilité dans les NGs ouvre la possibilité de récupérer l'énergie mécanique sous des formes plus variées telles que les vibrations, la torsion, l'étirement, la compression ou la flexion, lorsque les NGs rigides sont plus simplement limités à la compression et aux vibrations importantes. En augmentant les degrés de liberté des NGs, cela permet d'exploiter davantage de modes de déformation des NFs, et donc d'augmenter la sensibilité des NFs de ZnO aux faibles déformations, quelles que soient leur orientation spatiale. De plus, cela enrichit les types de surfaces sur lesquelles les NGs peuvent être rattachés sans qu'ils soient uniquement réduits à des surfaces planes. On retrouve par exemple des perspectives d'applications dans les domaines du textile intelligent [325]–[327] ou de la médecine avec le l'utilisation des pacemakers [328], [329]. La société Cairdac, partenaire du projet EnSO a notamment déposé en 2019, trois demandes de Brevets portant sur des technologies d'implants cardiaques autonomes en énergie [330]–[332].

L'introduction d'un substrat flexible apporte cependant certaines contraintes nécessitant l'ajustement des étapes des procédés de synthèse des NFs et de fabrication des NGs. En effet, il s'agit par exemple d'adapter les propriétés des matériaux constitutifs des NGs afin qu'ils puissent suivre le profil de déformation du dispositif sans être endommagés. Par ailleurs, de nombreux

substrats flexibles sont des polymères (PET, PDMS...), il est donc important de limiter les températures des étapes des procédés ou les puissances de dépôt des différentes couches de matériaux afin de ne pas les dégrader.

#### 4.1.2.1 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication d'un NG flexible (Figure 4.5) est très similaire à celui d'un NG rigide, la seule différence réside dans la préparation du substrat flexible.

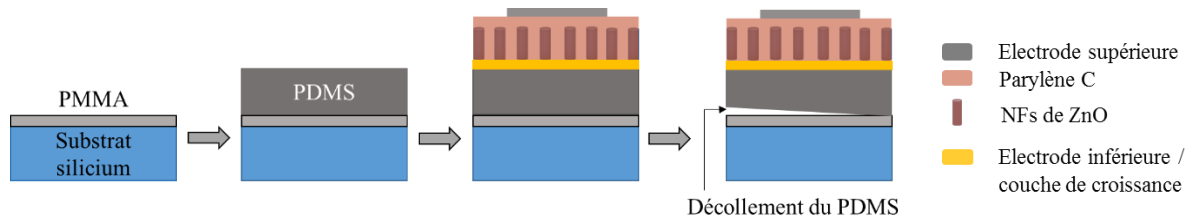


Figure 4.5 – Etapes de fabrication d'un NG flexible

En effet, le PDMS, qui sert de base à la fabrication de cette seconde génération de NGs, est préparé à partir du mélange bi-composants dans les conditions présentées section 4.1.1.4 et directement versé sur un support de silicium préalablement recouvert d'une fine couche de poly(méthacrylate de méthyl) (PMMA). Le PMMA est déposé par spin-coating (4000 rpm, 30 s) et recuit à 170°C pendant 5 min afin de permettre un décollage plus facile du PDMS en fin de procédure. Le PDMS est ensuite déposé par spin-coating pendant 15 s à 500 rpm et réticulé sur plaque chauffante à 100°C pendant 45 min. Un traitement sous plasma O<sub>2</sub> est réalisé pendant 10 sec (600 mL/min, 900 W) afin d'améliorer l'accroche à la surface de PDMS. Le dépôt de l'électrode Ti/Au (100 nm/200 nm) présenté précédemment se fait à plus basse puissance de 100 W afin de ne pas créer d'échauffement du substrat dont il pourrait résulter des déformations qui influenceraient le profil de dépôt de la surface métallique. Ensuite, toutes les étapes de synthèse hydrothermale ainsi que de fabrication du NG sont identiques à celles présentées pour l'obtention de NGs rigides (section 4.1.1). L'étape finale consiste à détacher manuellement la base de PDMS du NG du support Si/PMMA pour libérer ses propriétés flexibles et étirables.

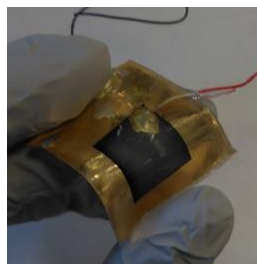


Figure 4.6 – NG sur substrat flexible de PDMS

#### 4.1.2.2 Choix du PDMS

En début de projet, le choix du substrat flexible s'est porté sur le polyéthylène téréphtalate (PET) pour fabriquer des NGs fonctionnels. Les premiers résultats présentaient la réponse électrique de ces NGs flexibles sous une sollicitation mécanique à la fréquence de 20 Hz et pour une valeur de charge résistive de 1 MΩ. Ces premières mesures ont permis de mettre en avant une densité de puissance atteinte de 288 nW.cm<sup>-3</sup> [173].

Cependant, la reproduction de l'étape de synthèse hydrothermale des NFs de ZnO sur le substrat de PET s'est avérée compliquée et peu fiable. En effet, comme le montre l'image MEB



Figure 4.7a, il a été observé à plusieurs reprises l'apparition d'un voile de matière à la surface du PET lors de la croissance des NFs. Ce voile a tendance à recouvrir de grandes surfaces de l'échantillon allant même jusqu'à empêcher par endroit le développement des NFs. Nous avons émis l'hypothèse que cela provenait de la réactivité ou de la dégradation du PET dans le milieu de croissance hydrothermale et, devant la difficulté de caractérisation de ce voile, il a été décidé de travailler sur un substrat flexible différent.

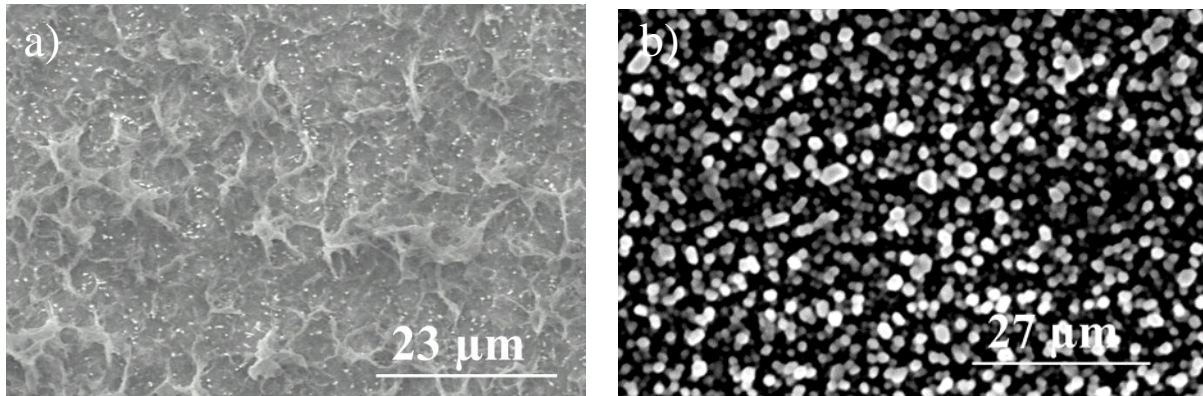


Figure 4.7 – Vue MEB de la croissance hydrothermale de NFs de ZnO sur a) PET et b) PDMS

L'intérêt du PDMS réside dans le fait qu'il soit relativement inerte [333], [334] et donc stable dans des conditions de croissance raisonnables en terme de pH et de température. La vue MEB de la surface d'un échantillon Figure 4.7b atteste en effet de l'absence de voile de matière sur les NFs synthétisés sur PDMS à l'aide d'une sous-couche Ti/Au/ZnO. Le PDMS est un polymère hydrophobe qui ne laisse donc pas l'eau s'infiltrer dans sa structure au risque de le faire gonfler [335]. En ajoutant à cela sa facilité de production, le PDMS s'est révélé être un bon candidat pour le développement de nos NGs flexibles [336].

#### 4.1.2.3 Potentiel de contribution du PDMS aux performances piézoélectriques

Les tests effectués en compression sur les dispositifs qui seront présentés dans les sections suivantes montrent une nette amélioration des performances lors du passage aux NGs flexibles. Outre l'augmentation du potentiel piézoélectrique au sein des NFs dû à la possibilité de récupération de l'énergie mécanique à la fois en compression et en flexion/torsion du support PDMS, il semble probable qu'une contribution piézoélectrique extérieure vienne s'additionner à celle des NFs. En effet, le PDMS est un polymère et un matériau piézo-électret. C'est-à-dire qu'il présente des propriétés « analogues » à un matériau piézoélectrique conventionnel [337]. Un piézo-électret est en effet, un matériau diélectrique capable de stocker des charges électriques surfaciques ou directement implantées en son sein, via notamment la présence de cavités (bulles d'air) qui rendent alors le matériau microstructuré. Récemment, Kachroudi et al. ont réussi à obtenir des piézo-électrets de PDMS avec un coefficient piézoélectrique longitudinal de 350 pC/N [338], ce qui s'avère être dix fois supérieur aux valeurs observées classiquement pour un matériau piézoélectrique tel que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [339]. La création de ces charges sur le PDMS peut se faire par application d'un champ électrique au contact direct des électrodes [338] ou bien par application d'une contrainte mécanique qui va créer des charges induites au niveau des électrodes qui vont ensuite être transférées à la surface du PDMS [340]–[342]. Avec notre banc de caractérisation dédié à l'évaluation des performances des NGs, la surface du NG est sollicitée mécaniquement, à une fréquence de quelques Hz, ce qui pourrait entraîner une contribution piézoélectrique du PDMS aux performances finales mesurées sur le NG flexible. Cette contribution n'a pas été quantifiée dans les études associées aux NGs flexibles.

Cependant, il a été démontré dans la littérature que la réponse piézoélectrique du PDMS dépend de sa compressibilité. Donc, plus le PDMS est comprimé au cours de la mesure (ou bien plus la fréquence de sollicitation est grande et ne lui permet pas de se relaxer), plus la quantité de charges générées est importante [343].

## 4.2 Caractérisation des matériaux

L'insertion de matériaux, tels que l'AZO et l'ITO (qui n'ont pas été présentés dans les chapitres précédents), pour la fabrication des différents types de NGs, a donné lieu à de nouvelles mesures structurales, morphologiques et électriques dont les techniques sont rappelées ou détaillées dans cette section.

### 4.2.1 Techniques classiques

Les caractérisations structurales de couches d'ensemencement ainsi que des NFs de ZnO ont été effectuées par DRX et AFM, dont les principes ont été développés au Chapitre 2 section 2.2. Les analyses morphologiques par MEB et l'extraction des données de densité et de taille des NFs suivent les calculs établis avec Image J au Chapitre 2 section 2.2.3. Enfin, la résistivité des couches servant d'électrode inférieure au sein du NG a été mesurée par effet Hall et est exposée dans la section suivante.

### 4.2.2 Principe de mesure de résistivité par Effet Hall

En pratique, un substrat carré et plan, à la surface duquel a été déposé le film mince de matériau à analyser, est placé sur le support quatre pointes présenté Figure 4.8 pour ensuite être positionné à la verticale dans l'équipement de mesure.

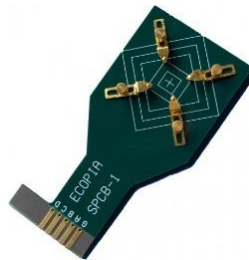


Figure 4.8 Support quatre pointes permettant d'accueillir l'échantillon dans l'équipement de mesure par effet Hall

L'échantillon va ainsi être placé entre deux bobines permettant l'application d'un champ magnétique  $\vec{B}$  constant, perpendiculairement à la surface ainsi qu'à la direction du courant  $I$  parcourant l'échantillon. Ce champ magnétique  $\vec{B}$  va induire une force de Lorentz  $\vec{F}_L$  sur les porteurs de charge qui vont venir s'accumuler sur les bords de l'échantillon:

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (4.1)$$

avec  $q$  la charge élémentaire et  $v$  la vitesse des porteurs de charge. Cette accumulation de charges va induire la formation d'un champ électrostatique  $E_H$  dont l'effet sur la trajectoire des porteurs de charge va compenser la force de Lorentz dans le même plan:

$$F_L = q \cdot E_H \quad (4.2)$$

Ainsi, on obtient l'Equation 4.3 définissant le champ  $E_H$  en fonction du champ  $B$ :

$$\vec{E}_H = \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (4.3)$$

Si l'on définit le courant  $I$ , passant à travers l'échantillon analysé, selon l'Equation 4.4 :

$$I = q \cdot L \cdot e \cdot N_{dop} \cdot v \quad (4.4)$$

avec  $L$  la longueur de l'échantillon,  $e$  son épaisseur et  $N_{dop}$  la densité volumique de porteurs de charge. Le champ électrostatique  $E_H$  pouvant aussi être défini en fonction de la tension de Hall  $U_H$  (Equation 4.5), il nous est alors possible d'isoler une formule associée à cette tension de Hall et d'en déterminer sa valeur selon l'Equation 4.6:

$$\|E_H\| = \frac{I \cdot B}{q \cdot L \cdot e \cdot N_{dop}} = \frac{U_H}{L} \quad (4.5)$$

$$U_H = \frac{I \cdot B}{q \cdot e \cdot N_{dop}} = R_H \frac{I \cdot B}{e} \quad (4.6)$$

avec  $R_H = 1/(q \cdot N_{dop})$  la constante de Hall.

La détermination de cette tension Hall permet la déduction d'autres paramètres caractéristiques du matériau étudié tels que la résistivité, la conductivité, la mobilité des porteurs de charge ainsi que leur concentration [344], [345].

Dans le cadre des études réalisées dans ce chapitre, la mesure de la résistivité des films conducteurs et semi-conducteurs de Ti/Au, ZnO, AZO et ITO a été effectuée par Taoufik Slimani Tlemcani, grâce à des mesures d'effet Hall quatre pointes classiques réalisées sur un équipement semi-automatique Microworld HMS 5000. La valeur de champ magnétique a été fixée à 0,5 Tesla et les mesures ont été effectuées à température ambiante. L'épaisseur du film conducteur ou semi-conducteur étudié pour chaque échantillon a aussi été suivi et inséré précisément dans les mesures.

### 4.3 Caractérisation des performances des NGs

L'évaluation des performances liées à la récupération et à la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique par les NGs a nécessité la mise en place d'un protocole de test spécifique, détaillé dans cette partie.

#### 4.3.1 Mesure d'impédance

Tout d'abord, l'impédance interne  $Z$  des NGs est mesurée en fonction de la fréquence, sur une gamme de fréquence correspondant aux sources mécaniques potentiellement ciblées. La connaissance de l'impédance interne est importante car, lors des tests électromécaniques décrits au paragraphe suivant, le NG sera connecté à une résistance de charge. En régime harmonique (si le signal d'entrée – la force appliquée – est purement sinusoïdal), la puissance délivrée à cette charge passe par un maximum qui devrait correspondre au module de l'impédance interne du NG. Connaître celle-ci permet donc d'estimer la valeur optimale de la charge pour laquelle le NG est supposé générer la puissance maximale. Ce test permet aussi de déceler les éventuels courts-circuits et d'écarter les NGs des tests de puissance.

La mesure de l'impédance interne des NGs est effectuée sur une gamme de fréquence de 1 à 100 Hz et est mesurée grâce au montage décrit Figure 4.9. Une tension de 200 mV<sub>pp</sub> (crête à crête) est appliquée au NG afin de ne pas l'endommager, puis est affichée sur le canal CH1 de l'oscilloscope (Agilent DSO5054A). Le courant en sortie est mesuré par un multimètre Keithley 6517A qui fait la conversion en tension pour sa mesure sur le canal CH2.

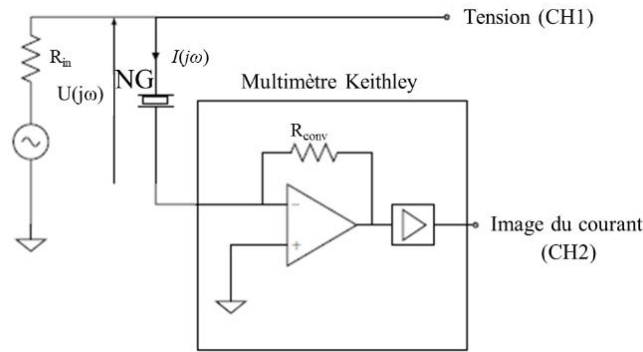


Figure 4.9 – Schéma de mesures d'impédance d'un NG

Le module de  $Z$  est calculé en faisant le rapport entre les amplitudes de tension  $U_{\max}$  et de courant  $I_{\max}$  selon :

$$Z(\omega) = \frac{U_{\max}(\omega)}{I_{\max}(\omega)} \quad (4.7)$$

et son argument est obtenu à partir du déphasage  $\theta$  mesuré entre  $U(t)$  et  $I(t)$  selon :

$$\arg(Z) = \frac{2\pi}{T} \cdot \theta \quad (4.8)$$

où  $T$  est la période du signal. Dans le cas d'un NG, le déphasage doit être proche de  $-90^\circ$  en raison du couplage capacitif intrinsèque au NG et donc son comportement supposé purement capacitif. Si les signaux sont en phase, il s'agit alors d'une impédance résistive traduisant l'état de court-circuit du NG.

### 4.3.2 Test de force - Mesure de puissance

Afin d'évaluer la capacité des NGs à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique, un banc de test a été mis en place au sein du projet pour reproduire des sollicitations s'approchant d'une source mécanique qui pourrait être appliquée aux NGs. Par ailleurs, ce banc automatisé permet de tester les NGs dans des conditions d'excitation reproductibles, d'amplitude et de fréquence contrôlées.

#### 4.3.2.1 Présentation du banc de test

Le banc de test développé au sein de l'équipe [185] permet d'évaluer les performances des NGs en mesurant la tension à la sortie du NG lors d'une sollicitation mécanique. Le but de cette mesure, aidée de la mesure d'impédance précédemment présentée, est de rechercher le maximum de puissance  $P_{\max}$  fourni par le NG, en faisant varier l'impédance de la charge  $Z_L$  qui lui est raccordée (Figure 4.10). Il s'agit donc de déterminer pour quelle valeur de charge résistive la condition d'adaptation d'impédance est obtenue.

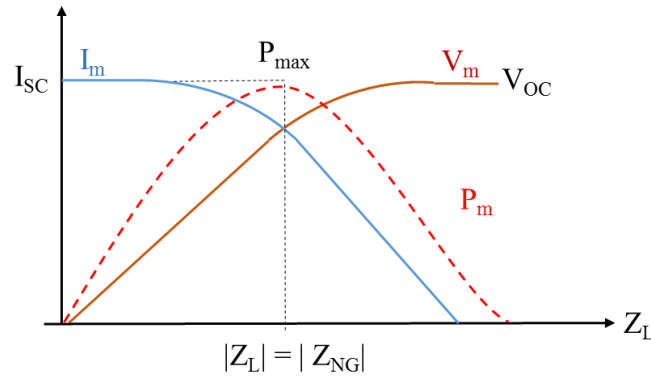


Figure 4.10 – Allures des courbes de tension, courant et puissance théoriques en fonction de la charge résistive connectée au NG

La structure du banc de test, mis au point spécifiquement par notre équipe, est présentée Figure 4.11a. Le NG est tout d’abord fixé à l’aide d’un adhésif carboné, sur un support en aluminium massif, choisi afin d’isoler le système des vibrations parasites pendant la mesure. Un bras mécanique se terminant par un embout de gomme semi-rigide vient ensuite se régler à l’aide d’une vis au-dessus de l’électrode supérieure du NG. C’est via cette gomme que sera transmise la sollicitation mécanique au NG.

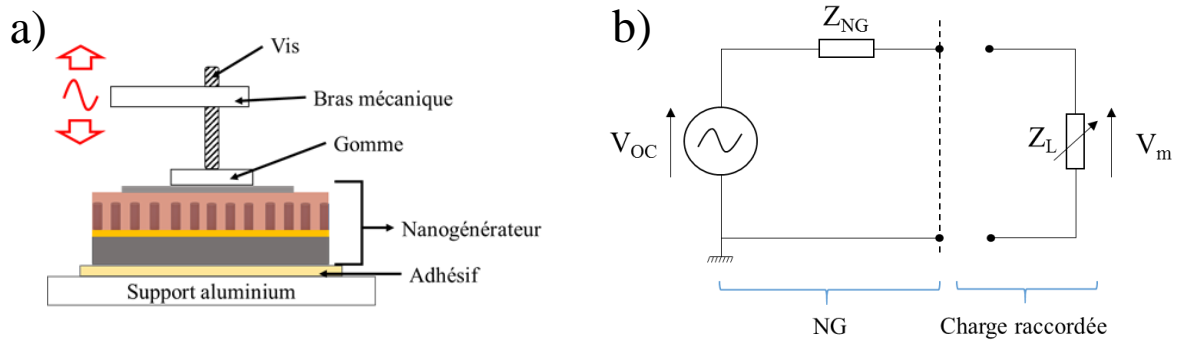


Figure 4.11 – a) Schéma structurel du banc de test, b) Circuit équivalent du NG raccordé à une charge

Les bornes du NG sont reliées à une charge variable  $Z_L$ , qui va permettre d’effectuer un balayage des valeurs de résistance de 100 à 128 000 kOhms et à un circuit de mesure appelé double suiveur. La sortie de ce circuit suiveur est connectée à un oscilloscope, pour afficher la tension générée par le NG lors de son excitation mécanique (Figure 4.11b). La tension mesurée aux bornes du NG est donc définie par [346]–[348]:

$$V_m = \frac{Z_L}{(Z_L + Z_{NG})} V_{OC} \quad (4.9)$$

où  $Z_{NG}$  est l’impédance interne du NG et  $Z_L$  rend compte de la charge résistive variable  $R_V$  et l’impédance d’entrée  $R_{DS} = 2 \text{ G}\Omega$  du circuit de mesure [349] selon l’expression :

$$Z_L = \frac{R_V R_{DS}}{R_V + R_{DS}} \quad (4.10)$$

Pour limiter l’effet de  $R_{DS}$ , il faut faire en sorte que le circuit de mesure présente une impédance d’entrée très grande (idéalement plusieurs  $\text{G}\Omega$ ) en comparaison de celle du NG. En l’absence du circuit double suiveur, si la mesure était directement effectuée via l’oscilloscope, son impédance d’entrée étant relativement faible (1  $\text{M}\Omega$ ), elle modifierait largement la gamme

de variation de la charge  $Z_L$  (il suffit de prendre  $R_{DS}=1\text{ M}\Omega$ ) et on ne pourrait pas atteindre les valeurs de charge élevées, même en réglant  $R_V$  à sa valeur maximale. On ne pourrait donc pas atteindre la valeur de résistance optimale. La mesure de tension en circuit ouvert ne serait également pas possible.

Il est à noter que, même avec une valeur de  $R_{DS}$  de  $2\text{ G}\Omega$ , la condition de circuit ouvert n'est jamais rigoureusement atteinte. La tension « en circuit ouvert » mesurée est légèrement inférieure à la tension en circuit ouvert  $V_{OC}$  réelle (Figure 4.12a). Le schéma complet du circuit double suiveur est présenté Figure 4.12b et son étude complète est détaillée dans [349].

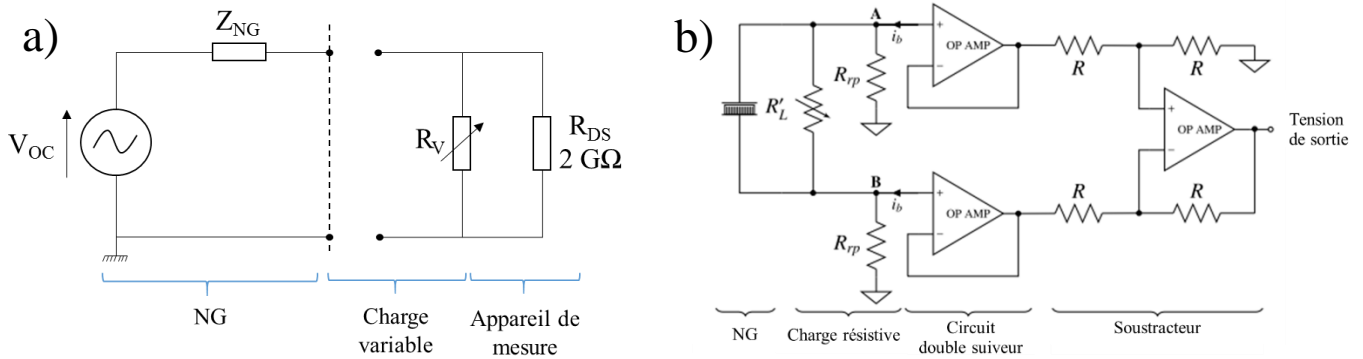


Figure 4.12- a) Circuit équivalent du NG raccorder à une charge variable avec prise en compte du circuit double suiveur et b) schéma complet du double suiveur

La Figure 4.13 présente le banc de test complet. En ce qui concerne la sollicitation mécanique des NGs, le bras est attaché à un pot vibrant (LDS V406) relié à un amplificateur (LDS PA 100E) lui-même connecté à un générateur basse fréquence (GBF Agilent 33 250) qui génère un signal d'excitation sinusoïdal. Ceci permet de contrôler l'amplitude et la fréquence du mouvement [350]. Cependant, le banc n'est, pour l'instant, pas encore équipé d'un capteur laser ni d'un capteur de force, qui nous permettraient d'avoir une image du déplacement et de la force réelle transmise par le bras au NG. L'amplitude de force appliquée au NG, pour une tension maximale de commande donnée (imposée par le GBF), a été calibrée en statique. Néanmoins, nous ne pouvons pas affirmer que l'amplitude de la force de consigne en dynamique soit bien la même que celle vue par le NG.

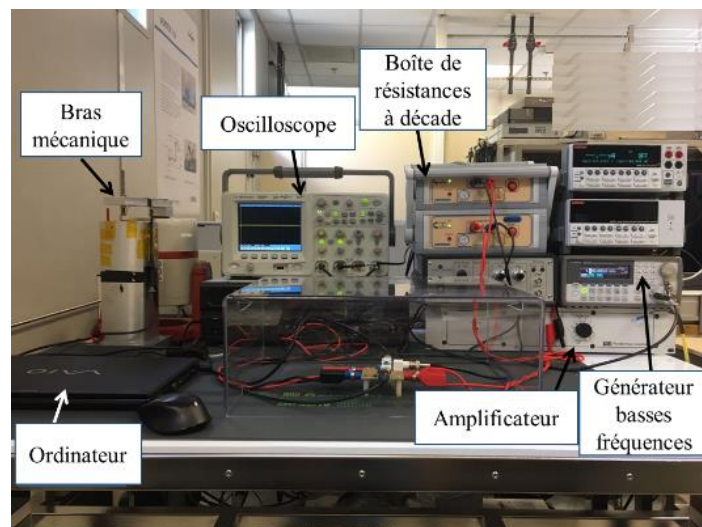


Figure 4.13 – Photo du banc de test

Enfin, nous visons la récupération de micro-sources d'énergie qui sont généralement basse fréquence, nous choisissons de travailler à 5 Hz pour des gammes de forces appliquées à la surface du NG variant de 3 à 6 N. Ces faibles niveaux de force restent proches des conditions d'applications potentielles et préservent l'intégrité de nos dispositifs.

#### 4.3.2.2 Mesure en mode contact

La manière dont la gomme, attachée au bras mécanique, vient solliciter la surface du NG, peut influencer sur la réponse électrique du NG. En effet, cela modifie la manière dont est transmise l'énergie du bras mécanique au système. Dans le cas de mesures en mode contact, la gomme est initialement plaquée à la surface de l'électrode supérieure et le NG est alors soumis à une précontrainte autour de laquelle le bras mécanique vient osciller. Lorsque le bras mécanique est mis en mouvement pour appliquer une force au NG, la gomme reste en contact permanent avec la surface du NG et la précontrainte aide à transférer la sollicitation appliquée par le bras mécanique directement aux NFs de ZnO. Cette mesure en contact est moins agressive pour le NG et pourrait, en théorie, permettre d'appliquer une force de forme quasi-sinusoïdale comme le signal de commande du banc de test. Cependant, la réponse électrique du NG face à ce type d'excitation mécanique n'est pas optimale. La faible amplitude de relâchement accordée au NG après compression, à cause de la précontrainte, et la contribution suspectée d'un effet mémoire du PDMS [343], semblent diminuer les performances du NG.

#### 4.3.2.3 Mesure en mode impact

La mesure en mode impact consiste cette fois à placer la gomme de manière à effleurer la surface du NG pour éviter toute précontrainte. Une fois activé, le bras mécanique va alors se soulever de sa position initiale et venir impacter la surface du NG. Le NG subit donc une sollicitation impulsionnelle et moins amortie que dans le cas d'une précontrainte. Le signal sinusoïdal appliqué au pot vibrant et transmis au bras mécanique ne correspond plus à la déformation réellement imposée au NG. Cependant, ce dernier est sollicité de manière plus brutale et génère une réponse électrique plus importante, comme le présentent les courbes de puissances Figure 4.14. En effet, la réponse en tension du NG testé en mode impact donne lieu, dans cet exemple, à des valeurs d'environ 600 mV<sub>pp</sub>, bien supérieures aux 10 mV<sub>pp</sub> obtenus lorsque le NG est testé en mode contact. Par ailleurs, il est clairement visible, sur la Figure 4.14, que la mesure de tension en mode contact est bruitée et se situe dans la gamme limite de mesure du circuit.

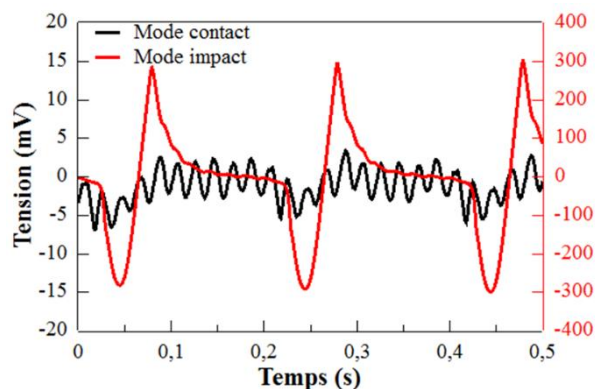


Figure 4.14 - Comparaison de la réponse en tension au cours du temps, d'un NG sollicité en modes contact et impact pour une charge résistive de 10 MΩ

La sollicitation mécanique par impact étant un type de sollicitation abondant dans notre environnement (marche, claviers d'ordinateurs, mastication, écrans tactiles...), nous avons donc

choisi de privilégier ce mode d'excitation pour évaluer les performances des NGs qui seront présentées dans les sections suivantes.

#### 4.3.2.4 Traitement des données

La communication entre les différents équipements, la gestion des conditions d'excitation et de mesure, l'enregistrement et le traitement des données brutes ont été effectués grâce au codage de différents programmes sous langage python et lancés via Spyder. Ces programmes ont été développés et optimisés par Kevin Nadaud, qui encadre ce travail.

## 4.4 Impact de l'optimisation des matériaux sur les performances des NGs

Les études d'amélioration de la morphologie et de la qualité des NFs de ZnO (Chapitre 2), détaillant l'influence de l'épaisseur et du recuit des couches d'ensemencement de ZnO ainsi que de l'impact du pH de synthèse hydrothermale, ont mené à des conclusions qu'il nous semble important de tenter de vérifier à travers la fabrication de NGs piézoélectriques. Sans démontrer une relation de cause à effet directe entre les conclusions sur le matériau, obtenues au chapitre 2, et les performances électriques des dispositifs évalués dans ce chapitre, il s'agit, cependant, de vérifier que les performances électriques des NGs sont en accord avec les qualités accordées au ZnO. Dans cette partie, les mesures de puissance des NGs ont été effectuées en mode impact, pour une amplitude de sollicitation mécanique de 3 N, à la fréquence habituelle de 5 Hz.

### 4.4.1 Epaisseur et recuit des couches d'ensemencement de ZnO

La croissance des NFs de ZnO sur différentes épaisseurs de couche d'ensemencement de ZnO a permis, lors du chapitre 2, d'établir qu'une uniformisation de la morphologie (taille, diamètre) et qu'une amélioration de l'alignement des NFs est observable en diminuant l'épaisseur de la sous-couche de ZnO de 100 à 5 nm. Cette observation devient particulièrement significative lorsqu'une étape de recuit à 400°C sous air a été ajoutée. L'étude concluait que des épaisseurs de sous-couche comprises entre 10 et 50 nm, préférentiellement recuites, permettaient d'obtenir un très bon profil morphologique et d'alignement des NFs de ZnO et laissaient anticiper une intégration plus optimale au sein des différents matériaux constitutifs des NGs. Il est donc attendu de meilleures performances des dispositifs fabriqués pour des épaisseurs entre 10 et 50 nm avec l'étape de recuit.

Les premiers tests effectués sur ces dispositifs ont permis de relever des caractéristiques électriques telles que les valeurs crêtes de  $V_{OC}$ , de courant de court-circuit  $I_{SC}$ , de maximum de puissance  $P_{pk}$ , qui sont rassemblées Tableau 4-1. Pour des raisons pratiques, les valeurs crêtes sont utilisées dans ce chapitre pour comparer les performances des NGs, un comparatif avec les valeurs moyennes de tension, courant et puissance peut être trouvé en Annexe A.

Tableau 4-1. Caractéristiques électriques associées aux NGs pour différentes épaisseurs de sous-couche de ZnO

<i>Paramètres</i>		<b><math>V_{OC}</math> (mV)</b>	<b><math>I_{SC}</math> (nA)</b>	<b><math>P_{pk}</math> (nW)</b>
<i>Epaisseur sous-couche de ZnO non recuite</i>	100 nm	272 ± 32	214 ± 23	17 ± 4,4
	50 nm	53 ± 16	49 ± 45	0,7 ± 0,5
	10 nm	95 ± 68	68 ± 32	1,8 ± 1,4
	5 nm	64 ± 42	31 ± 7	0,7 ± 0,6
<i>Epaisseur sous-couche de ZnO recuite à 450°C sous air</i>	10 nm	47 ± 21	68 ± 20	0,9 ± 0,4



En testant les performances des NGs fabriqués, il s'est avéré très difficile d'obtenir des NGs fonctionnels intégrant une sous-couche de ZnO recuite. En effet, la plupart des NGs intégrant un film de ZnO de 10 nm recuit ont présenté des courts-circuits et les performances rassemblées dans le Tableau 4-1 sont clairement basses avec notamment la plus faible valeur de  $V_{OC}$  obtenue à 47 mV. Les NGs intégrant le film de 10 nm recuit donnent par ailleurs de plus faibles valeurs de puissance que ceux intégrant le film de 10 nm non recuit. Une des hypothèses que nous avons émises à ce sujet est la très probable détérioration de l'électrode d'au à 400°C. Il a déjà été mentionné dans la littérature une possible dégradation des propriétés électriques du système Ti/Au/ZnO lors d'un recuit au-delà de 300°C, qui induirait la diffusion de Ti à travers Au et provoquerait un probable dérangement de la structure de la sous-couche [303]. Cela pourrait être partiellement à l'origine d'une diminution de la qualité des contacts et par conséquent de la collecte des charges du NG. De plus, il n'est pas à exclure que bien que l'alignement des NFs soit meilleur et que leur morphologie soit plus homogène, la densité du réseau de NFs augmente et leur rapport d'aspect diminue par rapport à une synthèse sur une sous-couche non recuite. Il est donc possible d'avoir une diminution de la souplesse mécanique globale du réseau de NFs, ce qui pourrait diminuer l'amplitude de potentiel piézoélectrique recueilli.

Par ailleurs, contre toute attente, les résultats observés sur les sous-couches non recuites de ZnO, aux épaisseurs de 100, 50, 10 et 5 nm, ne sont pas non plus concluants. Le Tableau 4-1 rapporte des performances bien plus grandes pour les NGs intégrant des couches d'ensemencement de 100 nm, alors que ces dernières présentent un réseau de NFs de ZnO désordonné, avec peu d'alignement et un mélange de différentes populations de NFs. Le profil d'évolution des performances, avec la diminution de l'épaisseur de la sous-couche de croissance, est exposé Figure 4.15 et ne manifeste pas une évolution linéaire des performances avec la diminution de l'épaisseur. Particulièrement pour les épaisseurs de 5 et 50 nm, le maximum de puissance de 0,7 nW est extrêmement bas et se situe dans la limite de mesure de l'équipement.

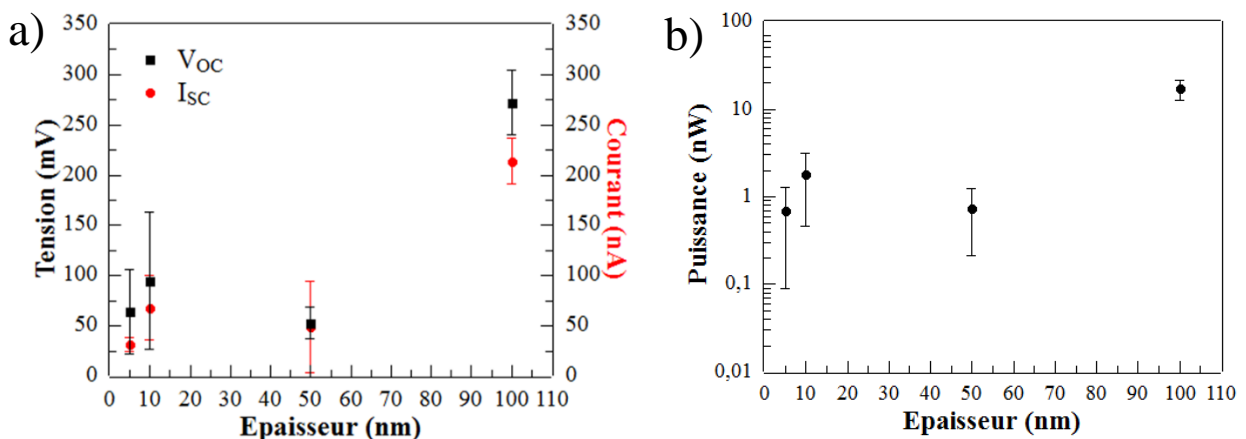


Figure 4.15 – Valeurs crêtes a) en tension de circuit-ouvert et courant de court-circuit et b) en maximum de puissance, des NGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés sur différentes épaisseurs de couche d'ensemencement non recuites de ZnO

En regardant maintenant la dispersion des résultats sur chaque série d'échantillons, les faibles épaisseurs dépeignent une grande dispersion des performances, particulièrement en tension (Figure 4.15a) et puissance (Figure 4.15b), alors que les NGs fabriqués à partir de l'épaisseur de 100 nm donnent très peu de dispersion, en particulier sur la puissance.

Il nous est très difficile de lier les performances de ces NGs à l'évolution de la morphologie et de l'alignement des NFs avec la diminution de l'épaisseur de sous-couche de ZnO car aucun schéma logique ne semble coïncider entre ces deux études. Il est possible que le

changement d'épaisseur de la sous-couche n'induit pas seulement des changements morphologiques dans la croissance des NFs, mais impacte aussi la qualité du contact et la tension générée. On peut en effet s'attendre à ce que différents paramètres, tels que les contraintes appliquées à la sous-couche de ZnO ou bien la résistivité de cette dernière, évoluent en fonction de l'épaisseur altérant ainsi les performances du dispositif final.

#### 4.4.2 pH et taux de défauts des NFs de ZnO

A l'issue de l'étude menée au Chapitre 2 section 2.4.2, sur l'influence du pH sur le taux de défauts et sur la vitesse de croissance des NFs de ZnO, des NGs ont été fabriqués afin de confronter les résultats obtenus vis à vis de la qualité des NFs de ZnO, avec les performances des NGs qu'ils intègrent. Parmi les quatre NGs qui ont été fabriqués à partir des NFs issus de la synthèse A à pH de 7,5, trois ont été testés fonctionnels, tandis que cinq des huit NGs fabriqués pour la synthèse B à pH 11,5 ont permis des mesures électriques. La fabrication de tous les NGs ayant été faite dans les mêmes conditions, il semble, à première vue, que les courts-circuits dans les NGs issus de la synthèse B de NFs de ZnO soient plus fréquents.

Il est à noter que les mesures effectuées sur cette série sont comparables entre elles. Cependant, le banc de test ayant subi des optimisations par la suite, ces résultats ne sont pas comparables à ceux obtenus pour les autres études présentées au cours de ce chapitre.

Les valeurs moyennes de  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$  et  $P_{pk}$ , associées à chaque type de NG, sont rassemblées dans le Tableau 4-2 et soulignent des performances globales légèrement supérieures des NGs issus de la synthèse A de NFs de ZnO. En effet, on note des valeurs de  $I_{SC}$  et  $P_{pk}$ , à 72 nA et 9 nW presque deux fois supérieures pour les NGs A par rapport aux 35 nA et 5,6 nW obtenus pour les NGs B. Cela confirme les hypothèses faites sur les performances attendues des NGs A dont les NFs de ZnO ont montré un taux de défaut plus faible d'un ordre de grandeur (Chapitre 2, section 2.4.2.3). Les valeurs de  $V_{OC}$  suivent aussi cette tendance avec 473 mV pour les dispositifs A contre 355 mV pour les dispositifs B. Par ailleurs, le maximum de puissance est obtenu pour une valeur de charge résistive plus basse dans le cas des dispositifs A.

Tableau 4-2. Caractéristiques électriques obtenues pour les NGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés à différents pH

<i>pH de synthèse</i>	<i><math>V_{OC}</math> (mV)</i>	<i><math>I_{SC}</math> (nA)</i>	<i><math>P_{pk}</math> (nW)</i>	<i><math>R_{opt}</math> (k<math>\Omega</math>)</i>
<b>A: 7,5</b>	473 ± 142	72 ± 20	9,2 ± 1,3	5 623
<b>B: 11,5</b>	400 ± 258	35 ± 13	5,6 ± 4,4	10 000

Les courbes des réponses en tension, courant et maximum de puissance sont quant à elles exposées Figure 4.16a-c. En plus de bien dépeindre les meilleures performances associées aux NGs A, il est à noter que ces courbes fournissent aussi une information sur la dispersion des mesures électriques associées à l'ensemble des NGs testés. En effet, chacune des courbes, associées aux synthèses A et B de NFs, est une moyenne des réponses de plusieurs dispositifs fabriqués. Une plus grande dispersion des mesures est enregistrée sur les réponses en tension (Figure 4.16a) et en courant (Figure 4.16b) pour les NGs intégrant des NFs issus de la synthèse B. Cela souligne aussi que la qualité des NFs peut impacter la dispersion et reproductibilité des résultats de mesure.

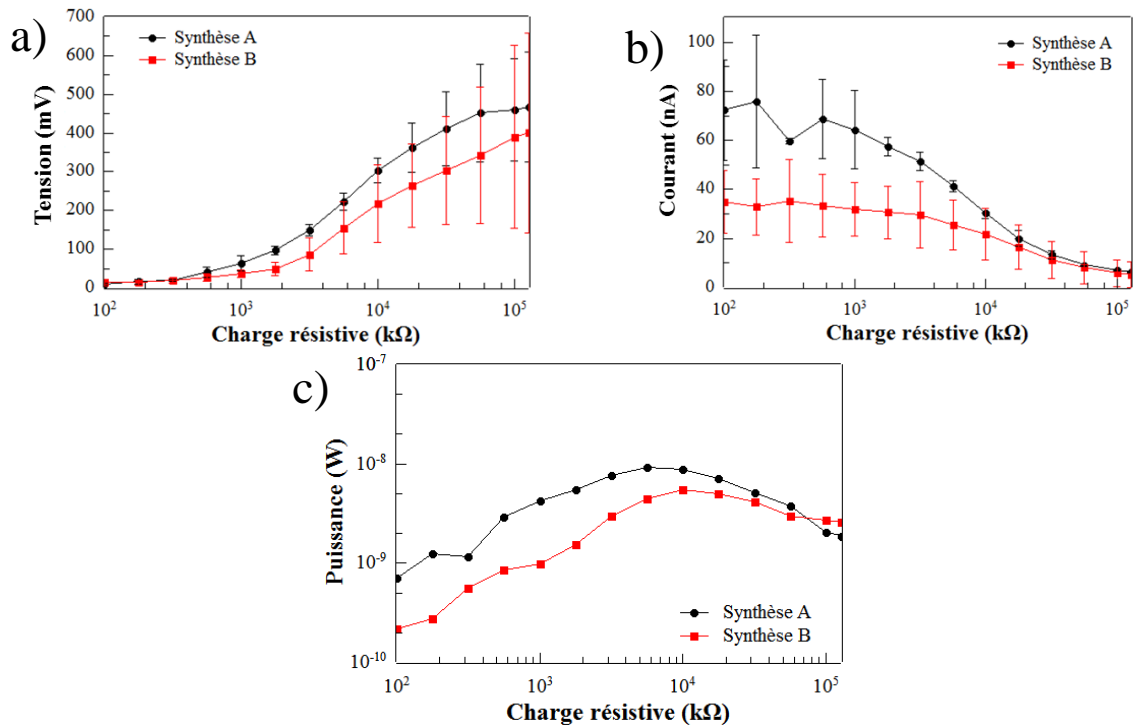


Figure 4.16 – Courbes d'évaluation des performances a) en tension, b) courant et c) puissance des NGs contenant les NFs synthétisés selon les synthèses A et B, ceci pour différentes valeurs de charge résistive.

Les caractérisations électriques de ces NGs semblent donc suivre l'hypothèse établie lors du chapitre 2, qui annonçait une meilleure qualité des NFs de ZnO issus de la synthèse A, de par leur taux de défauts structuraux plus bas, et dont il était attendu de meilleures performances électriques lors de leur intégration dans des NGs piézoélectriques. Il semble donc que le pH d'une synthèse hydrothermale soit, à la fois, un facteur de contrôle de la vitesse de croissance des NFs de ZnO et un facteur d'introduction de défauts structuraux pouvant impacter les propriétés des NFs et par conséquent les performances électriques des NGs fabriqués.

## 4.5 Optimisation de la structure des NGs

Les chapitres 2 et 3 portaient sur la compréhension des propriétés et l'optimisation des matériaux piézoélectriques, qui sont au cœur de la fabrication des NGs, ceci dans le but d'augmenter les performances des dispositifs de récupération d'énergie, en plus d'avoir un meilleur contrôle sur les procédés de synthèse des NFs de ZnO. Cependant, travailler sur les NFs de ZnO n'est pas le seul moyen de chercher à améliorer les performances des NGs, l'optimisation des étapes de procédé des autres matériaux intégrant les NGs et interagissant avec les NFs est aussi un développement crucial et nécessaire des dispositifs de récupération d'énergie mécanique. En effet, le choix et la méthode d'intégration des matériaux composant les NGs sont importants à la fois pour l'amélioration du transfert des énergies mécanique et électrique, mais aussi pour l'ergonomie globale du dispositif.

### 4.5.1 Optimisation du support flexible

Les premiers tests de performances effectués par l'équipe sur les NGs flexibles ont mis en évidence le manque de durabilité des systèmes et plus particulièrement au niveau de l'électrode inférieure. En effet, une diminution des performances du NG a été observée par Sarah Boubenia [169], après la phase de séparation par décollement du PDMS du support de silicium qui le maintenait en place pour l'ensemble des étapes de procédé présentées à la section 4.1.2.1.

Cette dernière étape pourrait introduire des craquelures au niveau de l'électrode inférieure portant atteinte à la durabilité du NG ainsi qu'à ses performances électriques. La durée de vie du NG risque donc d'être drastiquement réduite.

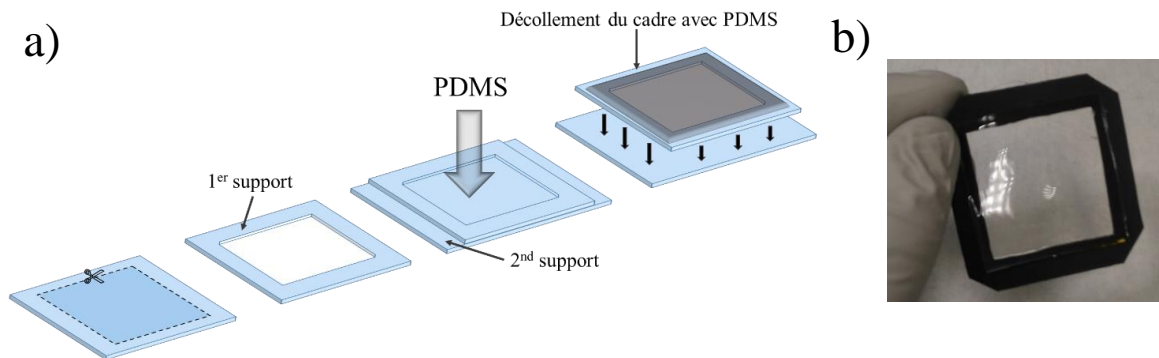


Figure 4.17 – a) Optimisation de la procédure de fabrication du substrat flexible, b) Cadre et support de fabrication

Afin de répondre à cette problématique, un nouveau design de support a été mis au point. Pour supprimer l'étape de décollement du PDMS du support de silicium (une fois le NG entièrement fabriqué) et ainsi limiter la dégradation du NG, il a été choisi de décoller le substrat de PDMS avant toute étape de dépôt d'électrode et de sous-couche de croissance. Pour ce faire, le procédé de fabrication décrit Figure 4.17a consiste à utiliser un support cadre en matériau PET et à le placer sur un second support plan de PET ou de silicium afin de pouvoir verser et faire réticuler le PDMS préparé selon la procédure précédemment décrite section 4.1.2.1. Il suffit ensuite de décoller le PDMS et le premier cadre du second support pour le libérer de toutes contraintes, tout en le gardant facilement manipulable grâce au cadre (Figure 4.17b). Une fois le NG fabriqué, sa flexibilité est retrouvée en décollant ou en découpant les bordures du PDMS rattachées au cadre. Dans ce cas de figure, aucune dégradation du NG due à une éventuelle précontrainte du substrat n'est visible. Cette méthode de fabrication de substrat PDMS a l'avantage de permettre différentes épaisseurs de PDMS pouvant aller de quelques microns dans le cas d'un dépôt par spin-coating, à quelques millimètres dans le cas d'un versement direct de la matière sur le cadre. Par ailleurs, il est à noter que les étapes de traitement par plasma  $O_2$  ont été supprimées afin de ne pas soumettre le substrat flexible à des puissances aussi importantes que 900 W.

#### 4.5.2 Le double rôle de l'AZO et son insertion dans les NGs

Cette section adresse la question de l'optimisation de la double couche électrode inférieure/couche d'ensemencement composant les NGs. L'étude de la structure et de la morphologie des NFs de ZnO, présentée au chapitre 2, a révélé l'importance de la maîtrise de la couche d'ensemencement de ZnO pour la croissance des NFs. Il est cependant toujours nécessaire de l'associer à une électrode inférieure de Ti/Au afin de collecter correctement les porteurs de charge lors des tests des NGs. Au regard de cette double couche électrode/croissance, résultat de 3 étapes de dépôt (Ti/Au/ZnO), la question s'est posée de la remplacer par un unique film de matériau pouvant à lui seul assumer ce double rôle. La réduction du nombre d'étapes de procédé est intéressante d'un point de vue industriel puisqu'elle permettrait un gain en termes de temps et de coût de production des dispositifs. Par ailleurs, le remplacement des métaux Ti et Au utilisés sur l'ensemble de la surface du substrat, par des matériaux plus disponibles ou en plus faible quantité, répondrait à des enjeux environnementaux visant à réduire au maximum l'utilisation des ressources métalliques finies qui composent notre planète.

Cette hypothèse est éprouvée, ici, par l'utilisation d'une couche de ZnO dopée aluminium (AZO) possédant des caractéristiques de film conducteur, associées à une structure cristalline propice à la croissance des NFs de ZnO. De plus, la transparence des films d'AZO pourrait s'avérer être un atout dans le développement d'applications de récupération d'énergie sur des surfaces transparentes comme des écrans ou des vitres. Le but de cette section est donc d'étudier son potentiel d'intégration dans la croissance des NFs pour la fabrication de NGs et d'en évaluer les performances électriques.

#### 4.5.2.1 Intérêt de l'intégration de l'AZO dans les NGs

Le Tableau 4-3 rassemble le travail de différents laboratoires de recherche ayant travaillé sur les films d'AZO pour le développement de leurs propriétés cristallines ou bien de leur propriété d'oxyde transparent conducteur (TCO).

En premier lieu, l'AZO possède l'avantage d'avoir une structure cristalline très proche du ZnO puisque que le dopage par Al reste généralement de faible valeur. Cet atout est d'autant plus vrai que les études exposées dans la littérature, et présentées Tableau 4-3, rapportent que le dopage du ZnO par l'Al favorise l'orientation des cristallites des couches selon l'axe *c* (orientation (0002)). Ainsi, l'AZO favorise l'alignement des NFs de ZnO perpendiculairement au substrat. Il présente, par ailleurs, une largeur de bande de 3,3 eV, plus proche du ZnO que d'autres TCO tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO, 3,7 eV) ou l'oxyde d'indium dopé au fluor (FTO, 3,6 eV) [351], ce qui rendrait cette association très intéressante puisque l'extraction des charges issues des NFs se ferait plus facilement.

Un deuxième point d'intérêt de l'AZO réside dans son potentiel de conduction. Lee et al. ont en effet expérimenté la fabrication de cellules solaires intégrant une couche mince d'AZO, sur laquelle des NFs de ZnO ont été synthétisés, afin d'améliorer l'extraction et le transport de charges entre les NFs et la couche cristalline. Ils ont démontré un bon contact ohmique et une meilleure conversion de l'énergie en comparaison de l'utilisation de couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) [352]. Les valeurs de résistivité assez faibles pouvant être obtenues au travers des différentes études menées par la communauté scientifique, démontrent en effet le potentiel grandissant de l'AZO à servir de couche conductrice intégrée dans des applications de récupération de l'énergie telles que les cellules solaires [353] ou les NGs piézoélectriques [354].

Tableau 4-3. Caractéristiques associées à différentes couches d'AZO rapportées dans la littérature, en fonction de leur pourcentage atomique ou massique d'Al et de leurs conditions de fabrication

Dopage AZO	Méthode	Epaisseur (µm)	Amélioration cristalline (0002) observée	Résistivité (Ω.cm)	Transmittance	Réf.
7 at. %	SILAR	5,5	oui	-	-	[355]
6 at. %	PLD	1	oui	-	-	[352]
2 wt. %	PVD RF	-	-	$5,1 \cdot 10^{-4}$	83 %	[356]
1,5 at. %	Sol-gel	0,450	oui	$1,8 \cdot 10^{-3}$	> 90 %	[353]
1 at. %	Sol-gel	0,050	oui	$1,9 \cdot 10^{-2}$	> 90 %	[357]
0,5 at. %	Sol-gel	-	-	$6,5 \cdot 10^{-3}$	-	[358]

Enfin, en parallèle du champ des possibles applications qu'ouvrent les propriétés optiques, quant à sa quasi transparence, l'AZO intéresse aussi la recherche pour le

développement de dispositifs flexibles [359]. L'AZO semble pouvoir s'adapter plus facilement à la fabrication d'électrodes flexibles là où certains matériaux comme par exemple l'Au ont tendance à subir des phénomènes de délamination et de craquelures.

#### 4.5.2.2 Caractérisations cristallines et morphologiques liées à l'insertion des films d'Au, ZnO et AZO dans les NGs

Cette étude, comparant Au, ZnO (associé à l'Au) et AZO (Tableau 4-4), à la fois comme couche d'ensemencement des NFs de ZnO et comme électrode inférieure du NG, a été menée sur des substrats de Si classiques de 2 x 2 cm<sup>2</sup>. L'échantillon A comportant un film d'Au de 200 nm d'épaisseur a été fabriqué selon le protocole de dépôt par PVD exposé précédemment Chapitre 2 section 2.1.1.2, qui utilise notamment un couche d'adhésion de Ti de 100 nm. L'échantillon B possède lui aussi un film d'Au comportant les mêmes caractéristiques que A et permettant de servir d'électrode inférieure avant l'ajout de la couche d'ensemencement de ZnO de 100 nm (65 W, 5 mTorr). Concernant l'échantillon C, un substrat commercial (MSE Supplies) de verre recouvert d'un film d'AZO de 500 nm a été utilisé après un nettoyage dans l'IPA pendant 8 min par bain ultrason. L'intérêt lié à l'utilisation dans un premier temps de substrats d'AZO commerciaux est d'avoir un premier aperçu et une compréhension de comment l'AZO pourrait potentiellement remplacer à la fois l'électrode inférieure et la couche d'ensemencement des NFs de ZnO au sein d'un NG.

Tableau 4-4. Couches d'ensemencement à l'étude et leur épaisseur.

Echantillon	Sous-couche	Epaisseur (nm)	Substrat
A	Au	200	Si
B	ZnO	100	Si
C	AZO	500	Verre

A l'issue de la croissance des NFs de ZnO sur chacun des échantillons selon le procédé détaillé chapitre 2 section 1.1.1.3 [360], les NGs ont été fabriqués en suivant les étapes décrites plus haut section 4.1.1 et sont présentés Figure 4.18.

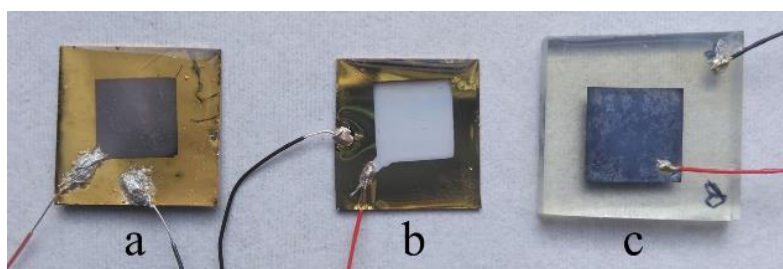


Figure 4.18 - Images des NGs fabriqués à partir de NFs de ZnO sur sous-couche de a) Au, b) ZnO et c) AZO

Dans un premier temps, les spectres DRX des NFs de ZnO, dont la croissance a été effectuée sur les sous-couches d'Au, ZnO et AZO, sont présentés Figure 4.19 et attestent tous d'un pic de diffraction significatif à 34,4° correspondant au plan (0002) du ZnO. Tous ces pics de diffraction peuvent être indexés à la phase hexagonale Wurtzite en accord avec le fichier JCPDS n° 05-0664. L'absence de pic d'impureté sur les spectres DRX confirme la pureté de phase des NFs de ZnO synthétisés.

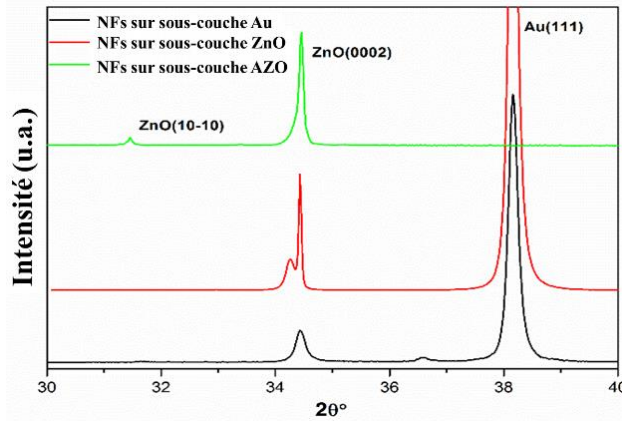


Figure 4.19 - Spectres DRX des NFs de ZnO sur couche d'ensemencement d'Au, ZnO et AZO avant dépôt du parylène C

Cependant, la Figure 4.19 révèle aussi que l'intensité associée au pic (0002) varie en fonction de la sous-couche utilisée. En effet, le spectre DRX des NFs de ZnO synthétisés directement sur Au démontre une intensité relativement faible par rapport au ZnO et à l'AZO. Avec l'utilisation des substrats de ZnO et d'AZO, l'augmentation de l'intensité du pic (0002) et la diminution de la LMH, indiquent une amélioration de la cristallinité des NFs. Il est reconnu qu'afin de maîtriser la cristallisation des NFs de ZnO, la sélection de la couche d'ensemencement est un facteur essentiel à prendre en compte [361], [362]. On retrouve, par ailleurs, le dédoublement du pic (0002) pour le ZnO, traduisant un écart de paramètre de maille entre la sous-couche de ZnO et les NFs, comme expliqué dans le Chapitre 2 section 1.3. Le pic (0002), présentant une haute intensité pour les NFs de ZnO synthétisés sur ZnO et AZO, fournit d'importantes preuves que ces deux sous-couches favorisent la croissance des NFs de ZnO.

Ces résultats rejoignent les observations AFM décrites Figure 4.20a-c. En effet, l'augmentation de la taille des cristaux à la surface des différentes sous-couches, mise en avant sur les images AFM en deux dimensions (2D), est susceptible de mener à une amélioration de la structure et de la morphologie des NFs, notamment leur densité et leur alignement. Par ailleurs, l'alignement et de la densité des NFs ont déjà été rapportés comme des caractéristiques jouant un rôle crucial dans les propriétés des systèmes incorporant ces NFs [363], [364], [365].

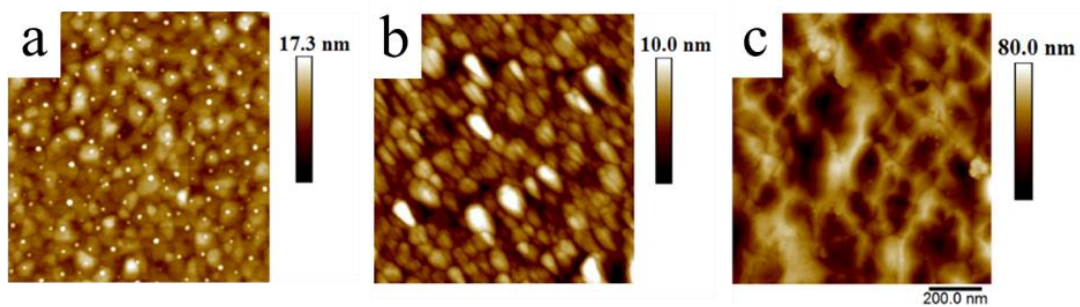


Figure 4.20 - Images AFM des trois types de couche d'ensemencement : a) Au, b) ZnO, c) AZO

La Figure 4.21 présente les images MEB en vue de dessus et en coupe des NFs de ZnO synthétisés sur les différentes couches d'Au, ZnO et AZO. Il est montré, de manière évidente, que l'utilisation des différentes sous-couches de croissance mène à des changements morphologiques des NFs de ZnO remarquables. Les images MEB rejoignent aussi les hypothèses avancées sur les analyses AFM quant au meilleur alignement des faces hexagonales des NFs de ZnO issues des sous-couches de ZnO et d'AZO. En effet, la Figure 4.21b et la Figure 4.21c soulignent une plus grande densité et une meilleure orientation perpendiculairement au substrat des NFs. Cette orientation des NFs, perpendiculaire aux sous-couches de ZnO et d'AZO, est

particulièrement visible sur les vues MEB en coupe. La Figure 4.21a montre quant à elle l'orientation aléatoire des NFs de ZnO issus de la sous-couche d'au. Par conséquent, les films de ZnO et d'AZO démontrent bien leur forte influence sur l'alignement des NFs comme cela a pu être souligné à travers les spectres DRX (Figure 4.19) révélant aussi une plus faible cristallinité des NFs issus de la sous-couche d'au. Il est reconnu dans la littérature que l'intégration d'un catalyseur tel que Au, Cu, Ag, etc., au sein d'une couche de ZnO améliore la croissance des NFs [366], [365]. Une hypothèse pourrait donc être que le dopant Al pourrait intervenir dans l'amélioration de la qualité des NFs de ZnO obtenus. Cependant, ne connaissant pas le taux de dopage de nos couches d'AZO, il n'est pas possible de le confirmer sans études complémentaires spécifiques sur la couche d'AZO. Ces résultats nous éclairent sur la possibilité de faire croître des NFs de ZnO avec un bon alignement non seulement sur substrat de ZnO mais aussi sur AZO.

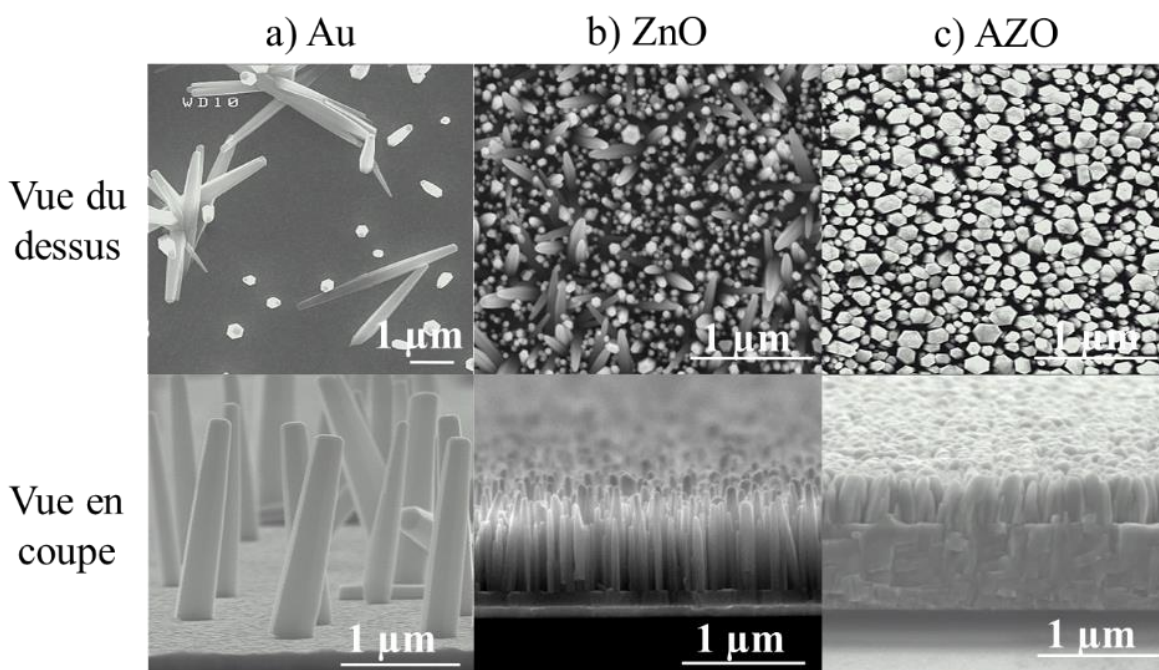


Figure 4.21 - Images MEB des NFs de ZnO sur a) Au, b) ZnO et c) AZO

Les NFs de ZnO synthétisés sur Au, ZnO et AZO présentent une densité moyenne de 0,6, 35,4 et 52,9 NFs/ $\mu\text{m}^2$ , respectivement. L'adoption des couches d'ensemencement de ZnO et d'AZO mène à une augmentation significative de la densité des NFs avec en parallèle une diminution de leur longueur et de leur diamètre (Tableau 4-5) pouvant s'expliquer par le phénomène de limitation du transfert de masse [250], ainsi qu'un changement au sein des sites de nucléation [365] comme vu précédemment sur les images AFM.

Tableau 4-5. Caractéristiques associées aux NFs synthétisés sur les différentes couches d'ensemencement

Echantillon	Densité (NFs/ $\mu\text{m}^2$ )	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Longueur ( $\mu\text{m}$ )	Rapport d'aspect
<b>A (Au)</b>	$0,6 \pm 0,1$	$0,38 \pm 0,13$	$1,78 \pm 0,20$	4,7
<b>B (ZnO)</b>	$35,4 \pm 0,2$	$0,07 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,18$	8
<b>C (AZO)</b>	$52,9 \pm 0,5$	$0,14 \pm 0,06$	$0,48 \pm 0,08$	3,4



**4.5.2.3 Performances électriques des NGs intégrant les films d’Au, ZnO et AZO**

Les mesures d’impédance effectuées sur les NGs, fabriqués pour les couches d’ensemencement d’Au, ZnO et AZO, ont permis de déterminer l’impédance interne des NGs ainsi que la détection d’éventuels courts-circuits. Pour cela, comme mentionné précédemment section 4.2.1, une tension AC de 200 mV<sub>pp</sub> a été appliquée au NG sur une gamme de fréquence de 1 à 100 Hz. A partir des mesures enregistrées, l’impédance complexe Z a été extraite pour chaque dispositif en calculant i) le ratio entre la tension et le courant, pour obtenir le module et ii) le décalage de phase entre la tension et le courant pour obtenir l’argument. Les courbes présentant le logarithme de Z en fonction du logarithme de la fréquence sont présentées Figure 4.22a. Ces courbes révèlent le type d’impédance interne du dispositif (capacitif, inductif et ou résistif) et permet la détection de courts-circuits dans les NGs. Les valeurs des pentes des courbes d’impédance tendant vers -1 (-0,98 et -0,81 respectivement), visibles sur la Figure 4.22a, attestent d’une réponse capacitive de la part des NGs intégrant les sous-couches de ZnO et d’AZO. Cependant, le NG fabriqué sur sous-couche d’Au montre clairement un comportement de dispositif court-circuité.

Figure 4.22b, la valeur de -90° atteinte par la phase Z des courbes associées aux NGs intégrant les sous-couches de ZnO et d’AZO confirme leur réponse capacitive. De plus, la valeur de phase Z de presque +90° constatée pour les NGs basés sur sous-couche d’Au illustre un comportement inductif à interpréter par l’état court-circuité du dispositif.

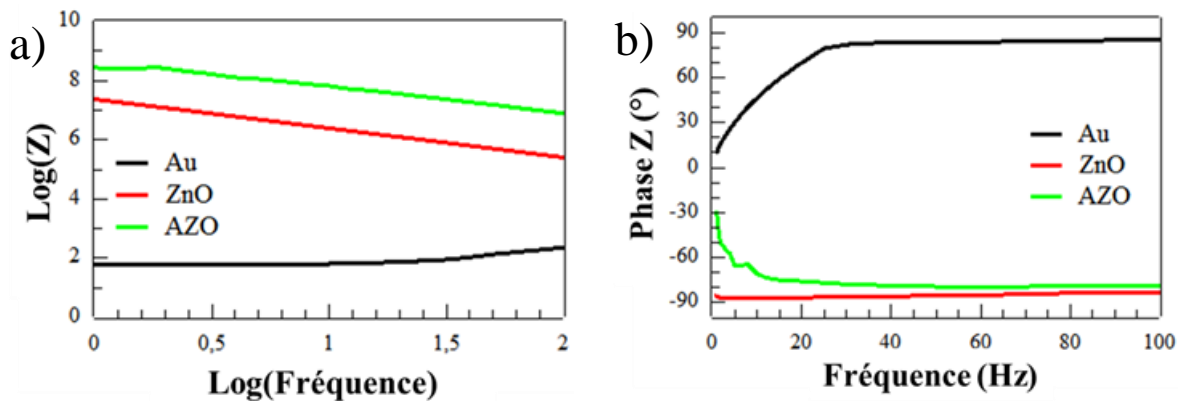


Figure 4.22 – Courbes extraites des mesures d’impédance montrant a)  $\log(z)$  vs.  $\log(\text{fréquence})$  et b) la phase Z vs. la fréquence des NGs fabriqués à partir de la croissance de NFs de ZnO sur Au, ZnO et AZO

Afin d’approcher des conditions réelles de récupération d’énergie et d’évaluer le maximum de puissance disponible, les NGs ont été placés sur le banc de test présenté Figure 4.11 section 4.2.2 et leur surface a été sollicitée mécaniquement à une amplitude de 3 N pour une fréquence de 5 Hz. La réponse des NGs a été mesurée pour une gamme de charge résistive de 100 à 100 000 kΩ grâce à l’utilisation d’une résistance variable. La Figure 4.23 présente les réponses en tension des trois dispositifs fabriqués aux valeurs de charge de 100 kΩ (Figure 4.23a) et 100 000 kΩ (Figure 4.23b). Concernant les dispositifs B et C (respectivement avec la sous-couche de ZnO et d’AZO), la valeur de charge résistive influence significativement l’amplitude de la tension de sortie. Pour le dispositif B, l’amplitude du pic positif passe de 15 mV pour 100 kΩ à 292 mV pour 100 000 kΩ et s’accompagne d’un changement de forme du signal. Ceci souligne l’influence de la valeur de charge résistive sur la réponse en tension du dispositif. En effet le dispositif B (avec la couche de ZnO) présente à 100 000 kΩ un signal de tension diminuant lentement au cours du temps, ceci est dû au fait que la valeur de 100 000 kΩ est bien

supérieure à l'impédance interne de B (Figure 4.22a) et par conséquent le NG se trouve en condition de circuit-ouvert. Le dispositif C (avec la couche d'AZO), quant à lui, n'est pas dans cette condition de circuit-ouvert car son impédance interne est supérieure à 100 000 kΩ, donc sa réponse en tension décroît très rapidement après chaque pic. Par ailleurs, les NGs intégrant les sous-couches de ZnO et d'AZO manifestent clairement une réponse en tension, face à la sollicitation mécanique, typique des dispositifs piézoélectriques alors que le NG intégrant la couche d' Au ne suit pas ce comportement. En effet, lorsque la charge résistive varie, la réponse du dispositif A n'est pas influencée (avec des pics de réponse positifs et négatifs d'amplitude inférieures à 4 mV) ce qui confirme l'état court-circuité observé lors des mesures d'impédance. Le signal enregistré pour le dispositif A provient en fait du bruit de fond émis par les équipements de mesure.

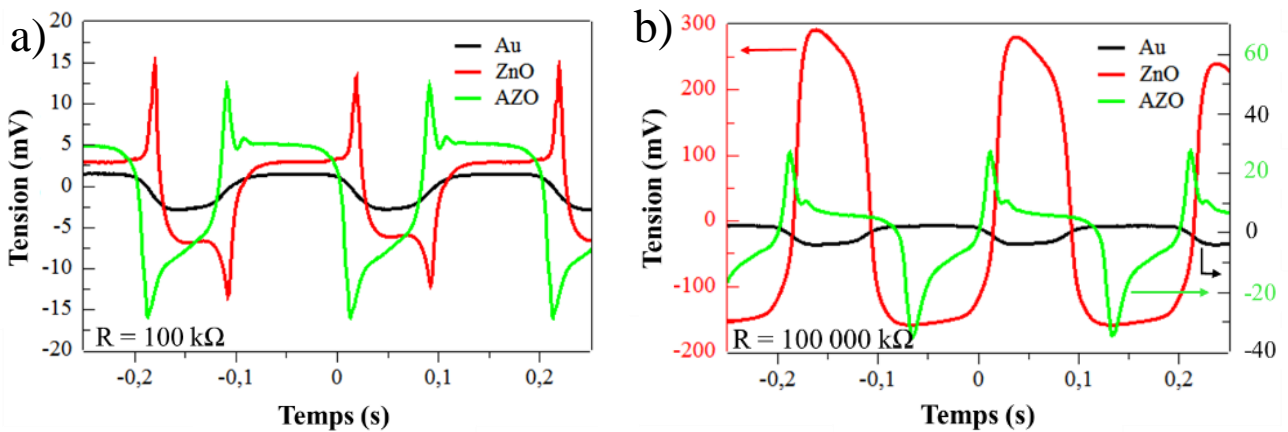


Figure 4.23 - Réponse en tension des NGs basés sur Au, ZnO et AZO à des valeurs de résistance de a) 100 kΩ et b) 100 000 kΩ pour une force appliquée de 3 N à 5 Hz

En outre, les caractéristiques électriques associées aux NGs telles que  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$ ,  $P_{pk}$  et l'optimum de résistance de charge ( $R_{opt}$ ), sont rassemblés dans le Tableau 4-6 et confirment les meilleures performances du NG intégrant le ZnO en comparaison de l'AZO ( $V_{OC}$  de 272 mV et 36 mV respectivement).

Tableau 4-6. Performances électriques des NGs selon leur couche d'ensemencement.

Echantillon	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (nA)	$P_{pk}$ (nW)	$R_{Opt}$ (kΩ)
A (Au)	< 4	< 15	-	-
B (ZnO)	$272 \pm 32$	$214 \pm 23$	$17 \pm 3$	562
C (AZO)	36	157	3	177

Les courbes de puissance crête obtenues sont données Figure 4.24 et présentent un maximum de puissance pour une certaine valeur de charge résistive uniquement pour les dispositifs basés sur ZnO et AZO. Cela confirme la forme du signal classiquement obtenu dans le cas de NG piézoélectriques : une valeur de  $R_{opt}$ , correspondant au maximum de puissance, est observée autour de 177 kΩ pour l'échantillon C et autour de 562 kΩ pour B. Ceci ne correspond pas aux valeurs du module de Z présentées Figure 4.22a. Une explication pourrait provenir du fait que la force appliquée n'est pas sinusoïdale et que la contribution des harmoniques modifie la réponse du NG, comme cela a été démontré par Nadaud et al. [367]. De plus, la courbe de  $P_{pk}$  associée au NG intégrant la sous-couche d' Au ne donne pas de valeur maximum et est localisée dans la zone de bruit de l'équipement de mesure. Cet état de court-circuit, à nouveau confirmé

par ce graphique, pourrait s'expliquer par la faible densité et le manque d'alignement des NFs de ZnO, rapporté précédemment Tableau 4-5 et décrit à travers les images MEB de la Figure 4.21. En effet, ce manque d'uniformité dans la densité et la morphologie des NFs de ZnO n'assure pas une bonne planéité à l'interface entre les électrodes inférieure et supérieure du dispositif [212]. Le faible alignement des NFs de ZnO pourrait créer des complications vis-à-vis de l'uniformité du dépôt de parylène C. En effet, comme les NFs de ZnO sont assez conducteurs, de par leur dopage naturel de type-n, les zones où le recouvrement des NFs par le polymère isolant ne serait pas optimal, du fait du manque d'alignement, pourraient causer la création de connexions internes entre les électrodes.

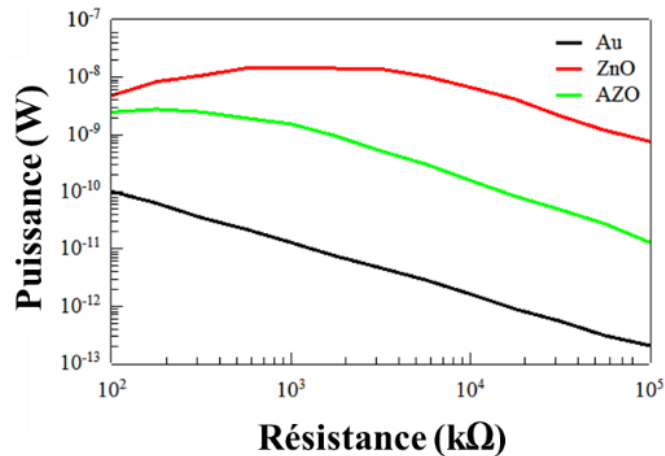


Figure 4.24 - Puissance crête générée par les NGs pour différentes sous-couches de croissance. Puissance mesurée pour une charge résistive allant de 100 à 100 000 kΩ

Concernant les films d'AZO menant à une meilleure morphologie et à une plus haute densité de NFs que sur les films de ZnO, le potentiel piézoélectrique résultant était attendu comme le meilleur des trois NGs. Par conséquent, le NG intégrant l'AZO aurait dû présenter les meilleures performances électriques. Ces performances, étonnamment plus faibles, peuvent être expliquées par différents facteurs. Une première hypothèse pourrait être une trop basse conductivité de la sous-couche d'AZO, de par sa trop grande épaisseur, ce qui pourrait l'empêcher d'agir comme une électrode fonctionnelle. L'AZO peut en effet présenter une résistance série trop grande par rapport à l'Au, entraînant un mauvais transfert électrique de charges et une augmentation des pertes électriques. Cependant, lors de la mesure des résistivités associées à l'AZO et à l'Au par effet Hall (Tableau 4-7), les valeurs trouvées étaient respectivement de  $3,841 \times 10^{-4}$  et  $3,078 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ . Bien qu'un facteur 100 soit observable entre les deux valeurs de résistivité, l'AZO atteste d'une bonne capacité à servir d'électrode. Une seconde hypothèse expliquant les faibles performances associées au dispositif sur AZO pourrait provenir de la morphologie des NFs de ZnO. En effet, en comparant les valeurs de rapport d'aspect des NFs, défini par le ratio de la longueur sur le diamètre, les NFs synthétisés sur AZO témoignent de la plus petite valeur avec 3,4 comparé au rapport de 8 exprimé par les NFs issus de la couche de ZnO. Or, les études théoriques laissent supposer que les performances des NGs sont d'autant meilleures que le rapport d'aspect des NFs est élevé [368]. En outre, la densité élevée constatée sur les NFs obtenus sur AZO, peut mener à une augmentation de la rigidité du réseau de NFs, préjudiciable aux performances. Rappelons l'existence probable d'une densité optimale de NFs, maximisant la puissance convertie par le NG. Dans le cas de l'AZO, la densité de NFs obtenue est probablement au-delà de l'optimum.

En conclusion, l'AZO démontre clairement de bonnes aptitudes au remplacement à la fois de l'électrode inférieure Ti/Au et de la couche d'ensemencement de ZnO. Cependant, afin de remplir le double objectif d'une couche d'ensemencement se comportant comme une électrode inférieure de qualité ainsi que propice à l'obtention de NFs de ZnO avec un bon rapport d'aspect et une densité optimale, des ajustements sont encore nécessaires.

Tableau 4-7. Mesures par Effet Hall des caractéristiques électriques associées aux différentes sous-couches

Echantillon	Concentration de porteurs de charge (/cm <sup>3</sup> )	Résistivité (Ωcm)	Conductivité (1/Ωcm)	Mobilité (cm <sup>2</sup> /Vs)
Ti/Au	$-3,803 \cdot 10^{22}$	$3,078 \cdot 10^{-6}$	$3,249 \cdot 10^5$	53,32
ZnO	$-4,390 \cdot 10^{19}$	$7,338 \cdot 10^{-2}$	$1,363 \cdot 10^1$	1,938
AZO	$-8,471 \cdot 10^{20}$	$3,841 \cdot 10^{-4}$	$3,249 \cdot 10^5$	$9,766 \cdot 10^{-3}$

### 4.5.3 Adaptabilité des électrodes au substrat flexible

Les études menées sur les matériaux dans les chapitres précédents, ainsi que sur l'optimisation de la structure des NGs dans la première partie de ce chapitre, ont été pensées afin d'être adaptées à des dispositifs flexibles. Il était, en effet, nécessaire de cadrer certains paramètres tels que le plafond de température des étapes de fabrication ou bien le pH du milieu de synthèse, afin de ne pas dégrader les potentiels matériaux polymères utilisés comme supports flexibles. Il s'agit donc, dans cette partie, d'expérimenter des changements de matériaux dans les NGs flexibles, par rapport aux premières générations, et d'évaluer les performances des nouveaux NGs flexibles obtenus.

#### 4.5.3.1 Performances des NGs flexibles à base de ZnO et d'ITO

Dans cette étude, deux types de NGs flexibles ont été testés. Comme présentés précédemment sur substrats Si, des NGs intégrant du ZnO ont été fabriqués sur substrat flexible et des NGs intégrant de l'ITO ont aussi été ajoutés à l'étude. Les NGs dont la croissance des NFs a été réalisée sur sous couche de ZnO (100 nm), comportent une électrode de Ti/Au (50/100 nm), déposée à basse puissance de 100 W pour éviter l'échauffement et la dégradation du PDMS et l'épaisseur a été diminuée afin de mieux supporter la déformation mécanique que pourra imposer le substrat et donc de réduire les craquelures possibles dans le métal. De par l'absence d'équipement de PVD adapté et la difficulté de mettre au point un sol-gel stable à basse température, la fabrication de NGs intégrant un film d'AZO est toujours à l'étude et ne sera pas présentée dans ce manuscrit. Cependant, afin de rester dans la comparaison de films TCO déposés par PVD (cf. AZO sur substrat rigide section 4.5.2), nous avons ajouté des NGs intégrant un film d'ITO de 400 nm d'épaisseur. Le protocole de dépôt par PVD du film d'ITO, a été établi à partir des publications de Lien et al. [369] et Casper et al. [370], et est détaillé Annexe B. La résistance mesurée sur ce film d'ITO est de l'ordre de  $10^{-4}$  Ωcm (sur support rigide) et reste du même ordre de grandeur que le film d'AZO intégré dans les NGs rigides.

Parmi les performances électriques mesurées sur le banc de test, les courbes de tension et de puissance crêtes associées aux différents NGs flexibles sont rapportées Figure 4.25. Pour chacun des cas, ces courbes sont moyennées sur des séries de six dispositifs. Les NGs intégrant le film de ZnO (+Ti/Au) présentent la meilleure courbe de tension avec une  $V_{OC}$  moyenne de 4,7 V contre 2,4 V pour les dispositifs intégrant l'ITO (Figure 4.25a). La Figure 4.25b montre aussi

une puissance supérieure des NGs intégrant le ZnO avec une valeur moyenne de 225 nW contre 68 nW pour l'ITO (les barres de dispersion, plus grandes et rendant la figure inexploitable, ne sont pas représentées). Les tendances de performances observées sur les NGs rigides intégrant le ZnO se retrouvent donc bien sur leurs homologues flexibles.

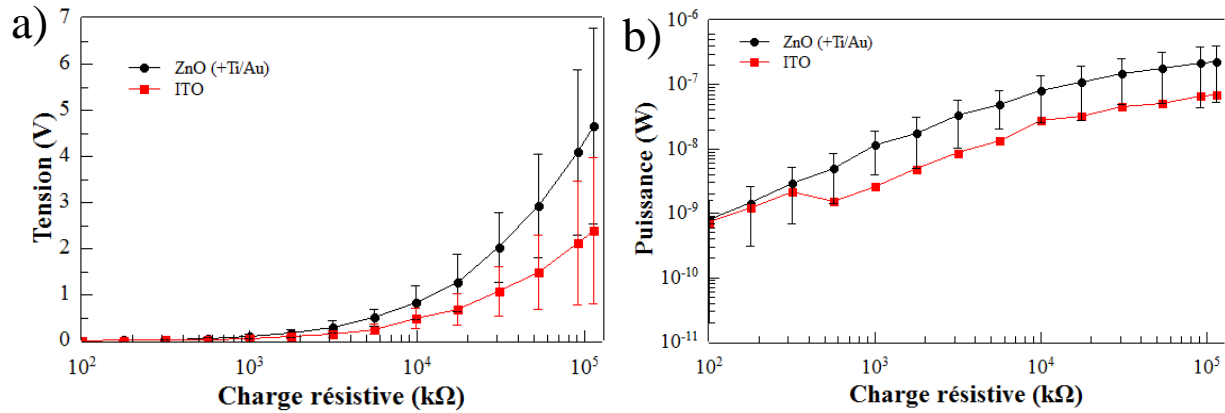


Figure 4.25 – Courbes de a) tension et b) puissance crêtes générées par les NGs à base de ZnO et d'ITO. Valeurs mesurées sur une gamme de charge résistive de 100 à 128 000 kΩ

Pour chaque série de NGs, les extrema de  $V_{OC}$  et de puissance obtenus par les meilleurs NGs de chaque série laissent envisager un potentiel très intéressant d'utilisation pour des applications pouvant être développées industriellement lorsque la dispersion des performances aura été réduite. En effet, le meilleur NG de la série intégrant le ZnO présente une  $V_{OC}$  de 7,5 V pour un maximum de puissance de 512 nW et le meilleur de la série ITO présente respectivement des valeurs de 5,0 V et 220 nW. Il semble donc que les dispositifs intégrant le ZnO sur électrode Ti/Au fournissent les meilleures performances électriques. Cependant, au vu des performances électriques non négligeables des NGs intégrant uniquement l'ITO, jouant le double rôle électrode/couche d'ensemencement, son potentiel de développement industriel moins coûteux en étapes de fabrication, temps et matériaux, est un peu plus confirmé.

#### 4.5.4 Tableau récapitulatif des performances des NGs rigides et flexibles

Cette section vise à rappeler et faire le bilan des performances électriques moyennes associées aux différents types de NGs développés au cours de ce projet et présentés dans ce chapitre. Le Tableau 4-8 rassemble à la fois les performances des NGs rigides et flexibles et il est clairement observable que le passage à un substrat flexible tel que le PDMS augmente significativement la puissance fournie. Dans le cas de NGs à base de ZnO sur électrode de Ti/Au, la puissance est en effet multipliée par treize lors du passage à la technologie flexible. L'utilisation d'une couche d'oxyde conducteur (AZO, ITO etc...) pour servir à la fois d'électrode et de couche de croissance devient aussi très intéressante lors du passage vers un substrat flexible car on observe une augmentation de la  $V_{OC}$  de plusieurs volts. Cette amélioration de la tension fournie par les dispositifs peut s'expliquer par la contribution piézoélectrique du PDMS comme mentionné section 4.1.2.3. Bien que nous n'ayons pas effectué de tests approfondis sur les propriétés mécaniques et électriques du PDMS, une simple expérience a été mise en œuvre afin de voir le possible impact de la présence du PDMS sur la réponse en tension des dispositifs. Pour cela, la tension fournie par un buzzer PZT a été mesurée à nu, puis recouvert d'un film de PDMS de 400 μm. Il en résulte que la présence du PDMS a permis l'augmentation de 4V de la tension fournie par le dispositif, pour une force appliquée de 3,6 N. Les résultats détaillés de mesures sont fournis en Annexe C.

Tableau 4-8. Performances moyennes associées aux NGs rigides et flexibles fabriqués à partir de différentes électrodes/sous-couches de croissance

NGs et couches d'ensemencement	Epaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	I <sub>SC</sub> (nA)	P <sub>pk</sub> (nW)	R <sub>opt</sub> (kΩ)	
<b>Rigides</b>	Au (+Ti)	200 (+100)	< 0,004	< 15	-	-
	ZnO (+Ti/Au)	100 (+200/100)	0,272 ± 0,032	214 ± 23	17 ± 3	562
	AZO	500	0,036	157	3	177
<b>Flexibles</b>	ZnO (+Ti/Au)	100 (+100/50)	4,7 ± 2,1	80 ± 44	225 ± 172	≈ 128 000
	ITO	400	2,4 ± 1,6	70 ± 54	68 ± 87	> 128 000

De manière générale, les NGs flexibles présentent donc de meilleures performances en tension et en puissance. Cependant, cela s'effectue pour des valeurs de R<sub>opt</sub> de l'ordre du MΩ, bien plus grandes que les valeurs en kΩ des NGs rigides. Par ailleurs, on assiste à une diminution par deux des valeurs d'I<sub>SC</sub> lors du passage au flexible ce qui peut s'expliquer par les effets viscoélastiques du substrat de PDMS. En effet, alors que la réponse en tension est souvent proportionnelle à la force appliquée au dispositif, la réponse en courant est en partie liée à la vitesse de déformation de celui-ci. La diminution du courant lors du passage au substrat flexible pourrait donc trouver son explication dans l'hypothèse que la réponse mécanique du PDMS à la déformation est moins rapide qu'un substrat rigide de Si. Par ailleurs, il a été observé une diminution de la conductivité des couches d'ITO et Ti/Au lors de leur transfert sur PDMS à cause d'un phénomène de diffusion à travers ce substrat. Cela pourrait aussi dégrader en partie le contact électrique et donc participer à la diminution du courant fourni par le NG.

Dans l'ensemble, le passage au flexible est bénéfique pour les performances des NGs mesurés en compression. Cependant, un travail reste à accomplir quant aux valeurs de courant dispensées qui restent très faibles pour espérer alimenter efficacement des charges externes telles que cela sera examiné dans la section suivante. Bien que le PDMS puisse théoriquement être responsable de cette diminution de courant, il semble que l'amélioration de l'effet piézoélectrique global des dispositifs, lors du passage au flexible, compense la perte de conductivité.

## 4.6 Raccordement du NG à des charges électriques externes

Les études et résultats exposés précédemment dans ce chapitre se sont focalisés sur les performances brutes des différents types de NGs rigides et flexibles développés afin d'évaluer leurs performances électriques. Cependant, les NGs ont toujours été testés sur le banc de mesure en étant raccordés à une charge rudimentaire ne permettant pas de stocker de l'énergie et ne remplissant aucune fonction. Cela permettrait une évaluation grossière de la charge optimale. Il s'agit donc dans cette partie, d'analyser les problématiques liées à l'adaptation des caractéristiques de nos NGs à des charges externes quelconques, et non purement résistives. Il est aussi question d'évaluer leur capacité d'intégration au sein d'un système fonctionnel englobant la récupération de l'énergie mécanique, la conversion en énergie électrique et la redistribution de cette énergie à un système externe.

### 4.6.1 Problématiques liées à l'adaptabilité des NGs à des charges externes

L'ensemble du système, entourant la chaîne de récupération et de conversion de l'énergie mécanique au cœur de notre recherche, est schématisé Figure 4.26. Au centre de cette chaîne se trouve le NG piézoélectrique, chargé de récupérer l'énergie mécanique auprès des sources ambiantes, pour la convertir en énergie électrique et la redistribuer à des charges externes. La

mise en place d'une telle chaîne de systèmes, fonctionnant ensemble et de manière optimisée, demande un travail d'ajustement en fonction des caractéristiques de chaque module.

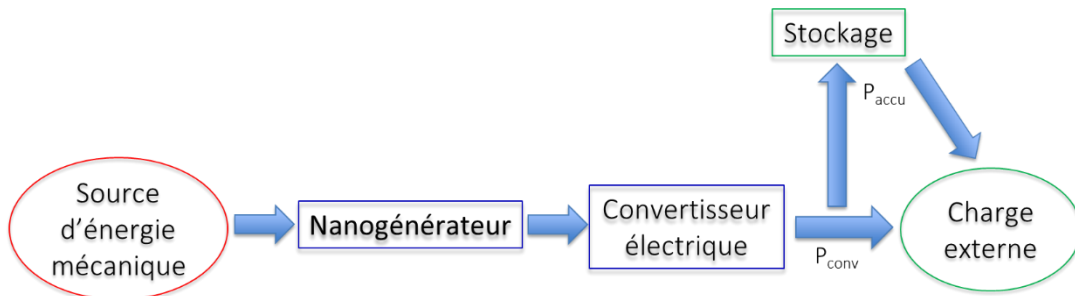


Figure 4.26 – Schématisation de la récupération d'énergie mécanique ambiante à sa conversion en énergie électrique disponible pour le stockage ou l'utilisation par des charges externes

Il s'avère qu'en amont de la chaîne, les sources d'énergie mécanique visées par les NGs sont extrêmement variées de par leur forme (vibration, impact, flexion, etc.) et leur disponibilité (signaux intermittents, impulsionnels, continus, etc.). Une des problématiques importantes liées à l'intégration des NGs dans cette chaîne est donc de trouver un moyen d'adapter la disponibilité de l'énergie convertie en fonction des besoins exprimés par les charges externes qui peuvent aussi présenter un fonctionnement continu ou intermittent. Pour répondre à cela, il est possible d'intégrer à cette chaîne des systèmes de faible stockage de l'énergie tels que des supercondensateurs ou des micro-batteries, qui permettront de restituer l'énergie électrique emmagasinée en fonction du besoin.

Par ailleurs, le NG fournit un signal alternatif qui n'est pas adapté à tous les dispositifs auquel il est rattaché. Il s'avère donc nécessaire d'intégrer un circuit convertisseur entre le NG et la charge externe, ceci afin de redresser le courant alternatif (AC) issu du NG en courant continu (DC) adapté aux charges externes. Des circuits développés et testés à cet effet, en partenariat avec l'institut Fraunhofer IIS, seront présentés dans la section suivante.

Une autre problématique, liée à l'optimisation de la chaîne de conversion de l'énergie, provient de la haute impédance interne des NGs fabriqués. A ce jour, les NGs présentent de grandes valeurs d'impédance associées à une dispersion non négligeable. Il s'agit donc dans un premier temps de destiner l'association de ces NGs à des charges externes présentant une impédance dans cette gamme. Cette problématique ne sera pas développée dans les sections suivantes mais continue de faire l'objet d'études, au sein du projet, de matériaux et de structures visant l'optimisation et la standardisation de cette valeur d'impédance interne.

#### 4.6.2 Partenariat avec Fraunhofer IIS

La recherche de solutions pour le développement d'un circuit, permettant de convertir le signal AC envoyé par les NGs en signal DC, adapté au fonctionnement de charges électriques ciblées, a été effectuée en partenariat avec l'institut de recherche Fraunhofer IIS basée à Nuremberg. Cette collaboration a eu lieu dans le cadre du projet EnSO.

Les schémas référencés Figure 4.27, présentent deux types de montages proposés lors de ce projet: un pont de quatre diodes (Figure 4.27a) permettant de redresser le signal et un doubleur de tension (DB) (Figure 4.27b) permettant de redresser le signal et de récupérer une tension en sortie avoisinant deux fois la valeur de tension d'entrée. Le pont redresseur (PR) à quatre diodes, ou pont de Graetz, permet de redresser le courant AC en DC. L'utilisation des diodes se fait par analogie à l'utilisation de clapets qui laissent passer le signal uniquement dans un sens pour aller charger le condensateur. Les quatre diodes sont placées de façon à être capables de récupérer le

signal à chaque alternance comme présenté sur le schéma Figure 4.27c. Le désavantage de ce circuit est cependant d'avoir une tension finale plus faible que prévue à cause de la double chute de tension qui s'opère dans les diodes. Le circuit Figure 4.27b quant à lui est communément appelé le doubleur de Latour, c'est un doubleur de tension symétrique à double alternance qui se compose de deux diodes et deux condensateurs et réalise un travail similaire au pont de diode à la différence, qu'en condition de circuit ouvert, il permet d'obtenir une amplitude de tension deux fois supérieure.

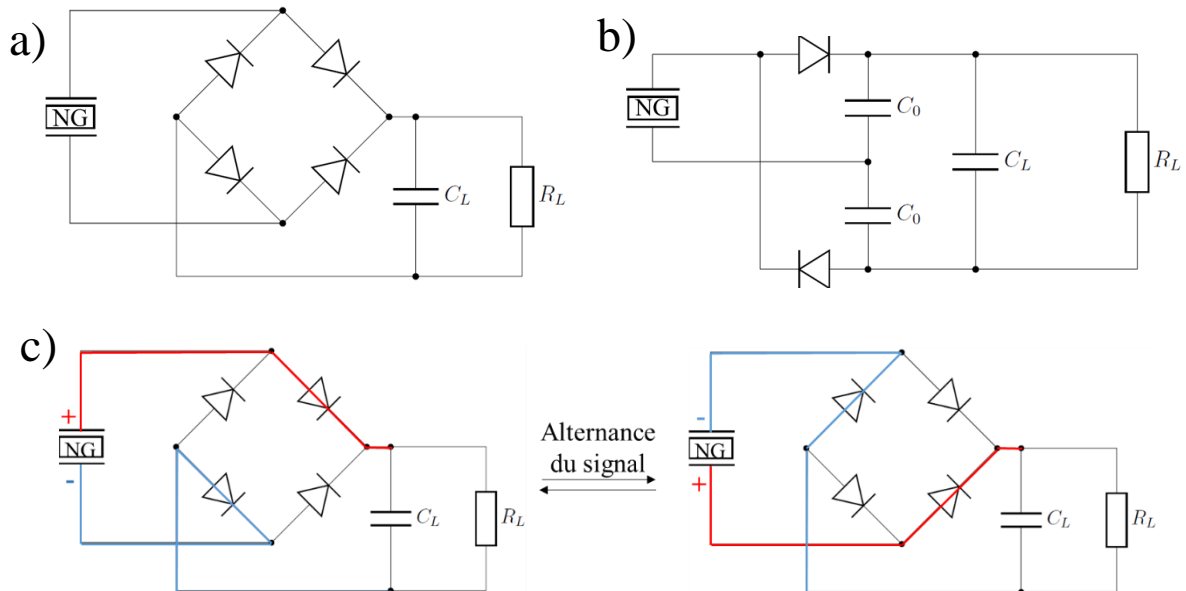


Figure 4.27 – Schématisques de l'intégration a) du circuit pont de quatre diodes redresseur et b) du circuit doubleur de tension, dans la charge d'un dispositif externe par un NG. Avec  $C_0=100$  pF,  $C_L=1\mu$ F le condensateur de stockage et  $R_L$  l'impédance du voltmètre. c) Schéma de récupération du signal alternatif et charge du condensateur grâce au pont quatre diodes

La carte comportant les circuits PR et DB mis au point par Fraunhofer est visible Figure 4.28a. Sur cette carte, nous nous intéresserons aux circuits PR1 et DB1, utilisant des diodes Schottky RB751S40 et aux circuits PR2 et DB2 utilisant des diodes Schottky 1PS76SB10. En parallèle, des circuits similaires PR3 et DB3 (Figure 4.28b) ont été développés au GREMAN avec l'utilisation de diodes à jonction p-n 1N4148.

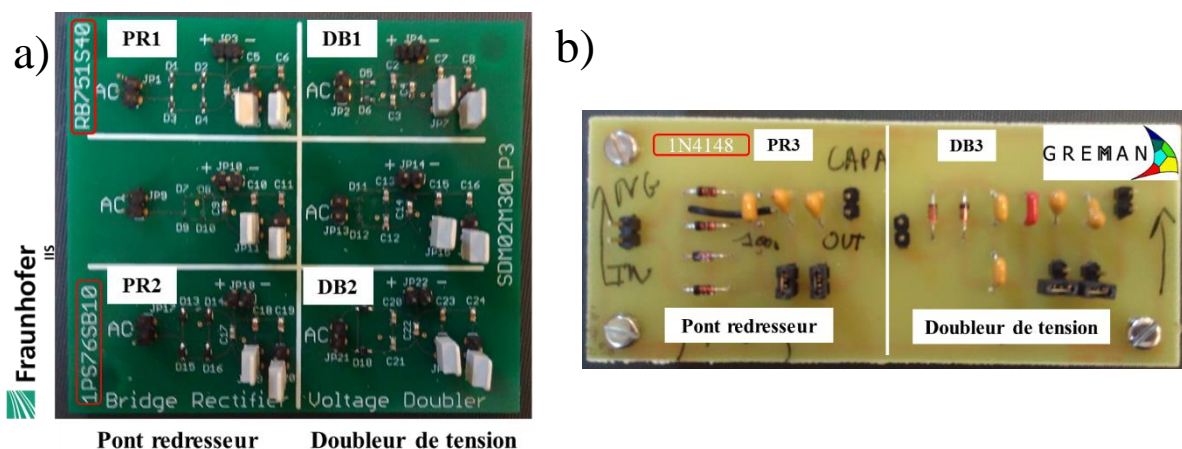


Figure 4.28 – Ponts de diode redresseurs (PR) et doubleurs de tension (DB) mis au point a) au Fraunhofer IIS et b) au GREMAN par Kevin Nadaud, avec l'utilisation de différents types de diodes dont le nom est entouré en rouge



Les caractéristiques associées à chaque type de diode et à chaque circuit ont été évaluées afin de déterminer l’adaptabilité de ces derniers à s’insérer dans la chaîne de récupération et conversion de l’énergie mécanique en énergie électrique. L’évaluation des performances, réalisée par Kevin Nadaud, a donc permis de faire un choix en amont sur les circuits que nous allons utiliser pour la charge de dispositifs de stockage, avec les NGs, qui sera détaillée dans les sections suivantes.

L’étude comparative des circuits a été réalisée en connectant l’entrée du circuit redresseur aux bornes d’un transducteur piézoélectrique PZT commercial (30 V, 4,7 kHz, 20 nF), sollicité mécaniquement par le banc de test. La tension de sortie du circuit redresseur est mesurée grâce à un multimètre Keithley, comme présenté précédemment section 4.3.

La Figure 4.29 présente la caractérisation à l’état passant et à l’état bloqué des diodes seules. Sur la Figure 4.29a, on retrouve la mesure du courant passant  $I_f$  en fonction de la tension appliquée  $V_f$  pour les trois diodes envisagées. Il s’avère que les diodes Schottky (RB751S40 et 1PS76SB10) sont capables de laisser passer le courant pour des valeurs de tension de seuil bien plus basses que la diode p-n (1N4148) avec des valeurs de tension de 0,15 ; 0,26 et 0,5 V, respectivement, pour un courant mesuré de 0,1 mA. Cependant, lorsqu’on regarde les courbes I-V exposées Figure 4.29b, on remarque qu’en fonctionnement bloqué la diode p-n donne une valeur de courant de pertes  $I_r$  plus faible de deux ordres de grandeur en comparaison de la diode Schottky 1PS76SB10 avec 18 nA contre 1,5  $\mu$ A, respectivement pour une tension  $V_r$  de 30 V. Nos NGs piézoélectriques fournissant de faibles valeurs de courant, travailler avec de circuits intégrant des diodes qui priorisent de faibles courants de fuite à l’état bloqué tels que RB751S40 (PR1 et DB1) et 1N4148 (PR3 et DB3), pourrait donc être un point important à fixer.

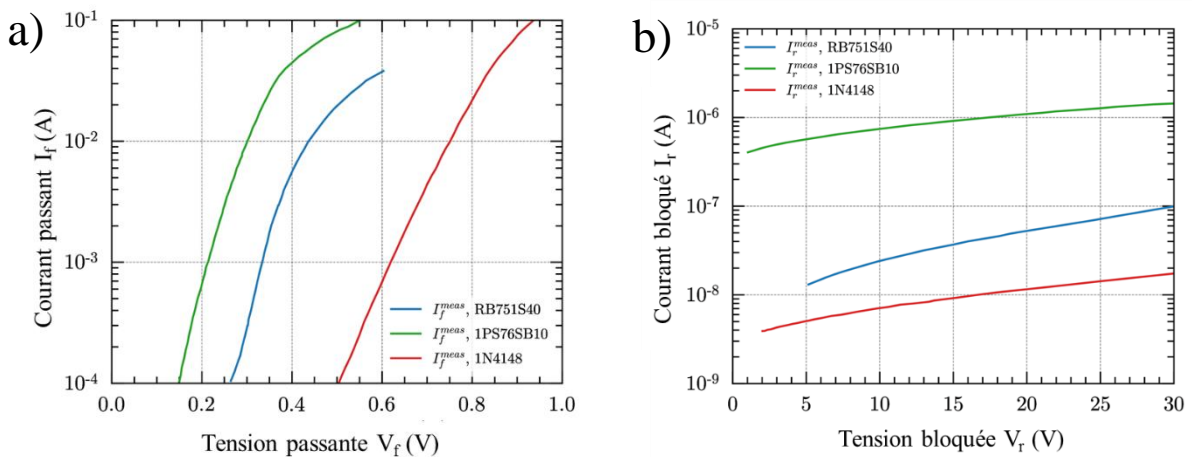


Figure 4.29 – Courbes de mesure de a) courant passant et b) courant de fuite en fonction de la tension et pour les différentes diodes utilisées dans chaque circuit

La mesure des performances des deux types de circuit a été effectuée en mesurant la tension aux bornes du condensateur, en fonction du temps, pour différentes charges résistives. Une courbe typiquement obtenue est présentée Figure 4.30. À  $t=0$ s, le condensateur est initialement déchargé et il se charge progressivement jusqu’à atteindre un régime établi (à partir de 5s pour le cas présenté ici). Afin d’estimer un temps de chargement, les courbes temporelles ont été ajustées grâce à une fonction du type  $v(t) = V_{ave}(1 - \exp^{-\frac{t}{\tau}})$ .  $V_{ave}$  représente la tension moyenne en régime établi et  $\tau$  permet d’estimer un temps de montée. En régime établi une ondulation résiduelle subsiste montrant la charge et la décharge du condensateur de stockage. Il

est possible d'estimer une puissance moyenne dissipé dans la charge à partir de la tension moyenne et de la charge considérée.

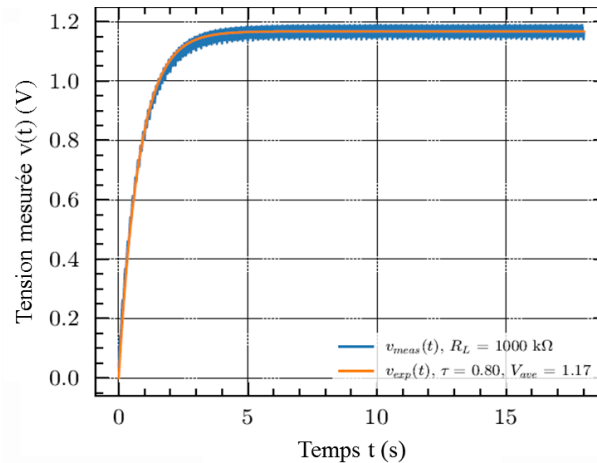


Figure 4.30 – Courbe classique obtenue lors de l'évaluation des performances des circuits utilisés. Mesure de la tension aux bornes du condensateur, en fonction du temps, pour une charge résistive de 1000 kΩ

Cette mesure ainsi que l'extraction des données ont été répétées pour différentes charges résistives fin de déterminer la charge optimale et l'influence de cette charge sur le temps de monté. Les résultats ainsi extraits pour les deux types de circuits PR et DB, et en fonction de la diode utilisée, sont présentés en fonction de la charge Figure 4.31.

La Figure 4.31a, consignait les courbes de transfert de puissance obtenues pour chacun des circuits à différentes valeurs de charge résistive, met clairement en évidence un manque de performance des circuits PR2 et DB2 intégrant la diode 1PS76SB10. Il s'agit ici de transférer le plus efficacement possible la puissance fournie par le buzzer PZT (ou NG) en entrée. En effet, tous les autres circuits atteignent des maxima de puissance relativement similaires et supérieurs à 1,5 μW lorsque les circuits PR2 et DB2 sont en dessous de 0,8 W. Par ailleurs, on remarque que le maximum de puissance des circuits PR1 et PR3 est obtenu pour une valeur de charge résistive plus faible, à 3 MΩ, contre 10 MΩ pour les circuits doubleurs de tension DB1 et DB3. Cette valeur de charge résistive est importante car si on se réfère aux courbes introduites Figure 4.31b, qui présentent la tension finale atteinte en fonction de la charge résistive, on remarque qu'à très haute valeur de charge, nous avons effectivement le double de tension obtenu pour les circuits de type DB comme cela est attendu. Cependant, en se plaçant entre les optimums de charge résistive de 3 et 10 MΩ, le profil de tension s'avère meilleur pour les circuits de type PR ce qui signifie que les circuits PR sont mieux adaptés aux plus faible charges résistives. On peut également noter que pour les circuits qui utilisent des diodes avec la plus basse tension de seuil, mais avec des courants de fuites plus grands (PR2 et DB2), la tension finale est plus faible que pour les deux autres circuits. Ainsi, les circuits PR3 et DB3 utilisant la diode p-n ayant un plus faible courant de perte (Figure 4.29b), donnent ici les meilleures tensions que les circuits PR2 et DB2 utilisant la diode Schottky avec une tension de seuil plus basse. Ce résultat peut paraître contre-intuitif mais cela montre bien l'importance des courants de fuites des diodes dans le cas des NG qui fournissent des faibles courants et le fait qu'ils doivent être limités au maximum.

En outre, la Figure 4.31c, qui dépeint le temps de charge  $\tau$  du condensateur  $C_L$ , montre que les circuits PR permettent d'atteindre la tension de charge finale plus rapidement qu'avec la topologie DB. A 10 MΩ, la charge s'effectue en 2,25 s pour PR1 et PR3 contre environ 6,25 s pour DB1 et DB3.

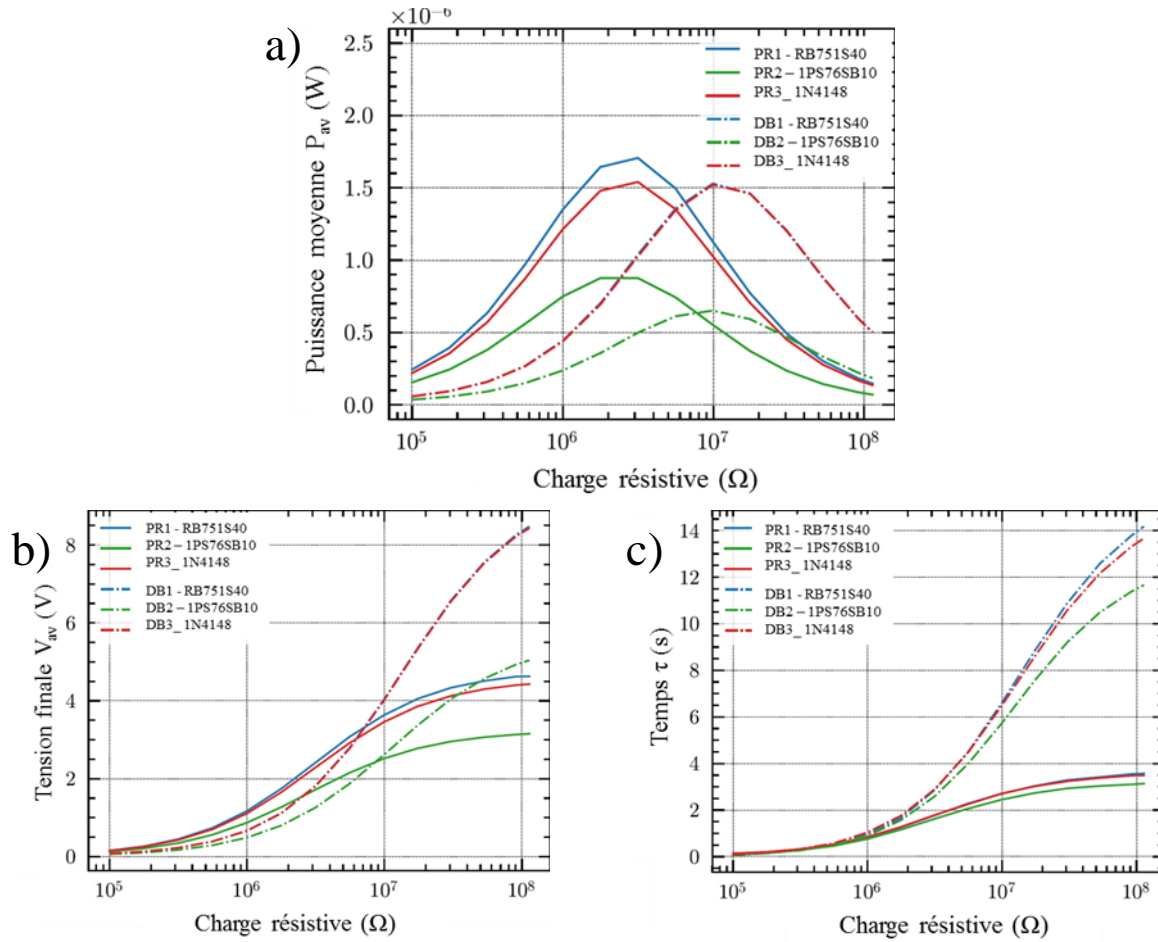


Figure 4.31 – Courbes de a) puissance moyenne, b) tension finale et c) temps de charge  $\tau$  des différents circuits PR et DB en fonction de la charge résistive appliquée et pour une capacité  $C_L$  de  $1 \mu\text{F}$

A l'issue des premiers tests d'évaluation des circuits, il s'avère que les ponts redresseurs PR1 et PR3 fabriqués respectivement par le Fraunhofer IIS et le GREMAN donnent des performances très similaires en puissance (5 % de différence) et en tension. Sur de plus faibles valeurs de charge résistive, ils ont donc été préférés aux circuits doubleurs de tensions DB1 et DB3. Par ailleurs, les circuits PR1 et PR3 sont intéressants pour nos NGs puisqu'ils s'adapteront plus facilement aux faibles courants fournis par les NGs, alors que les DB1 et DB3 sont intéressants pour des dispositifs fournissant de faibles tensions. Les circuits PR1 ou PR3 sont donc choisis pour les essais de charge de condensateurs et de supercondensateurs détaillés dans la section suivante.

### 4.6.3 Partenariat avec Nawa Technologies

Dans le cadre du projet ANR-Flexible, un partenariat avec Nawa Technologies a été établi afin de répondre aux problématiques liées au stockage et à la disponibilité de l'énergie en mettant en relation les NGs développés par le GREMAN et les supercondensateurs développés par Nawa Technologies. Le but est donc de tester les NGs sur une application réelle et d'en évaluer les performances à travers des cycles de charge et décharge des supercondensateurs.



#### 4.6.3.1 Technologie de supercondensateurs

Le développement des technologies de supercondensateurs continue d'alimenter l'intérêt de la Recherche par leurs caractéristiques complémentaires des condensateurs et batteries. En

effet, les supercondensateurs sont reconnus pour leur haute densité de puissance, leur temps de charge et décharge extrêmement court ainsi que leur durabilité, ce qui en fait des systèmes de stockage d'électricité pouvant fournir une grande quantité d'énergie sur une période très courte [371]. En plus d'être utilisés pour des applications de récupération d'énergie [372], ils sont aussi intégrés dans le milieu automobile ou aéronautique. Les supercondensateurs sont communément appelés supercondensateurs électrochimiques et se déclinent en deux familles ; les supercondensateurs électrostatiques dont les matériaux formant les électrodes ne sont pas électrochimiquement actifs, et les supercondensateurs faradiques dont les électrodes sont activées. Ici, nous nous intéressons uniquement aux supercondensateurs électrostatiques.

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs se base sur une capacité de double couche électrochimique, un concept développé par Helmholtz en 1853. En effet, comme le décrit la Figure 4.32, un supercondensateur est composé de deux électrodes poreuses plongeant dans un électrolyte et séparées par une membrane isolante électriquement et poreuse. Une double couche électrique apparaît sur chaque interface électrolyte-électrolyte de sorte qu'il s'agit en fait schématiquement de la mise en série de deux condensateurs dans une seule cellule. Les charges sont stockées par l'adsorption électrostatique des ions de l'électrolyte à la surface des électrodes. Ces mécanismes de stockage non faradiques présentent l'avantage de ne pas entraîner de changement de composition chimique au sein de la cellule puisqu'aucune réaction d'oxydo-réduction n'a lieu [373].

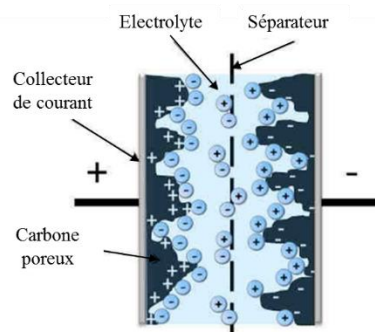


Figure 4.32 – Structure d'un supercondensateur [374]

Parmi les types de matériaux utilisés dans la fabrication des électrodes, on retrouve trois grandes familles: i) les matériaux carbonés, ii) les oxydes métalliques et iii) les polymères conducteurs [373].

Les matériaux carbonés ont beaucoup été étudiés pour le développement de systèmes électrochimiques et il s'avère que chaque type de système requiert le développement d'une structure d'électrode carbonée bien spécifique. Au sein des matériaux carbonés on peut trouver par exemple le charbon actif, bien moins coûteux que les oxydes métalliques ou les polymères conducteurs ou encore les nanotubes de carbone. Les électrodes en carbone poreux (notamment nanoporeux) présentent l'avantage de stocker une plus grande quantité de charges du fait de leur plus grande surface spécifique. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une faible résistivité associée à une stabilité électrochimique et une très bonne distribution de leurs mésopores.

L'utilisation d'oxydes métalliques ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , etc.) dans la fabrication de supercondensateurs permet l'accès à une meilleure densité d'énergie en comparaison des matériaux carbonés, ce qui est un point non négligeable puisque la densité d'énergie est le point faible de cette technologie. Par ailleurs les oxydes métalliques sont des matériaux plus stables que les polymères conducteurs.

Les polymères conducteurs sont, quant à eux, très intéressants puisque leur faible impact environnemental et leur faible coût industriel s'associent à de hautes performances du point de vue de leur large gamme de tension, de leur bonne conductivité et de leur capacité de stockage ainsi que de leur porosité. Cependant, l'utilisation de tels matériaux s'accompagne de déformations qui introduisent des problématiques liées à des changements de morphologie non souhaitées demandant encore des efforts d'optimisation.

Les efforts d'optimisation des matériaux constitutifs des électrodes au sein des supercondensateurs s'orientent donc aujourd'hui vers la création de matériaux hybrides alliant par exemple les matériaux carbonés et poreux aux oxydes métalliques afin d'obtenir des systèmes de haute capacité tout en augmentant les valeurs de densité d'énergie.

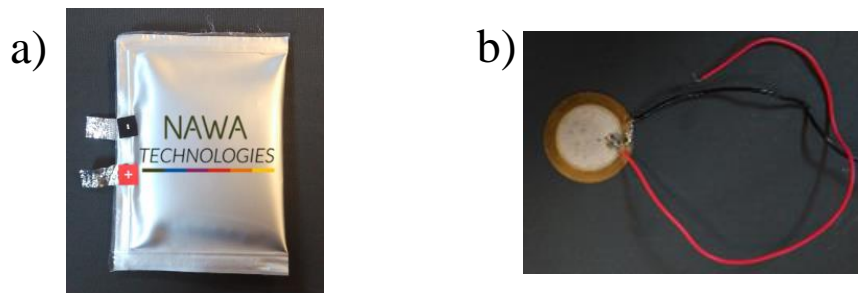


Figure 4.33 – a) Supercondensateur Nawa Technologies et b) Buzzer PZT utilisé pour la charge du supercondensateur

Dans le cadre de ce projet, le supercondensateur électrostatique (Figure 4.33a) fourni par Nawa Technologies se base sur l'utilisation de nanotubes de carbone et possède une capacité de 20 mF pour une tension de 4,8 V.

### 4.6.3.2 Tests de charge avec un buzzer PZT

Les premiers tests de charge et de décharge du supercondensateur fourni par Nawa Technologies ont été effectués à l'aide d'un transducteur piézoélectrique PZT commercial (Figure 4.33b) présenté précédemment, afin de servir de référence. Le montage connectant le buzzer PZT au supercondensateur a été réalisé selon la Figure 4.27a, à l'aide du circuit PR3 présenté dans cette section et avec une valeur de charge résistive  $R_L$  fixée à 100 M $\Omega$ . La sollicitation mécanique à la surface du buzzer a été, quant à elle, appliquée grâce au banc de test (Figure 4.11a, section 4.3.2.1) avec une amplitude de force appliquée de 2,3 N à une fréquence de 30 Hz.

La courbe présentée Figure 4.34 dépeint le profil de charge en tension du supercondensateur par le buzzer PZT au cours du temps. La mesure a été réalisée pour des temps de 1h et 4h et montre qu'on atteint 3 V de charge en 4 h. La charge n'est pas linéaire et s'avère plus rapide dans la première heure avec environ 1,2 V atteints.

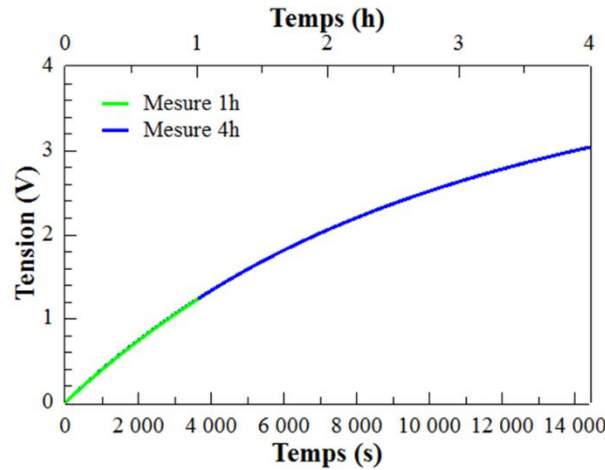


Figure 4.34 - Courbe de charge en tension du supercondensateur à l'aide du buzzer PZT

Le PZT, réputé pour ses bonnes propriétés piézoélectriques, permet ici de vérifier que la chaîne de récupération, de conversion et de stockage de l'énergie mécanique en énergie électrique, est viable et fonctionnelle. On obtient ainsi des premiers résultats encourageants qui laissent envisager des résultats prometteurs pour les NGs flexibles. Au vu des performances électriques de nos NGs, nous nous attendons cependant à une charge plus lente, du fait des courants fournis par les NGs, bien plus faibles que ceux fournis par le buzzer PZT.

#### 4.6.3.3 Tests de charge avec un NG

Les NGs développés au sein de ce projet ont montré du potentiel sans toutefois atteindre les performances d'un buzzer PZT tel que celui utilisé précédemment avec le supercondensateur fourni par Nawa Technologies. Les tests de charge par nos NGs ont donc été effectués graduellement en démarrant par des condensateurs de plus faible capacité. Pour cela, deux NGs flexibles basés sur une sous-couche de Ti/Au/ZnO ( $V_{OC} = 4,9$  V ;  $I_{SC} = 133$  nA ;  $P_{pk} = 228$  nW) et ITO seul ( $V_{OC} = 5,0$  V ;  $I_{SC} = 31$  nA ;  $P_{pk} = 220$  nW), respectivement, et ayant démontré des performances prometteuses parmi les différentes structures étudiées (Tableau 4-8) ont été choisis. Ils ont servi à la charge de trois dispositifs, à savoir : deux condensateurs de capacités respectives de  $47 \mu\text{F}$  et  $330 \mu\text{F}$  et le supercondensateur fourni par Nawa Technologies de capacité  $20$  mF. Les conditions de test ont été fixées à sollicitation mécanique d'amplitude  $3$  N et de fréquence  $30$  Hz pour des durées croissantes de  $2$ h,  $4$ h et  $8$ h de charge des dispositifs de  $47 \mu\text{F}$ ,  $330 \mu\text{F}$  et  $20$  mF respectivement. Il est intéressant de voir, ici, la qualité de la charge des différents NGs, ainsi que de comparer les performances de ces derniers lorsque sollicités de manière intensive.

La Figure 4.35 présente le profil de charge des condensateurs de  $47 \mu\text{F}$  et  $330 \mu\text{F}$  par les NGs à base de Ti/Au/ZnO et ITO.

Lors de la charge du condensateur de  $47 \mu\text{F}$  pendant  $2$ h (Figure 4.35a), les deux types de NGs à base de ZnO et d'ITO permettent d'atteindre une tension similaire de  $4,23$  et  $4,11$  V, respectivement, aux bornes du condensateur. Le NG intégrant l'ITO a permis une charge plus rapide par rapport au NG intégrant le ZnO. En particulier sur la zone des trente à quarante-cinq premières minutes de charge, la courbe du NG avec l'ITO est supérieure en tension à celle du NG avec le ZnO d'environ  $0,7$  V. Cependant, on observe une inversion de tendance vers  $1$ h45 de charge où le NG intégrant l'ITO semble ralentir et atteindre un palier de tension lorsque le NG intégrant le ZnO continue la charge du condensateur avec un comportement quasi linéaire dans le temps. Ce phénomène d'inversion est surprenant et reste difficile à expliquer. Cela pourrait provenir d'une différence d'impédance interne, des harmoniques qui contribuent

différemment à la charge du condensateur, car la sollicitation n'est pas sinusoïdale, ou encore du vieillissement plus rapide d'un dispositif par rapport à l'autre. Des mesures complémentaires sont actuellement en cours pour déterminer l'origine de ce phénomène.

La charge du condensateur de capacité 330  $\mu\text{F}$ , présentée Figure 4.35b, a été effectuée pendant 4h par chacun des NGs choisis. Un comportement similaire de charge des deux NGs (ZnO et ITO) est observable jusqu'à 3024 s (50 min), avec une légère supériorité de la tension fournie par le NG intégrant l'ITO. Au-delà de ce temps, une nette différenciation du comportement s'effectue et résulte en une tension de charge finale du NG intégrant le ZnO bien supérieure à celui intégrant l'ITO, avec des valeurs de tension de 3,31 V et 1,99 V, respectivement. Il semble assez surprenant d'observer une telle différence de tension de charge finale entre les deux dispositifs possédant la même  $V_{OC}$  et comme mentionné précédemment, la compréhension de ces résultats est encore à l'étude.

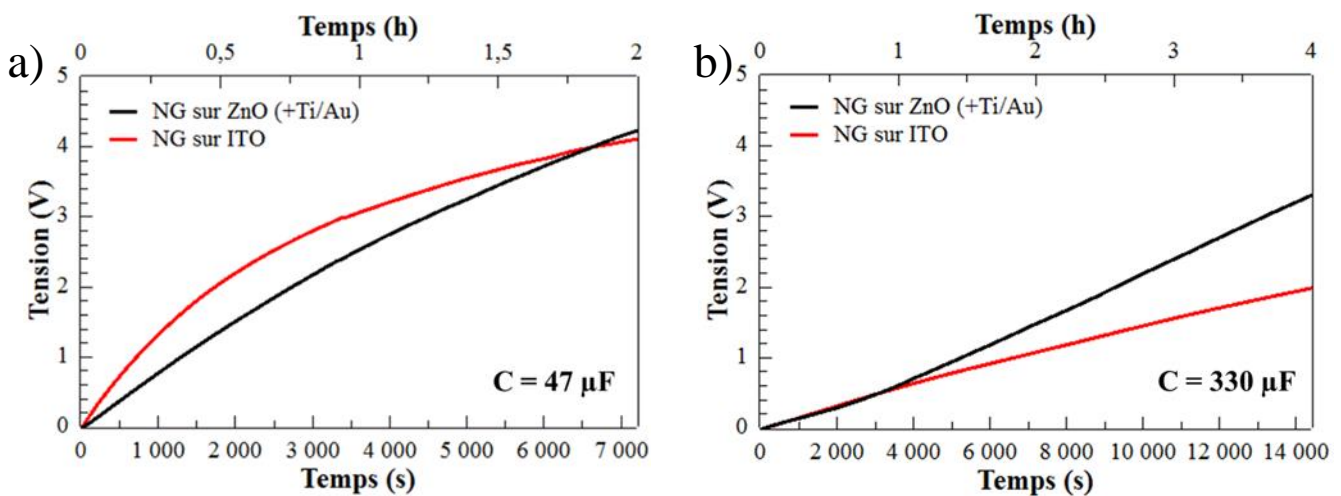


Figure 4.35 - Profil de charge d'un condensateur de a) 47  $\mu\text{F}$ , 25 V et b) 330  $\mu\text{F}$ , 65 V, par deux NGs de  $V_{OC}$  4,9 V, pour une résistance de 100  $\text{M}\Omega$

La charge de ces deux condensateurs par les NGs ZnO et ITO démontre bien l'adaptabilité de ces technologies au développement d'un AMES (Autonomous Micro Energy Source) qui est l'objectif final du projet Européen EnSO. Le temps de charge reste encore relativement long devant les besoins des certaines applications industrielles, mais pourrait convenir à des applications ne nécessitant pas des envois d'informations quotidiens. Cependant ces premiers tests représentent une preuve de concept pour le projet EnSO. Et bien que les NGs intégrant les sous-couches de ZnO sur électrode Ti/Au présentent un meilleur profil de collection de charges par rapport aux NGs intégrant l'ITO, les performances de ces derniers attestent d'un bon potentiel pour le remplacement des électrodes multicouches Ti/Au/ZnO dans les NGs futurs.

Sur la Figure 4.36, la charge du supercondensateur par les NGs flexibles intégrant le ZnO (+Ti/Au) et l'ITO, sollicités à 3 N et 30 Hz, a été évaluée pendant 8 h, et le profil de charge du dispositif par le buzzer PZT sollicité à 2,3 N pendant 4 h, est aussi rappelé pour comparaison. Les courbes présentées montrent qu'en 8 h la tension de charge atteint 0,18 V pour le NG à base de ZnO et 0,05 V pour le NG à base d'ITO. Ces valeurs sont, sans surprise, très faibles en comparaison des 3 V atteints en 4 h par le PZT. Globalement, les faibles performances de charge des NGs peuvent s'expliquer en partie par les fuites de courant trop importantes du supercondensateur qui ne sont pas assez compensées par le courant fourni par les NGs. Les pertes semblent très vraisemblablement devenir significatives au point d'affecter de manière

prépondérante les performances de charge des NGs. Il est possible d'augmenter l'amplitude de la force mécanique s'exerçant sur le NG afin de générer plus de courant, cependant cela nous éloignerait de conditions réelles de récupération de micro-sources d'énergie et cela ne résoudrait pas intrinsèquement le problème.

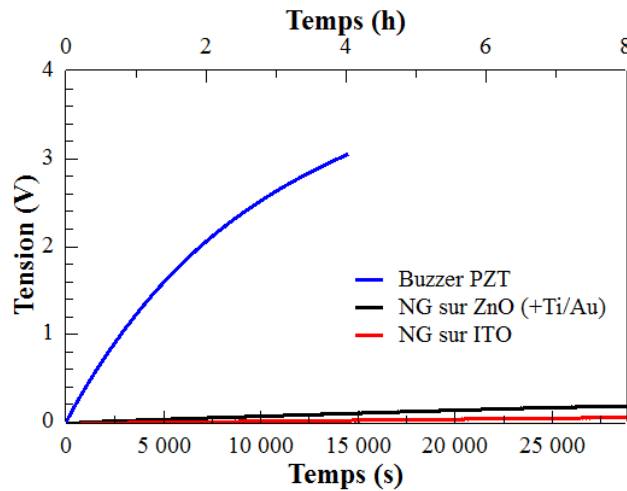


Figure 4.36 – Comparaison des profils de charge du supercondensateur par le buzzer PZT et par les deux NGs, pour une résistance de 100 M $\Omega$

A l'issue des tests qui ont permis de solliciter les dispositifs pendant un total de 14 h, il est à noter une dégradation plus rapide du NG intégrant la sous-couche d'ITO. En effet, il semble que l'adhésion entre d'une part la partie ITO/NFs et d'autre part l'électrode supérieure et le PDMS d'encapsulation, ne soit pas optimale. Au bout de plusieurs heures de sollicitation la partie supérieure du PDMS tend à se désolidariser du reste du dispositif. Un travail d'optimisation de l'adhésion reste donc à réaliser sur les NGs intégrant l'ITO. Nos NGs nécessitent encore une optimisation significative de manière à augmenter les valeurs de courant qu'ils peuvent fournir, afin de compenser l'effet des courants de fuite des supercondensateurs. En effet, c'est aujourd'hui un facteur important qui vient limiter les perspectives d'intégration des NGs dans une chaîne de récupération, de conversion et de stockage de l'énergie mécanique en énergie électrique. Cependant, ces premiers tests ont, tout de même, permis de mettre en place cette chaîne fonctionnelle de micro-source d'énergie autonome AMES, ce qui démontre la faisabilité du projet.

## Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de présenter la technologie de NG piézoélectrique à laquelle notre travail a contribué tout au long de ce projet. La méthode standard de fabrication d'un NG rigide a été détaillée ainsi que son adaptation lors du passage à un substrat flexible. Un banc de test a aussi dû être mis au point par l'équipe afin d'obtenir une répétabilité et une fiabilité des conditions de mesure des performances de nos NGs. Ce banc de test continue d'évoluer afin d'affiner les mesures et de s'approcher de conditions de sollicitations mécaniques réelles.

Dans un premier temps, les conclusions présentées au Chapitre 2 sur l'optimisation morphologique et cristalline des NFs de ZnO et de la sous-couche de croissance, ainsi que les efforts de compréhension du comportement des défauts au sein du ZnO ont pu être mis à l'épreuve, dans ce chapitre, avec la fabrication de NGs rigides. D'une part, il s'avère que les optimisations des NFs liées à l'épaisseur et au recuit effectué sur les couches d'ensemencement de ZnO n'ont pas donné les effets escomptés sur les performances des NGs qui en découlent. En



effet, contrairement à ce qui était attendu, la diminution de l'épaisseur de 100 nm à 5 nm n'a pas donné une amélioration des performances des NGs fabriqués. Par ailleurs, l'étape de recuit des NFs de ZnO à 400°C, qui avait prouvé l'amélioration morphologique de ces derniers et la nette amélioration de leur alignement, n'a pas été validée par les performances électriques. En effet, l'étape de recuit à 400°C semble en partie responsable de la dégradation de l'électrode d' Au qui a rendu l'évaluation des performances des NGs inexploitable du fait des nombreux courts-circuits observés. D'autre part, l'étude menée sur les NGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés à différents pH de croissance hydrothermale a, quant à elle, été soutenue par les performances électriques obtenues. Il s'avère que les NFs ayant subi un pH de synthèse de 7,5, et possédant en conséquence un plus faible taux de défaut que les NFs synthétisés à pH 11,5, donnent une meilleure réponse en puissance (9 nW à pH 7,5 contre 5,6 nW à pH 11,5) comme cela était attendu. A ces résultats s'ajoute une dispersion bien plus faible des mesures effectuées sur les NGs de la synthèse à pH de 7,5, laissant supposer une meilleure reproductibilité du procédé.

Dans un second temps, l'optimisation de la structure complexe et multicouche des NGs a été menée, en commençant par l'étude de l'intégration d'une couche d'AZO en comparaison avec l' Au et le ZnO, l'AZO pouvant servir à la fois d'électrode inférieure et de couche d'ensemencement pour la croissance des NFs de ZnO. Les couches de ZnO et d'AZO ont montré un rôle primordial dans la croissance des NFs de ZnO en favorisant une meilleure homogénéité de croissance. L'évaluation des performances des NGs qui en sont issus ont clairement confirmé de meilleurs résultats pour les NGs incluant la sous-couche de ZnO avec une  $V_{OC}$  de 292 mV pour une valeur de charge résistive de 100 000 k $\Omega$ . En dépit de plus faibles performances, probablement dues au faible rapport d'aspect de leurs NFs, les caractérisations électriques des couches d'AZO présentent néanmoins un bon potentiel pour leur intégration dans les NGs en substitution de l'électrode et de la couche d'ensemencement. Avec des ajustements futurs du rapport d'aspect des NFs, ces résultats sont prometteurs d'applications industrielles. Le remplacement de l'électrode métallique et de la couche de ZnO permettrait, en effet, d'offrir une solution technique économiquement compétitive et plus rapide pour l'industrie, tout en limitant l'usage de ressources métalliques. Par ailleurs, l'utilisation de l'AZO comme électrode présente de bonnes perspectives d'adaptabilité à la fabrication de NGs flexibles, là où les problèmes de délamination et de craquelures des électrodes métalliques sont rapportés lors des tests en flexion des NGs.

La troisième partie de ce Chapitre nous a amenés à tester la mise en place de nos différents développements technologiques sur des substrats flexibles de PDMS. L'évaluation de l'adaptabilité de la synthèse et des performances électriques, émanant des NFs de ZnO, a été effectuée à travers la fabrication de trois types de NGs flexibles intégrant respectivement les couches d'ensemencement de ZnO (+Ti/Au) et d'ITO. L'ensemble des NGs flexibles a donné d'excellentes valeurs crêtes de  $V_{OC}$  et de puissance par rapport aux dispositifs rigides, allant jusqu'à 7,5 V et 512 nW pour les NGs avec sous-couche de ZnO. Les dispositifs intégrant l'ITO, ont quant à eux donné des performances permettant de confirmer la faisabilité du projet d'intégration unique de ces films comme électrode et couche d'ensemencement qui s'avèreraient être un atout industriel.

Enfin, un partenariat fructueux a été mis en place avec l'institut Fraunhofer-IIS et la société Nawa Technologies pour la charge de dispositifs externes tels que des condensateurs et des supercondensateurs par nos différents NGs et ceci grâce au développement et à l'utilisation d'un circuit redresseur AC-DC. En comparaison de l'utilisation d'un buzzer PZT, la charge du supercondensateur par nos NGs piézoélectriques intégrant des NFs de ZnO s'est révélée assez compliquée et peu efficace à cause d'un courant de fuite trop important des supercondensateurs

et ne pouvant être compensé par les faibles intensités de courant fourni par le NG. En effet, le supercondensateur a atteint des tensions de 0,18 V (ZnO/Ti/Au) et 0,05 V (ITO) en un temps de charge de 8 h, contre 3 V en 4 h pour le PZT. Cependant, à l'issue de ces partenariats, une chaîne fonctionnelle de récupération, de conversion et de stockage de l'énergie mécanique en énergie électrique a pu être établie, ce qui laisse présager du potentiel d'industrialisation des NGs pour de futures applications dans les AMES.

Ce chapitre a su souligner les performances existantes et intéressantes des NGs piézoélectriques à base de NFs de ZnO, ainsi que la marge d'optimisation et d'adaptation de cette technologie qu'il lui est encore possible d'atteindre en vue d'une industrialisation.

## Conclusion générale et Perspectives

Ce travail de thèse, visant l'optimisation de la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils d'oxyde de zinc, a été mené à la fois du point de vue du matériau et du démonstrateur, celui-ci étant inséré dans une chaîne complète de micro-source d'énergie autonome (AMES). Ainsi, l'approche a consisté à travailler en parallèle sur la synthèse du ZnO, matériau piézoélectrique et cœur de notre technologie, et sur les performances des NGs finaux. Cette approche reste complexe puisqu'elle demande à la fois d'optimiser les propriétés des NFs de ZnO, tout en se pliant au cadre et aux limitations imposées par leur intégration dans le dispositif électromécanique multi-matériaux qu'est le NG. Elle a cependant permis de suivre et de confronter en direct l'évolution des performances électriques des NGs, en fonction des changements apportés à la croissance de NFs de ZnO.

Le premier chapitre de ce manuscrit a permis de présenter le contexte dans lequel se déroule cette thèse et de mettre en avant les enjeux autour de l'alimentation en énergie des systèmes microélectroniques embarqués. Devant le besoin d'autonomie énergétique de ces systèmes, ainsi que la finitude des ressources requises pour leur fabrication, il s'avère nécessaire de concevoir des convertisseurs d'énergie implantés directement au plus proche du besoin, et d'utiliser des matériaux disponibles et plus respectueux de l'environnement. Les nombreuses propriétés (électriques, optiques, semiconductrices, etc...) du ZnO expliquent la persévérance de la Recherche à le travailler sous différentes formes et à l'intégrer dans des dispositifs multiples et variés (photodétecteurs, NGs, cellules solaires, détecteurs de gaz, etc...). Ces dernières années, en croisant simulations et expériences, le GREMAN a fait évoluer ses compétences, pour aboutir à la synthèse de NFs de ZnO par croissance hydrothermale, afin de réaliser des NGs multi-matériaux fonctionnels. Ces choix stratégiques, vis-à-vis des types de synthèse de NFs de ZnO et des procédés de fabrication des NGs, ont eu pour but d'attester de la faisabilité d'une telle technologie. D'autre part, cela vise à s'approcher graduellement de conditions semi-industrielles viables et de performances électriques et physiques pouvant répondre aux besoins des utilisateurs finaux.

L'étape de croissance hydrothermale des NFs de ZnO n'est pas triviale puisque, contrairement à d'autres techniques telles que la VLS, elle donne lieu à des NFs dont l'orientation et la morphologie s'avèrent plus aléatoires. Cependant, comme mentionné précédemment, ce type de synthèse donne accès à un plus grand potentiel d'industrialisation puisqu'elle est moins coûteuse et simple à mettre en place. Elle présente, par ailleurs, l'avantage d'une flexibilité quant au choix des précurseurs et à l'influence des différents paramètres de synthèse (pH, température, temps de croissance) sur la morphologie et la vitesse de croissance des NFs. Il a donc été question, au cours du second chapitre, de mieux comprendre et maîtriser ces paramètres de synthèse, afin de tester les limites structurales des NFs. La gestion des caractéristiques morphologiques (taille des grains, rugosité, etc...) de la couche d'ensemencement s'est révélée être un facteur déterminant pour le contrôle de l'alignement et de la forme des NFs de ZnO. En effet, la réduction de l'épaisseur (de 100 à 5 nm) et de la puissance RF de dépôt (de 150 à 65 W) des sous-couches de ZnO, permet d'améliorer l'alignement selon l'axe  $c$  ainsi que d'obtenir une homogénéisation de taille des NFs de ZnO. Ce résultat est d'autant plus vrai avec l'ajout d'une étape de recuit de la couche d'ensemencement qui vient améliorer les sites de nucléation. Les paramètres externes sont aussi à même de jouer un rôle régulateur dans la croissance des NFs de ZnO. En effet, il a été observé une évolution de la forme cylindrique des NFs de ZnO vers la

forme crayon, lors du passage d'une température de croissance de 80 à 85°C. Au-delà de 82°C, l'existence du gradient de température entre la base et la pointe du NF s'avère influencer différemment les cinétiques de croissance des plans cristallins (0001) et (1010), changeant ainsi la morphologie finale. La dernière partie de ce chapitre s'est penchée sur l'influence de paramètres internes à la synthèse avec notamment la gestion du pH du milieu qui intervient dans la libération des espèces en solution et dans la cinétique de croissance du NF. Une croissance hydrothermale de pH supérieur à 11,5 s'est donc révélée plus efficace en terme de vitesse de croissance (30-50 nm/min) des NFs, tout en présentant un taux de défaut plus élevé que des NFs issus d'une croissance à pH neutre proche de 7,5.

L'étude du taux de défauts introduits dans les NFs lors de leur croissance est une thématique importante à aborder pour l'optimisation des propriétés du ZnO puisque ces défauts semblent majoritairement responsables de l'écrantage de l'effet piézoélectrique au sein des NFs et, par conséquent, de la diminution des performances des NGs. Le troisième chapitre de ce manuscrit a donc tenté de cerner les types de défauts présents dans les NFs de ZnO ainsi que leur répartition et leur comportement en fonction de l'ajout d'une étape de traitement thermique, et ce pour des NFs issus des synthèses : homogène en solution et hétérogène sur substrat. Les NFs de ZnO synthétisés se sont avérés être fortement dopé n. Les analyses RPE ont permis de montrer une plus forte concentration des défauts paramagnétiques au cœur des NFs, diffusant vers la surface lorsqu'augmente la température de recuit sous flux d'O<sub>2</sub>. Grâce aux analyses de PL, l'origine des défauts présents dans les NFs non recuits et issus des deux mécanismes de nucléation, peut majoritairement être attribuée aux V<sub>O</sub>. Lors du recuit, un réarrangement de la maille cristalline s'opère, aidant ainsi à la diminution de la contribution des V<sub>O</sub>. Cependant, cela provoque l'introduction d'autres types de défauts tels que les O<sub>i</sub>. Par ailleurs, la comparaison des NFs de ZnO issus des nucléations homogène et hétérogène a permis de mettre en évidence l'apparition, avec le recuit jusqu'à 450°C, de V<sub>Zn</sub> uniquement dans les NFs issus de la nucléation homogène. Puisque les atomes d'H sont souvent reconnus comme dopants du ZnO, pouvant interagir avec d'autres défauts tels que les V<sub>Zn</sub> et ainsi bloquer leur émission, une hypothèse a été émise, présentant le support de croissance hétérogène des NFs comme point d'ancrage des atomes H. Il semble, en effet, que la diffusion des atomes d'H s'effectue en dessous de 450°C dans les NFs issus de la nucléation homogène, permettant ainsi aux V<sub>Zn</sub> et autres impuretés d'être libérées et de pouvoir à nouveau émettre un signal lors des mesures.

Ces trois premiers chapitres ont été d'une importance capitale pour comprendre, par la suite, l'évolution des performances des NGs intégrant différentes sous-couches de croissance des NFs. Dans le dernier chapitre, il était question de confronter l'optimisation structurale et morphologique des matériaux (NFs de ZnO, couche d'ensemencement), avec l'amélioration des performances électriques des NGs. Il a ainsi pu être observé des résultats contradictoires à ce qui était attendu sur les NGs intégrant différentes épaisseurs de couches d'ensemencement de ZnO recuites. Ce sont les couches de 100 nm, les plus épaisses, donnant lieu à des NFs de taille non homogène et peu alignés, qui ont donné les meilleurs NGs. L'étude menée sur les conditions du milieu de synthèse des NFs de ZnO a, quant à elle, confirmé de meilleures performances des NGs intégrant des NFs synthétisés à plus bas pH et possédant un plus faible taux de défauts. Les études travaillant au remplacement du système électrode métallique/couche de croissance, par les TCO d'AZO ou d'ITO, ont attesté avec succès leur bonne intégration dans la croissance des NFs ainsi que des performances de NGs prometteuses. Le passage aux substrats flexibles a par ailleurs permis une augmentation de la tension de quelques mV à plusieurs V en moyenne lors de la sollicitation des NGs sous une compression de 3 N, pour une fréquence de 5 Hz. Cette

amélioration des performances des NGs a permis la mise en place et le test d'une chaîne d'AMES, via la charge de différents condensateurs et d'un supercondensateur.

De la continuité de ce travail d'optimisation, à la fois des matériaux et des structures des NGs, dépendra la potentielle industrialisation des NGs piézoélectriques à base de NFs de ZnO et leur intégration à un AMES, qui est un des objectifs du projet EnSO.

Le prochain travail sur la synthèse des NFs de ZnO va nécessiter d'équilibrer la vitesse de croissance par rapport au taux de défauts des NFs, afin de mettre en phase le projet d'industrialisation du procédé avec les performances attendues des NGs. Cela pourra se faire suivant deux méthodologies ; i) à pH neutre proche de 7,5 en cherchant à introduire des espèces en solution permettant d'augmenter la vitesse de croissance des NFs et ii) à pH élevé proche de 11,5, en introduisant des espèces favorisant une réduction intrinsèque du dopage pendant la synthèse des NFs. En effet les études portant sur la présence des défauts dans les NFs de ZnO, ayant plutôt révélé leur présence au cœur des NFs, il semble plus judicieux de tenter de les compenser *in situ* pendant la synthèse, plutôt que de traiter chimiquement les NFs à posteriori. Par ailleurs, l'expérience et le recul de l'équipe étant meilleurs sur les NFs synthétisés à pH 7,5, la priorité sera donc donnée à l'augmentation de la vitesse de cette synthèse. Cela n'exclut en aucun cas le travail de réduction des défauts qui est nécessaire à chacune des synthèses.

Une évolution du banc de test est aussi prévue pour accompagner les futurs travaux sur l'augmentation des performances des NGs. Le bras mécanique du dispositif sera ainsi retiré au profit d'une sollicitation plus directe du NGs. Cela permettra de mieux contrôler la force appliquée au NG, et de limiter les déperditions mécaniques liées à l'existence du bras métallique, ainsi que le risque résonance de ce dernier. Un capteur de force sera aussi intégré au banc afin d'obtenir des informations plus précises sur la force appliquée sur le NG, notamment en terme de forme d'onde et de contenu fréquentiel de la sollicitation. Le but est de déterminer les conditions de sollicitation optimales pour récupérer le maximum d'énergie.

Concernant la structure même des NGs piézoélectriques, les premières études ayant démontré un réel potentiel d'intégration de l'ITO sur substrat flexible, il est prévu de fabriquer des NGs flexibles intégrant l'AZO, couche TCO plus proche de la structure du ZnO, qui permettrait une croissance plus optimale des NFs. Le but est, à terme, de n'utiliser que des couches TCO comme électrodes afin d'obtenir un NG flexible transparent et fonctionnel, n'intégrant qu'un faible pourcentage de métaux (Al). Avec l'apport d'une transparence optique au sein de nos NGs, il serait alors envisageable d'associer les performances piézoélectriques et photosensibles des NFs de ZnO pour explorer la création de dispositifs piézotroniques. Le travail d'intégration de NFs de ZnO dans la fabrication de cellules photovoltaïques est en cours de réalisation, à travers le projet Celez, et pourrait conduire à la fabrication de dispositifs de récupération et de conversion des énergies mécanique et solaire et améliorer la compréhension des mécanismes en jeu.

Un travail d'augmentation de la surface active des NG et d'association de plusieurs NG, connectés électriquement en parallèle ou en série, est en cours afin d'augmenter la puissance fournie. Du fait de la possibilité de fabriquer des NGs très fins, il est possible d'explorer la fabrication de structures multi-NGs afin d'augmenter les performances globales, sans altérer l'intégrité physique (flexibilité, étirabilité, etc...) des NGs.

Enfin, les dernières perspectives de travail porteront sur le vieillissement de la technologie des NGs piézoélectriques intégrant des NFs de ZnO. A ce jour, le recul vis-à-vis de la durabilité

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

de cette technologie reste faible et peu documenté. Il est donc prévu de réaliser des tests de sollicitation mécanique de longue durée et de suivi des performances au cours du temps, afin d'évaluer la durabilité des NGs et de faire évoluer leur structure et leur design de manière optimale.

## Références

- [1] P.-J. Benghozi, S. Bureau, and F. Massit-Folléa, “L’Internet des Objets; Quels enjeux pour les Européens ?,” 2008.
- [2] Statista Research Department, “Estimation du marché des objets connectés en volume dans le monde en 2013, 2015 et 2020 (en milliards),” 2014. [Online]. Available: <https://fr.statista.com/statistiques/561092/volume-marche-objets-connectes-monde/>. [Accessed: 15-Nov-2019].
- [3] R. Salot, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, and R. Jane, “Context & perspectives,” *EnSO - Energy for Smart Objects*, 2016. [Online]. Available: <http://www.enso-ecsel.eu/project/context-perspectives/>. [Accessed: 15-Nov-2019].
- [4] M. Fan, “Real-time scheduling of embedded applications on multi-core platforms,” Thesis, Florida International University, 2014.
- [5] C. Charcot, “Le contexte du photovoltaïque et les enjeux de son développement sur les toitures de bâtiments publics dans le Morbihan,” Observatoire Départemental de l’Environnement de Morbihan - ODEM, Vannes, 2011.
- [6] ADEME, “Solaire photovoltaïque - Feuille de route stratégique,” Paris, 2017.
- [7] B. Multon, M. Lossec, and H. Ben Ahmed, “Récupération d’énergie pour les systèmes autonomes,” École thématique ECOFAC, 2010.
- [8] R. Salot, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, and R. Jane, “Consortium,” *EnSO - Energy for Smart Objects*, 2016. [Online]. Available: <http://www.enso-ecsel.eu/consortium/>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [9] K. Rupp, “Moore’s Law\_ Transistors per microprocessor,” *Series on microprocessor trend data*, 2017. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/grapher/transistors-per-microprocessor?time=1971..2017>. [Accessed: 28-Aug-2019].
- [10] J. P. Feser and J. Ravichandran, “More power to pyroelectrics,” *Nat. Mater.*, vol. 17, pp. 385–386, 2018.
- [11] R. Salot, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, and R. Jane, “Structure & organization,” *EnSO - Energy for Smart Objects*, 2016. [Online]. Available: <http://www.enso-ecsel.eu/>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [12] STMicroelectronics, “EnFilm™ - rechargeable solid state lithium thin film battery,” Datasheet EFL1K0AF39, 2017.
- [13] H. de Cherisey, C. Roy, and J. Pouet, “La valorisation de la biomasse - Guide d’information à l’attention des administrations et des établissements publics,” ADEME, Angers, 2007.
- [14] S. Bond *et al.*, “Thermoelectric properties of ternary and quaternary Mo6 and Mo9 cluster selenides,” in *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry*, 2019, pp. 125–

## REFERENCES

---

- 141.
- [15] P. Levinsky, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir, and J. Hejtmanek, “Thermoelectric properties of magnesium-doped tetrahedrite  $\text{Cu}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 4, pp. 1926–1931, 2019.
- [16] C. Favarel, “Optimisation de générateurs thermoélectriques pour la production d’électricité,” Thèse, Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2014.
- [17] D. Champier, “Générateurs thermoélectriques : de la conception aux applications,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. D 3 241, p. 25, 2018.
- [18] F. Faisal, N. Wu, and K. Kapoor, “Energy harvesting in pavement from passing vehicles with piezoelectric composite plate for ice melting,” in *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems*, 2016, vol. 9799, pp. 1–16.
- [19] K. Bharat Singh, V. Bedekar, S. Taheri, and S. Priya, “Piezoelectric vibration energy harvesting system with an adaptive frequency tuning mechanism for intelligent tires,” *Mechatronics*, vol. 22, no. 7, pp. 970–988, 2012.
- [20] E. Minazara, D. Vasic, and F. Costa, “Piezoelectric generator harvesting bike vibrations energy to supply portable devices piezoelectric,” in *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPO’08)*, 2008.
- [21] T. Starner, “Human-powered wearable computing,” *IBM Syst. J.*, vol. 35, no. 3&4, pp. 618–629, 1996.
- [22] Z. L. Wang, *Nanogenerators for self-powered devices and systems*. SMARTech digital repository, 2011.
- [23] H. Lin, D. Wu, K. Shen, and R. Horng, “Fabrication of an ultra-flexible ZnO nanogenerator for harvesting energy from respiration,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 9, pp. 400–404, 2013.
- [24] Q. Yang, D. Wang, W. Luo, W. Wang, and M. Lin, “A wearable pyroelectric nanogenerator and self-powered breathing sensor,” *Nano Energy*, vol. 38, pp. 147–154, 2017.
- [25] Z. Liu *et al.*, “Flexible piezoelectric nanogenerator in wearable self-powered active sensor for respiration and healthcare monitoring,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, p. 064004, 2017.
- [26] A. Eddiai, “Caractérisation et modélisation des polymères électro-actifs : Application à la récupération d’énergie,” Thèse, Université Chouaib Doukkali d’El Jadida, 2013.
- [27] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner-Ver. Leipzig, 1910.
- [28] G. Poulin-Vittrant, “Contribution au développement d’un générateur piézoélectrique pour applications nomades,” Thèse, Université Paris-Sud, 2004.
- [29] Y. Qi and M. C. McAlpine, “Nanotechnology-enabled flexible and biocompatible energy harvesting,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, pp. 1275–1285, 2010.



## REFERENCES

---

- [30] M. Defosseux, M. Allain, E. Defay, and S. Basrour, "Physical highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process," *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 188, pp. 489–494, 2012.
- [31] R. A. Islam and S. Priya, "Realization of high-energy density polycrystalline piezoelectric ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 032903, 2006.
- [32] P. D. Mitcheson, E. M. Yeatman, G. K. Rao, A. S. Holmes, and T. C. Green, "Energy harvesting from human and machine motion for wireless electronic devices," in *IEEE*, 2008, no. 96(9), pp. 1457–1486.
- [33] S. Priya, "Criterion for material selection in design of piezoelectric energy harvester," *Letters*, vol. 57, no. 12, pp. 2610–2612, 2010.
- [34] S. P. Beeby, R. N. Torah, M. J. Tudor, T. O. Donnell, C. R. Saha, and S. Roy, "A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting," *J. Microelectromechanical and Microengineering*, vol. 17, pp. 1257–1265, 2007.
- [35] P. Genequand, H. Schmid, G. Pouilly, and H. Tippmann, "Mesures de quelques coefficients piézoélectriques, élastiques et de couplage électromécanique des boracites ferroélectriques / ferroélastiques  $\text{Cu}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ," *J. Phys.*, vol. 39, no. 3, pp. 287–300, 1978.
- [36] H. Debéda, M.-I. Rua-Taborda, U.-C. Chung, and C. Elissalde, "One step densification of printed multilayers by SPS: Towards new piezoelectric energy harvester MEMS," in *Spark Plasma Sintering: Current status, new developments and challenges*, 2019, pp. 219–255.
- [37] J. Pu, X. Yan, Y. Jiang, C. Chang, and L. Lin, "Physical piezoelectric actuation of direct-write electrospun fibers," *Sensors Actuators A*, vol. 164, pp. 131–136, 2010.
- [38] W. H. Liew, M. S. Mirshekarloo, S. Chen, K. Yao, F. Eng, and H. Tay, "Nanoconfinement induced crystal orientation and large piezoelectric coefficient in vertically aligned P(VDF-TrFE) nanotube array," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9790, 2015.
- [39] B. A. Newman and K. G. Kim, "Effects of water content on the piezoelectric properties of nylon 11 and nylon 7," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 1779–1783, 1990.
- [40] A. Datta, Y. Choi, E. Chalmers, and C. Ou, "Piezoelectric nylon-11 nanowire arrays grown by template wetting for vibrational Energy harvesting applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 2, p. 1604262, 2016.
- [41] R. Bechmann, "Elastic and piezoelectric constants of alpha-quartz," *Phys. Rev.*, vol. 110, no. 5, p. 1060, 1958.
- [42] I. Bársony and J. Volk, "MEMS / NEMS approaches for energy harvesting," Research Institute for Technical Physics and Materials Science (MFA).
- [43] R. Steinhausen, T. Hauke, H. Beige, W. Watzka, and U. Lange, "Properties of fine scale piezoelectric PZT fibers with different Zr content," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 1459–1462, 2001.

## REFERENCES

---

- [44] D. Kip, "Photorefractive waveguides in oxide crystals: fabrication, properties, and applications," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 67, pp. 131–150, 1998.
- [45] Z. Chen *et al.*, "Piezoelectric properties of rhombic LiNbO<sub>3</sub> nanowires," *RSC Adv.*, vol. 2, pp. 7380–7383, 2012.
- [46] J. A. Christman, R. R. Woolcott, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich, "Piezoelectric measurements with atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 26, pp. 9–12, 1998.
- [47] M. Zhao, Z. Wang, and S. X. Mao, "Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 587–590, 2004.
- [48] K. Denishev, "Some metal oxides and their applications for creation of Microsystems ( MEMS ) and Energy Harvesting Devices ( EHD )," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 764, p. 012003, 2016.
- [49] Z. Wang, J. Hu, A. P. Suryavanshi, K. Yum, and M. Yu, "Voltage generation from individual BaTiO<sub>3</sub> nanowires under periodic tensile mechanical load," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 2966–2969, 2007.
- [50] M. Minary-jolandan, R. A. Bernal, I. Kuljanishvili, V. Parpoil, and H. D. Espinosa, "Individual GaN nanowires exhibit strong piezoelectricity in 3D," *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 970–976, 2012.
- [51] P. A. Alekseev *et al.*, "Piezoelectric current generation in wurtzite GaAs nanowires," *Phys. Status Solidi RRL*, p. 1700358, 2017.
- [52] C. Cibert, P. Duthail, C. Champeaux, O. Masson, G. Trolliard, and F. Tétard, "Piezoelectric characteristic of nanocrystalline AlN films obtained by pulsed laser deposition at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 251906, 2010.
- [53] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges*, no. 1. Washington, USA: SPIE Press, 2001.
- [54] K. Yin *et al.*, "Silicon nanowires nanogenerator based on the piezoelectricity of alpha-quartz," *Nanoscale*, vol. 5, no. 24, pp. 12330–12334, 2013.
- [55] L. Liu, K. Lu, T. Wang, F. Liao, M. Peng, and M. Shao, "Flexible piezoelectric nanogenerators based on silicon nanowire /  $\alpha$ -quartz composites for mechanical energy harvesting," *Mater. Lett.*, vol. 160, pp. 222–226, 2015.
- [56] A. Toprak and O. Tigli, "Piezoelectric energy harvesting: State-of-the-art and challenges," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, p. 031104, 2014.
- [57] H. S. Kim, J. Kim, and J. Kim, "A review of piezoelectric energy harvesting based on vibration," *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 12, no. 6, pp. 1129–1141, 2011.
- [58] M. Umeda, K. Nakamura, and S. Ueha, "Analysis of the transformation of mechanical impact energy to electric energy using piezoelectric vibrator," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 5B, pp. 3267–3273, 1996.

## REFERENCES

---

- [59] J. Feenstra, J. Granstrom, and H. Sodano, "Energy harvesting through a backpack employing a mechanically amplified piezoelectric stack," *Mechanical Syst. Signal Process.*, vol. 22, pp. 721–734, 2008.
- [60] M. Zhou, M. Saleh, H. Al-furjan, J. Zou, and W. Liu, "A review on heat and mechanical energy harvesting from human – Principles , prototypes and perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 3582–3609, 2018.
- [61] H. W. Kim *et al.*, "Energy harvesting using a piezoelectric ‘ Cymbal ’ transducer in dynamic environment," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 9A, pp. 6178–6183, 2004.
- [62] H. Tian *et al.*, "Flexible electrostatic nanogenerator using graphene oxide film," *Nanoscale*, vol. 5, p. 8951, 2013.
- [63] S. Boisseau, "Autonomie des Systèmes : récupération d'énergie, gestion d'énergie et électronique basse consommation," Thèse, Université Grenoble Alpes, 2019.
- [64] G. Despesse and S. Boisseau, "Electromagnetic energy converter," US 2019 / 0036436 A1, 2018.
- [65] S. Boisseau, G. Despesse, and B. A. Seddik, "Electrostatic Conversion for Vibration Energy Harvesting," *Small Scale Energy Harvest.*, pp. 1–39, 2012.
- [66] J. M. Gilbert and F. Balouchi, "Comparison of energy harvesting systems for wireless sensor networks," *Int. J. Autom. Comput.*, vol. 05, no. 4, pp. 334–347, 2008.
- [67] F. Fan, Z. Tian, and Z. Lin, "Flexible triboelectric generator !," *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 328–334, 2012.
- [68] A. Harb, "Energy harvesting : State-of-the-art," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 2641–2654, 2011.
- [69] C. Ó. Mathúna, T. O'Donnell, R. V. Martinez-Catala, J. Rohan, and B. O'Flynn, "Energy scavenging for long-term deployable wireless sensor networks," *Talanta*, vol. 75, no. 3, pp. 613–623, 2008.
- [70] W. Wang *et al.*, "A spring-assisted hybrid triboelectric–electromagnetic nanogenerator for harvesting low-frequency vibration energy and creating a self-powered security system," *Nanoscale*, vol. 10, no. 30, pp. 14747–14754, 2018.
- [71] J. Qian and X. Jing, "Wind-driven hybridized triboelectric-electromagnetic nanogenerator and solar cell as a sustainable power unit for self-powered natural disaster monitoring sensor networks," *Nano Energy*, vol. 52, pp. 78–87, 2018.
- [72] P. Wang *et al.*, "An ultra-low-friction triboelectric – electromagnetic hybrid nanogenerator for rotation energy harvesting and self-powered wind speed sensor," *ACS Nano*, vol. 12, no. 9, pp. 9433–9440, 2018.
- [73] Z. L. Wang, X. Wang, J. Song, J. Liu, and Y. Gao, "Piezoelectric nanogenerators for self-powered nanodevices," *IEEE Comput. Soc.*, vol. 7, no. 1, pp. 49–55, 2008.
- [74] Z. L. Wang, "Towards self-powered nanosystems: From nanogenerators to

## REFERENCES

---

- nanopiezotronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 3553–3567, 2008.
- [75] R. Hinchet, “Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs . Application aux capteurs et recuperateurs d ’ énergie mecaniques,” Thèse, Université de Grenoble, 2014.
- [76] S. S. Indira, C. A. Vaithilingam, K. Satya, P. Oruganti, F. Mohd, and S. Rahman, “Nanogenerators as a sustainable power source: state of art, applications, and challenges,” *Nanomaterials*, vol. 9, p. 773, 2019.
- [77] Z. L. Wang, “Progress in piezotronics and piezo-phototronics,” *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 4632–4646, 2012.
- [78] D. Yang *et al.*, “Patterned growth of ZnO nanowires on flexible substrates for enhanced performance of flexible piezoelectric nanogenerators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 6, p. 063901, 2017.
- [79] Z. L. Wang *et al.*, “Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 70, no. 3–6, pp. 320–329, 2010.
- [80] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, and Z. L. Wang, “Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 34–39, 2009.
- [81] X. Li, M. Sun, X. Wei, C. Shan, and Q. Chen, “1D piezoelectric material based nanogenerators: methods, materials and property optimization,” *Nanomaterials*, vol. 8, pp. 188–214, 2018.
- [82] M. G. Bellino, E. J. Calvo, and G. J. Gordillo, “Nanowire manipulation on surfaces through electrostatic self-assembly and magnetic interactions,” *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 3, no. 1, pp. 1–3, 2009.
- [83] S. Chen *et al.*, “Enhanced breakdown strength nanocomposites of and their anisotropic dielectric properties,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 120, pp. 84–94, 2019.
- [84] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. M. Lieber, “Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks,” *Science (80-. )*, vol. 290, pp. 630–633, 2001.
- [85] Y.-Z. Long, M. Yu, B. Sun, C.-Z. Guo, and Z. Fan, “Recent advances in large-scale assembly of semiconducting inorganic nanowires and nanofibers for electronics , sensors and photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 4560–4580, 2012.
- [86] R. Yerushalmi, Z. A. Jacobson, J. C. Ho, Z. Fan, and A. Javey, “Large scale , highly ordered assembly of nanowire parallel arrays by differential roll printing,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. September 2014, p. 203104, 2007.
- [87] Z. Fan *et al.*, “Wafer-scale assembly of semiconductor nanowire arrays by contact printing,” *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 20–25, 2008.
- [88] G. Yu, A. Cao, and C. M. Lieber, “Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, pp. 372–377, 2007.
- [89] S. Wu, D. Chen, Y. Yuan, and A. Cao, “Blown bubble assembly of ultralong 1D bismuth

## REFERENCES

---

- sulfide nanostructures with ordered alignment and shape control,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 39, p. 395601, 2018.
- [90] S. Xu *et al.*, “Patterned growth of horizontal ZnO nanowire arrays,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 19, pp. 6670–6671, 2009.
- [91] Y. Qin, R. Yang, and Z. L. Wang, “Growth of horizontal ZnO nanowire arrays on any substrate,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 48, pp. 18734–18736, 2008.
- [92] J. Chang, M. Dommer, C. Chang, and L. Lin, “Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications,” *Nano Energy*, vol. 1, pp. 356–371, 2012.
- [93] M. S. Islam, S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams, “A novel interconnection technique for manufacturing nanowire devices,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 80, no. 6, pp. 1133–1140, 2005.
- [94] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, and V. Uni, “Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1167–1171, 2003.
- [95] Y. Chen, “Nanofabrication by electron beam lithography and its applications : A review,” *Microelectron. Eng.*, vol. 135, pp. 57–72, 2015.
- [96] I. Park, Z. Li, A. P. Pisano, and R. S. Williams, “Top-down fabricated silicon nanowire sensors for real-time chemical detection,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 1, p. 015501, 2010.
- [97] Stephen Y. Chou, “Nanoimprint Lithography,” US 5772905A, 1998.
- [98] J. Wan *et al.*, “Microelectronic Engineering Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint on SU8 / SiO<sub>2</sub> / PMMA trilayer,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, pp. 1238–1242, 2009.
- [99] F. Wan, F. Y. Xu, S. V. Sreenivasan, and Shuqiang Yang, “Nano-patterned active layers formed by nano-imprint lithography,” US 2010/0090341 A1, 2010.
- [100] L. Chen and Y. Lee, “Manufacture method of nano-imprint lithography template and nano-imprint lithography template,” US 2018/0101093 A1, 2018.
- [101] N. Yang, H. Uetsuka, E. Osawa, and C. E. Nebel, “Vertically aligned nanowires from boron-doped diamond,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 3573–3576, 2008.
- [102] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 4–6, 1964.
- [103] H. Gebavi, M. Ivanda, D. Risti, N. Baran, L. Mikac, and V. Mohač, “Silicon nanowires as sensory material for surface-enhanced raman spectroscopy,” *Silicon*, vol. 11, no. 2, pp. 1151–1157, 2018.
- [104] K. Lew *et al.*, “Template-directed vapor – liquid – solid growth of silicon nanowires,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, pp. 389–392, 2002.
- [105] A. M. Morales and C. M. Lieber, “A laser ablation method for the synthesis of crystalline

## REFERENCES

---

- semiconductor nanowires,” *Science* (80-. ), vol. 279, pp. 208–211, 1998.
- [106] Z. L. Wang, “Oxide nanobelts and nanowires — growth, properties and applications,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 27–55, 2008.
- [107] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, “Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 113–116, 2001.
- [108] B. P. Yang *et al.*, “Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 323–331, 2002.
- [109] F. N. Tuzluca, Y. O. Yesilbag, and M. Ertugrul, “Synthesis of ultra-long boron nanowires as supercapacitor electrode material,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 493, pp. 787–794, 2019.
- [110] Y. Sue, K. Pan, and D. Wei, “Optoelectronic and photocatalytic properties of zinc sulfide nanowires synthesized by vapor-liquid-solid process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 471, pp. 435–444, 2019.
- [111] I. M. Costa, Y. N. Colmenares, P. S. Pizani, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, “Sb doping of VLS synthesized SnO<sub>2</sub> nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 695, pp. 125–130, 2018.
- [112] Y. Meng *et al.*, “Direct Vapor – Liquid – Solid synthesis of all- inorganic perovskite nanowires for high- performance electronics and optoelectronics,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 5, pp. 6060–6070, 2019.
- [113] P. Corfdir, G. Calabrese, A. Laha, and T. Auzelle, “Monitoring the formation of GaN nanowires in molecular beam epitaxy by polarization-resolved optical reflectometry,” *CrystEngComm*, vol. 20, pp. 3202–3206, 2018.
- [114] I. V. Shtrom, N. G. Filosofov, V. F. Agekian, M. B. Smirnov, and A. Y. Serov, “Optical properties of GaN nanowires grown by MBE on SiC / Si ( 111 ) hybrid substrate,” in *ISSN 1063-7826, Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 5, pp. 602–604.
- [115] C. Chatillon, F. Ā. Hodaj, and A. Pisch, “Thermodynamics of GaAs nanowire MBE growth with gold droplets,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, pp. 3598–3608, 2009.
- [116] K. A. Ā. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, and N. A. Sanford, “Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, pp. 3154–3158, 2008.
- [117] S. Godey, “Gold-free growth of GaAs nanowires on silicon : Arrays and polytypism,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 385602, 2010.
- [118] M. C. Plante and R. R. Ā. Lapierre, “Growth mechanisms of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 286, pp. 394–399, 2006.
- [119] T. Rieger, S. Heiderich, S. Lenk, and M. I. Lepsa, “Ga-assisted MBE growth of GaAs nanowires using thin HSQ layer,” *J. Cryst. Growth*, vol. 353, pp. 39–46, 2012.
- [120] C. Series, “MBE formation of self-catalyzed GaAs nanowires using ZnO nanosized

## REFERENCES

---

- films,” *Conf. Ser. J. Phys.*, vol. 1124, p. 081024, 2018.
- [121] P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, L. Schubert, and U. Gösele, “On the formation of Si nanowires by molecular beam epitaxy,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 97, no. 7, pp. 1008–1015, 2006.
- [122] C. Büttner, N. D. Zakharov, E. Pippel, U. Gösele, and P. Werner, “Gold-enhanced oxidation of MBE-grown silicon nanowires,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, p. 075040, 2008.
- [123] R. G. Hobbs, N. Petkov, and J. D. Holmes, “Semiconductor nanowires fabrication by Bottom-up and Top-down paradigms,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1975–1991, 2012.
- [124] T. Mårtensson, P. Carlberg, M. Borgstro, L. Montelius, W. Seifert, and L. Samuelson, “Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 699–702, 2004.
- [125] K. D. Lee, B. Heidari, A. T. J. Van Helvoort, B. O. Fimland, and H. Weman, “Position-controlled uniform GaAs nanowires on silicon using nanoimprint lithography,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 2, pp. 960–966, 2014.
- [126] V. Consonni *et al.*, “Selective area growth of well-ordered ZnO nanowire arrays with controllable polarity,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4761–4770, 2014.
- [127] A. Ashrafi and C. Jagadish, “Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, pp. 1–12, 2007.
- [128] P. Lawaetz, “Stability of the wurtzite structure,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 10, pp. 4039–4045, 1972.
- [129] J. E. Jaffe, R. Pandey, and A. B. Kunz, “Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 17, pp. 30–34, 1991.
- [130] F. Glas, J. C. Harmand, and G. Patriarche, “Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semiconductors?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 14, pp. 1–5, 2007.
- [131] J. Park, K. H. Kim, S. H. Park, E. Yoon, and T. Yao, “Catalyst-free growth of vertically aligned ZnO nanostructures arrays on periodically polarity-inverted substrate,” *Appl. Phys. Express*, vol. 3, p. 105001, 2010.
- [132] J. Park and T. Yao, “Position-controlled vertical arrays of single-crystalline ZnO nanowires on periodically polarity inverted templates,” *J. Alloys Compd.*, vol. 513, pp. 180–183, 2012.
- [133] G. Perillat-Merceroz, P. Jouneau, G. Feuillet, R. Thierry, M. Rosina, and P. Ferret, “MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 209, p. 012034, 2010.
- [134] S. Guillemin *et al.*, “Formation mechanisms of ZnO nanowires : the crucial role of crystal orientation and polarity,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 20738–2745, 2013.

## REFERENCES

---

- [135] H. Noei *et al.*, “Vibrational spectroscopic studies on pure and metal-covered metal oxide surfaces,” *Phys. Status Solidi PSS*, vol. 1221, no. 6, pp. 1204–1221, 2013.
- [136] G. Perillat-Merceroz, R. Thierry, P.-H. Jouneau, P. Ferret, and G. Feuillet, “Compared growth mechanisms of Zn-polar ZnO nanowires on O-polar ZnO and on sapphire,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 125702, 2012.
- [137] W. W. Lee, S. B. Kim, J. Yi, W. T. Nichols, and W. Il Park, “Surface polarity-dependent cathodoluminescence in hydrothermally grown ZnO hexagonal rods,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 456–460, 2012.
- [138] D. A. Scrymgeour *et al.*, “Polarity and piezoelectric response of solution grown zinc oxide nanocrystals on silver,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 014316, 2007.
- [139] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, p. 126501, 2009.
- [140] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, “Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 125210, 2005.
- [141] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, “Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035203, 2005.
- [142] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Native point defects in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 165202, 2007.
- [143] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. Wei, “Origin of p -type doping difficulty in ZnO : The impurity perspective,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 073202, 2002.
- [144] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, “Theory of Li in ZnO : A limitation for Li-based p -type doping,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 155205, 2005.
- [145] G. Müller, “Optical and electrical spectroscopy of zinc oxide crystals simultaneously doped with copper and donors,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 76, pp. 525–532, 1976.
- [146] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, “Defects in ZnO,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 071101, 2009.
- [147] P. Fons *et al.*, “Direct observation of nitrogen location in molecular beam epitaxy grown nitrogen-doped ZnO,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 76, p. 525, 1976.
- [148] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner, “Shallow donors and acceptors in ZnO,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 62–66, 2005.
- [149] S. Limpijumnong, X. Li, S. Wei, and S. B. Zhang, “Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> : Their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 211910, 2005.
- [150] H. Matsui *et al.*, “N doping using N<sub>2</sub>O and NO sources : From the viewpoint of ZnO,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, p. 5882, 2004.



## REFERENCES

---

- [151] J. Bang and K. J. Chang, “Diffusion and thermal stability of hydrogen in ZnO Diffusion and thermal stability of hydrogen in ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 132109, 2008.
- [152] L. Liu *et al.*, “Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 23, p. 235305, 2016.
- [153] K. Bandopadhyay and J. Mitra, “Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 30, pp. 23540–23547, 2015.
- [154] F. Tuomisto, V. Ranki, and K. Saarinen, “Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n -type ZnO,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 20, p. 205502, 2003.
- [155] C. G. Van de Walle, “Hydrogen as a cause of doping in Zinc oxide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 1012–1015, 2000.
- [156] M. Lu, M. Lu, and L. Chen, “p-Type ZnO nanowires : From synthesis to nanoenergy,” *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 247–258, 2012.
- [157] Ü. Özgür *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [158] S. J. Jokela and M. D. McCluskey, “Unambiguous identification of nitrogen-hydrogen complexes in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 193201, 2007.
- [159] B. Yao *et al.*, “Effects of nitrogen doping and illumination on lattice constants and conductivity behavior of zinc oxide grown by magnetron sputtering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, p. 123510, 2006.
- [160] T. M. Barnes, K. Olson, C. A. Wolden, T. M. Barnes, K. Olson, and C. A. Wolden, “On the formation and stability of p -type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 112112, 2005.
- [161] F. Wang *et al.*, “An aqueous solution-based doping strategy for large-scale synthesis of Sb-doped ZnO nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 22, p. 225602, 2011.
- [162] X. Ren, X. Zhang, N. Liu, L. Wen, L. Ding, and Z. Ma, “White light-emitting diode from Sb-doped p-ZnO nanowire arrays / n-GaN film,” *Adv. Funct. Mater. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2182–2188, 2015.
- [163] K. C. Pradel, J. Uzuhashi, T. Takei, T. Ohkubo, K. Hono, and N. Fukata, “Investigation of nanoscale voids in Sb-doped p-type ZnO nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 33, p. 17, 2018.
- [164] O. Graton, “Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l’aide de nanofils d’Oxyde de Zinc,” Thèse, Université de Tours, 2012.
- [165] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, L.-P. T. H. Hue, and M. Lethiecq, “Récupération d’énergie à l’échelle microscopique à l’aide de nanostructures piezo-semiconductrices,” in *10ème Congrès Français d’Acoustique*, 2010.
- [166] O. Graton, G. Poulin-vittrant, L.-P. Tran Huu Hue, and M. Lethiecq, “Modelling tools for

## REFERENCES

---

- the simulation of microgenerators based on piezo-semiconducting nanowires,” in *Acoustics*, 2012.
- [167] O. Graton, L. P. T. H. Hue, and M. Lethiecq, “Strategy of modelling and simulation of electromechanical conversion in ZnO nanowires,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 112, no. 2, pp. 85–90, 2013.
- [168] O. Graton, G. Poulin-vittrant, A. S. Dahiya, N. Camara, L. T. H. Hue, and M. Lethiecq, “Equivalent circuit model of a nanogenerator based on a piezoelectric nanowire – polymer composite,” *Phys. Status Solidi RRL*, pp. 1–4, 2013.
- [169] S. Boubenia, “Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo-semiconducteurs : modélisation, fabrication et caractérisation,” Université de Tours, 2019.
- [170] N. Doumit and G. Poulin-vittrant, “A new Simulation approach for performance prediction of vertically integrated nanogenerators,” *Adv. Theory Simul.*, p. 1800033, 2018.
- [171] S. Baruah and J. Dutta, “pH-dependent growth of zinc oxide nanorods,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 8, pp. 2549–2554, 2009.
- [172] C. Oshman, M. Lethiecq, J. Chauvin, and D. Alquier, “Energy harvesting using galvanically synthesized piezoelectric zno nanorods on flexible polymer film,” in *ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, 2015, pp. 1–5.
- [173] C. Opoku *et al.*, “Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures,” *Phys. Procedia*, vol. 70, pp. 858–862, 2015.
- [174] G. Murillo, H. Lozano, J. Cases-Utrera, M. Lee, and J. Esteve, “Improving morphological quality and uniformity of hydrothermally grown ZnO nanowires by surface activation of catalyst layer,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 4–11, 2017.
- [175] G. Poulin-Vittrant *et al.*, “Fabrication and characterization of ZnO nanowire-based piezoelectric nanogenerators for low frequency mechanical energy harvesting,” *Phys. Procedia*, vol. 70, pp. 909–913, 2015.
- [176] A. S. Dahiya, S. Boubenia, G. Franzo, G. Poulin-Vittrant, S. Mirabella, and D. Alquier, “Photoluminescence study of the influence of additive ammonium hydroxide in hydrothermally grown ZnO nanowires,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, p. 249, 2018.
- [177] S. Boubenia, A. S. Dahiya, G. Poulin-Vittrant, F. Morini, K. Nadaud, and D. Alquier, “A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [178] S. Boubenia *et al.*, “Density controlled growth of ZnO nanowires for piezoelectric energy harvesting,” in *JNRSE*, 2017, pp. 2–4.
- [179] C. Opoku, A. S. Dahiya, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, and N. Camara, “Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 86, pp. 69925–69931, 2015.
- [180] C. Opoku, A. S. Dahiya, G. Poulin-vittrant, N. Camara, and D. Alquier, “Source-gating effect in hydrothermally grown ZnO nanowire transistors,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 213,

## REFERENCES

---

- no. 9, pp. 2438–2445, 2016.
- [181] A. S. Dahiya, R. A. Sporea, and D. Alquier, “Stability evaluation of ZnO nanosheet based source-gated transistors,” *Sci. Rep.*, vol. 9, p. 2979, 2019.
- [182] A. Dahiya *et al.*, “Temperature dependence of charge transport in zinc oxide nanosheet source-gated transistors,” *Thin Solid Films*, vol. 617, pp. 114–119, 2016.
- [183] G. Poulin-vittrant *et al.*, “Challenges of low-temperature synthesized ZnO nanostructures and their integration into nano-systems,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 91, pp. 404–408, 2019.
- [184] C. Opoku *et al.*, “Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures,” in *Physics Procedia, International Congress on Ultrasonics, 2015*, vol. 70, pp. 858–862.
- [185] C. Oshman, C. Opoku, A. S. Dahiya, D. Alquier, N. Camara, and G. Poulin-Vittrant, “Measurement of spurious voltages in ZnO piezoelectric nanogenerators,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 25, no. 3, pp. 533–541, 2016.
- [186] A. S. Dahiya, “ZnO nanostructures for electronic and energy harvesting applications,” Thèse, Université de Tours, 2016.
- [187] A. S. Dahiya, F. Morini, S. Boubenia, K. Nadaud, and D. Alquier, “Organic / inorganic hybrid stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 1700249, pp. 1–11, 2017.
- [188] A. S. Dahiya *et al.*, “Zinc oxide nanowire-parylene nanocomposite based stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1052, p. 012028.
- [189] F. Morini, A. S. Dahiya, and D. Alquier, “How good are ZnO nanowire-based nanogenerator to charge EnFilm micro-battery ?,” in *JNRSE*, 2016, pp. 4–5.
- [190] W. Deng *et al.*, “Cowpea-structured PVDF / ZnO nano fibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures,” *Nano Energy*, vol. 55, pp. 516–525, 2019.
- [191] R. Bao, C. Wang, L. Dong, R. Yu, K. Zhao, and Z. L. Wang, “Flexible and controllable piezo-phototronic pressure mapping sensor matrix by ZnO NW / p-polymer LED array,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 19, pp. 2884–2891, 2015.
- [192] H. Yuan, T. Lei, Y. Qin, and R. Yang, “Flexible electronic skins based on piezoelectric nanogenerators and piezotronics,” *Nano Energy*, vol. 59, pp. 84–90, 2019.
- [193] K. P. Rajeev *et al.*, “Self-powered pressure sensor array based on piezoelectric ZnO nanowires,” in *Sensors, energy harvesting, wireless network & smart objects conference*, 2017, pp. 2–4.
- [194] Y. Peng *et al.*, “Achieving high-resolution pressure mapping via flexible GaN/ ZnO nanowire LEDs array by piezo-phototronic effect,” *Nano Energy*, vol. 58, pp. 633–640, 2019.

## REFERENCES

---

- [195] L. Wang *et al.*, “Ultrasensitive vertical piezotronic transistor based on ZnO twin nanoplatelet,” *ASC Nano*, vol. 11, no. 5, pp. 4859–4865, 2017.
- [196] W. Olthuis and A. Van Den Berg, “Ammonia sensors and their applications — a review,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 107, pp. 666–677, 2005.
- [197] W. Liu, Y. Liu, J. Do, and J. Li, “Highly sensitive room temperature ammonia gas sensor based on Ir-doped Pt porous ceramic electrodes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 929–935, 2016.
- [198] M. Poloju, N. Jayababu, and M. V. R. Reddy, “Improved gas sensing performance of Al doped ZnO / CuO nanocomposite based ammonia gas sensor,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 227, pp. 61–67, 2018.
- [199] S. Manohar, X. Zhang, T. M. Swager, and K. N. Salama, “Recent progress and perspectives of gas sensors based on vertically oriented ZnO nanomaterials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 270, pp. 1–27, 2019.
- [200] D. K. Aswal and S. K. Gupta, “Metal oxide nanowires for chemiresistive gas sensors: Issues, challenges and prospects,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 439, pp. 101–116, 2013.
- [201] S. Ranwa, M. Fanetti, and M. Valant, “Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 255, pp. 588–597, 2018.
- [202] J.-H. Kima, A. Mirzaeib, H. W. Kim, and S. S. Kim, “Low power-consumption CO gas sensors based on Au-functionalized SnO<sub>2</sub>- ZnO core-shell nanowires,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 267, pp. 597–607, 2018.
- [203] T. Hsueh, S. Chang, and I. Chen, “Highly sensitive ZnO nanowire ethanol sensor with Pd adsorption,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 053111, 2007.
- [204] E. Wongrat, N. Hongsith, and D. Wongratanaphisan, “Control of depletion layer width via amount of AuNPs for sensor response enhancement in ZnO nanostructure sensor,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 171–172, pp. 230–237, 2012.
- [205] G. Fiaschi *et al.*, “A novel gas-phase mono and bimetallic clusters decorated ZnO nanorods electrochemical sensor for 4-aminophenol detection,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 811, pp. 89–95, 2018.
- [206] R. S. Ganesh *et al.*, “Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag / ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature S,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 255, pp. 672–683, 2018.
- [207] P. Vasile, O. Lupan, I. Paulowicz, S. Shree, and N. Wolff, “A single ZnO nanosheet-based UV photodetector,” in *6th International Conference “Telecommunications, Electronics and Informatics” ICTEI*, 2018, pp. 227–228.
- [208] F. Yang, M. Zheng, L. Zhao, J. Guo, B. Zhang, and G. Gu, “The high-speed ultraviolet photodetector of ZnO nanowire Schottky barrier based on the triboelectric-nanogenerator-powered surface-ionic-gate,” *Nano Energy*, vol. 60, pp. 680–688, 2019.

## REFERENCES

---

- [209] W. Yu, J. Zhang, and T. Peng, “New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts,” *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 181, pp. 220–227, 2016.
- [210] Y. G. Habba, M. Capochichi-gnambodoe, and Y. Leprince-wang, “Enhanced photocatalytic activity of iron-doped ZnO Nanowires for ater purification,” *Appl. Sci.*, vol. 7, p. 1185, 2017.
- [211] N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert, and Y. Leprince-Wang, “A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO nanowires doped by different transition metals,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 135, no. 3, pp. 471–474, 2019.
- [212] M. H. Malakooti, B. A. Patterson, H. S. Hwang, and H. A. Sodano, “ZnO nanowire interfaces for high strength multifunctional composites with embedded energy harvesting,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 634–643, 2016.
- [213] Z. L. Wang and J. Song, “Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays,” *Science (80-. )*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006.
- [214] J. Song, J. Zhou, and Z. L. Wang, “Piezoelectric and semiconducting coupled power generating process of a single ZnO belt/wire. A technology for harvesting electricity from the environment,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 1656–1662, 2006.
- [215] G. Zhu, Y. Zhou, S. Wang, R. Yang, and Y. Ding, “Synthesis of vertically aligned ultra-long ZnO nanowires on heterogeneous substrates with catalyst at the root,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 055604, 2012.
- [216] F. Falyouni *et al.*, “Metal organic chemical vapor deposition growth and luminescence of ZnO micro- and nanowires,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 27, no. 3, p. 1662, 2009.
- [217] P. Liu, Y. Li, Y. Guo, and Z. Zhang, “Growth of catalyst-free high-quality ZnO nanowires by thermal evaporation under air ambient,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 220–222, 2012.
- [218] B. Y. Lin, G. Ehlert, and H. A. Sodano, “Increased interface strength in carbon fiber composites through a ZnO nanowire interphase,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, pp. 2654–2660, 2009.
- [219] A. Majumdar, B. S. Butola, N. Awasthi, I. Chauhan, and P. Hatua, “Improving the Mechanical Properties of p-Aramid Fabrics and Composites by Developing ZnO Nanostructures,” *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 9, pp. 3300–3306, 2017.
- [220] Z. H. Lim, Z. X. Chia, M. Kevin, A. S. W. Wong, and G. W. Ho, “A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 151, pp. 121–126, 2010.
- [221] K. E. and F. G., “Analysis and control of electrically active contaminants by surface charge analysis,” in *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*, W. K. Associates, Ed. New Jersey, USA: Noyes, 1993, pp. 497–535.
- [222] R. B. Saunders, E. McGlynn, and M. O. Henry, “Theoretical analysis of nucleation and

## REFERENCES

---

- growth of ZnO nanostructures in vapor phase transport growth,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 10, pp. 4581–4587, 2011.
- [223] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, “Self-powered nanowire devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, pp. 366–373, 2010.
- [224] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, “Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–22, 2012.
- [225] G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas, and N. Katsarakis, “Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: The decisive role of a seed layer for controlling the wires’ diameter,” *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 23–24, pp. 4799–4804, 2009.
- [226] H. Ghayour, H. R. Rezaie, S. Mirdamadi, and A. A. Nourbakhsh, “The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods,” *Vacuum*, vol. 86, no. 1, pp. 101–105, 2011.
- [227] D.-F. Zhang, L.-D. Sun, J. Zhang, Z.-G. Yan, and C.-H. Yan, “Hierarchical construction of ZnO architectures promoted by heterogeneous nucleation,” *Cryst. Growth Des. growth*, vol. 8, no. 10, pp. 3609–3615, 2008.
- [228] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, and Z. L. Wang, “Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, pp. 2072–2077, 2008.
- [229] J. H. Tian *et al.*, “Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 24, p. 245601, 2011.
- [230] A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta, “Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1 SPEC. ISS., pp. 49–56, 2006.
- [231] V. Strano *et al.*, “Double role of HMTA in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 28189–28195, 2014.
- [232] D. Singh *et al.*, “Novel ZnO nanorod films by chemical solution deposition for planar device applications,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 27, pp. 1–11, 2013.
- [233] M. Skompska and K. Zarębska, “Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review,” *Electrochim. Acta*, vol. 127, no. 2014, pp. 467–488, 2014.
- [234] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O’Brien, “Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 16, p. 2575, 2004.
- [235] M. C. Akgun, A. Afal, and H. E. Unalan, “Hydrothermal zinc oxide nanowire growth with different zinc salts,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 18, pp. 2401–2407, 2012.
- [236] G. Cao, K. Hong, W. Wang, L. Liu, and M. Xu, “Fast growth of well-aligned ZnO nanowire arrays by a microwave heating method and their photocatalytic properties,”

## REFERENCES

---

- Nanotechnology*, vol. 27, no. 43, pp. 1–7, 2016.
- [237] C. Aronica and E. Jeanneau, “Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines,” *CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l’enseignement des sciences physiques*, 2009. [Online]. Available: <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- [238] M. Birkholz, “Principles of X-ray diffraction,” in *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, WILEY-VCH., Weinheim, 2006, pp. 1–40.
- [239] J. FAERBER, “Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique,” *Ipcms*, 2004. [Online]. Available: [http://www.ipcms.unistra.fr/wp-content/uploads/2014/06/memento\\_meb\\_eds.pdf](http://www.ipcms.unistra.fr/wp-content/uploads/2014/06/memento_meb_eds.pdf).
- [240] “Basics of Atomic Force Microscope,” 2013. [Online]. Available: [https://pubweb.eng.utah.edu/~lzung/images/Lecture\\_10\\_AFM.pdf](https://pubweb.eng.utah.edu/~lzung/images/Lecture_10_AFM.pdf).
- [241] M. G. and K. S.-K. U. Maver, T. Maver, Z. Peršin, M. Mozetič, A. Vesel, “Polymer characterization with the atomic force microscope,” in *Polymer Science*, F. Yılmaz, Ed. IntechOpen, 2013, p. 19.
- [242] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. Boyer, and A. Foucaran, “Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 255, no. 1–2, pp. 130–135, 2003.
- [243] D. K. Hwang, K. H. Bang, M. C. Jeong, and J. M. Myoung, “Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p-n homojunction,” *J. Cryst. Growth*, vol. 254, no. 3–4, pp. 449–455, 2003.
- [244] B. S. Li, Y. C. Liu, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, and X. W. Fan, “Effects of RF power on properties of ZnO thin films grown on Si (0 0 1) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 249, no. 1–2, pp. 179–185, 2003.
- [245] O. Lupan *et al.*, “Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 1895–1907, 2010.
- [246] L. Ji, S. Peng, J. Wu, W. Shih, C. Wu, and I. Tang, “Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 10, pp. 1359–1362, 2009.
- [247] S. Chen and J. Wu, “Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 841–847, 2011.
- [248] W. Kim, S. Kim, D. Yoo, E. J. Kim, and S. H. Hahn, “Annealing Effect of ZnO Seed Layer on Enhancing Photocatalytic Activity of ZnO / TiO<sub>2</sub> Nanostructure,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, pp. 1–7, 2013.
- [249] J. Chung, J. Lee, and S. Lim, “Annealing effects of ZnO nanorods on dye-sensitized solar cell efficiency,” *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 405, no. 11, pp. 2593–2598, 2010.

## REFERENCES

---

- [250] S. Guillemin *et al.*, “Critical nucleation effects on the structural relationship between ZnO seed layer and nanowires,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 25106–25111, 2012.
- [251] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, “Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, pp. 971–977, 2014.
- [252] D. Yang *et al.*, “Patterned growth of ZnO nanowires on flexible substrates for enhanced performance of flexible piezoelectric nanogenerators Patterned growth,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 6, p. 063901, 2017.
- [253] O. A. Louchev, T. Laude, Y. Sato, and H. Kanda, “Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition,” *J. Chem. Phys.*, vol. 188, no. 16, pp. 7622–7634, 2014.
- [254] J. Bin In, H. Kwon, D. Lee, S. H. Ko, and C. P. Grigoropoulos, “In situ monitoring of laser-assisted hydrothermal growth of ZnO nanowires : thermally deactivating growth kinetics,” *Small*, vol. 10, no. 4, pp. 741–749, 2014.
- [255] Q. Ahsanulhaq, A. Umar, and Y. B. Hahn, “Growth of aligned ZnO nanorods and nanopencils on ZnO/Si in aqueous solution : growth mechanism and structural and optical properties,” *Nanotechnology*, vol. 18, p. 115603, 2007.
- [256] J. E. Boercker, J. B. Schmidt, and E. S. Aydil, “Transport Limited Growth of Zinc Oxide Nanowires & DESIGN 2009,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 6, pp. 2783–2789, 2009.
- [257] L. E. Greene *et al.*, “Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays,” *Angewandte*, vol. 42, pp. 3031–3034, 2003.
- [258] Z. Li, X. Huang, J. Liu, Y. Li, X. Ji, and G. Li, “Growth and comparison of different morphologic ZnO nanorod arrays by a simple aqueous solution route,” *Mater. Lett.*, vol. 61, pp. 4362–4365, 2007.
- [259] L. Y. Chen, Y. T. Yin, C. H. Chen, and J. W. Chiou, “Influence of polyethyleneimine and ammonium on the growth of ZnO nanowires by hydrothermal method,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 20913–20919, 2011.
- [260] C. Verrier *et al.*, “Effects of the pH on the formation and doping mechanisms of ZnO nanowires using aluminum nitrate and ammonia,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, pp. 13111–13122, 2017.
- [261] S. Yamabi and H. Imai, “Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 3773–3778, 2002.
- [262] T. W. J. Albrecht, J. Addai-Mensah, and D. Fornasiero, “Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution,” in *Chemeca: Engineering a Better World*, 2011, pp. 2100–2110.
- [263] M. Skompska and K. Zar, “Electrochimica acta electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates – a Review,” *Electrochim. Acta*, vol. 127, pp. 467–488, 2014.



## REFERENCES

---

- [264] M. J. Chithra and M. S. K. Pushpanathan, "Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method," *Acta Metall. Sin.*, vol. 28, no. 3, pp. 394–404, 2015.
- [265] X. H. Huang *et al.*, "Universal photoluminescence evolution of solution-grown ZnO nanorods with annealing: important role of hydrogen donor," *CrystEngComm*, vol. 13, pp. 7032–7036, 2011.
- [266] X. H. Huang, Z. Y. Zhan, K. P. Pramoda, C. Zhang, L. X. Zheng, and S. J. Chua, "Correlating the enhancement of UV luminescence from solution-grown ZnO nanorods with hydrogen doping," *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, pp. 5163–5165, 2012.
- [267] L. Ke, S. C. Lai, J. D. Ye, V. L. Kaixin, and S. J. Chua, "Point defects analysis of zinc oxide thin films annealed at different temperatures with photoluminescence, Hall mobility, and low frequency noise," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, p. 084502, 2010.
- [268] P. S. Kumar, P. Paik, A. D. Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj, and A. Gedanken, "Biodegradability study and pH influence on growth and orientation of ZnO nanorods via aqueous solution process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 6765–6771, 2012.
- [269] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 403, no. 1996, p. 403, 1995.
- [270] E. G. Barbagiovanni, R. Reitano, G. Franzò, V. Strano, A. Terrasi, and S. Mirabella, "Radiative mechanism and surface modification of four visible deep level defect states in ZnO nanorods," *Nanoscale*, vol. 8, no. 2, pp. 995–1006, 2016.
- [271] A. Rayerfrancis, P. B. Bhargav, and B. Chandra, "Effect of pH on the morphology of ZnO nanostructures and its influence on structural and optical properties," *Phys. B*, vol. 457, pp. 96–102, 2015.
- [272] J. Zhou, N. Xu, and Z. L. Wang, "Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2432–2435, 2006.
- [273] P. Steiger, J. Zhang, K. Harrabi, I. A. Hussein, J. M. Downing, and M. A. Mclachlan, "Hydrothermally grown ZnO electrodes for improved organic photovoltaic devices," *Thin Solid Films*, vol. 645, pp. 417–423, 2018.
- [274] R. Karsthof, P. Räcké, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, "Semi-transparent NiO/ZnO UV photovoltaic cells," *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, no. 1, pp. 30–37, 2016.
- [275] A. Rosaria, A. Picca, K. Manoli, M. C. Sportelli, G. Palazzo, and N. Cioffi, "Enhanced stability of organic field-effect transistor biosensors bearing electrosynthesized ZnO nanoparticles," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 274, pp. 210–217, 2018.
- [276] M. Azizar Rahman, J. A. Scott, A. Gentle, M. R. Phillips, and C. Ton-That, "A facile method for bright, colour-tunable light-emitting diodes based on Ga-doped ZnO nanorods," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 42, pp. 1–15, 2018.
- [277] S. Jeong, S. K. Oh, J. Ryou, K. Ahn, K. M. Song, and H. Kim, "Monolithic inorganic

## REFERENCES

---

- ZnO/GaN semiconductors heterojunction white light-emitting diodes,” *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 4, pp. 3761–3768, 2018.
- [278] Y. Kim, C. H. Park, and A. M. Physics, “Rich variety of defects in ZnO via an attractive interaction between O-vacancies and Zn-interstitials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 8, p. 086403, 2009.
- [279] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, “ZnO - nanostructures, defects, and devices,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007.
- [280] D. M. Hofmann *et al.*, “Hydrogen : A relevant shallow Ddonor in zinc oxide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 4, p. 045504, 2002.
- [281] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe, “First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085213, 2005.
- [282] V. Gurylev, C. Su, and T. Perng, “Hydrogenated ZnO nanorods with defect-induced visible light-responsive photoelectrochemical performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, pp. 279–284, 2017.
- [283] S. Lu *et al.*, “The enhanced performance of piezoelectric nanogenerator via suppressing screening effect with Au particles / ZnO nanoarrays Schottky junction,” *Nano Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 372–379, 2016.
- [284] Y. Hu, L. Lin, Y. Zhang, and Z. L. Wang, “Replacing a battery by a nanogenerator with 20 V output,” *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 110–114, 2012.
- [285] C. Liu *et al.*, “Improvement in piezoelectric performance of ZnO nanogenerator by a combination of chemical doping and interfacial modification,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 13, pp. 6971–6977, 2016.
- [286] X. Xue, Y. Nie, B. He, L. Xing, Y. Zhang, and Z. L. Wang, “Surface free-carrier screening effect on the output of a ZnO nanowire nanogenerator and its potential as a self-powered active gas sensor,” *Nanotechnology*, vol. 24, pp. 225501–225506, 2013.
- [287] N. Alhelou, “Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants,” Thèse, Université de Lille, 2018.
- [288] P. Bertrand, “Le phénomène de résonance paramagnétique électronique,” in *La Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique*, EDP Scienc., 2014.
- [289] W. R. Hagen, *Biomolecular EPR Spectroscopy*, 1st Editio. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [290] C.-E. Dutoit, “Etude par résonance paramagnétique électronique des composés organiques (TMTTF)<sub>2</sub>X (X= AsF<sub>6</sub> , PF<sub>6</sub> ET SbF<sub>6</sub>),” Thèse, Aix-Marseille Université (AMU), 2016.
- [291] H. Kaftelen, K. Ocakoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, and E. Erdem, “EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 014113, 2012.
- [292] B. V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, and M. Driess, “Zinc oxide

## REFERENCES

---

- nanoparticles with defects,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, pp. 1945–1954, 2003.
- [293] L. Jing, Z. Xu, J. Shang, X. Sun, W. Cai, and H. Guo, “The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 332, pp. 356–361, 2002.
- [294] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, Y. Qi, and D. Xiang, “Origin of visible photoluminescence of ZnO quantum dots: defect-dependent and size-dependent,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 104, no. 21, pp. 9651–9658, 2010.
- [295] D. Galland and A. Herve, “ESR spectra of zinc vacancy in ZnO,” *Phys. Lett.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–2, 1970.
- [296] G. Filipovich and G. K. Lindeberg, “Electron paramagnetic resonance associated with Zn vacancies in neutron-irradiated ZnO,” *Solid State Commun.*, vol. 8, pp. 1359–1361, 1970.
- [297] A. B. Walters, B. Na, C. Liu, and M. A. Vannice, “Distinguishing surface and bulk electron charge carriers for ZnO powders,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 162, pp. 287–295, 2000.
- [298] L. Koudelka and J. Horak, “Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 1497–1500, 1994.
- [299] K. Vanheusden *et al.*, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 7983–7990, 1996.
- [300] N. Y. Garces *et al.*, “Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 622, 2002.
- [301] B. Cao, W. Cai, and H. Zeng, “Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 161101, 2009.
- [302] Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu, and Y. Y. Wang, “Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 241, pp. 303–308, 2005.
- [303] H. Kim *et al.*, “Low-resistance Ti/Au ohmic contacts to Al-doped ZnO layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 11, pp. 1647–1649, 2000.
- [304] A. B. Djurišić *et al.*, “Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structures,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 856–864, 2004.
- [305] W. S. Shi, O. Agyeman, and C. N. Xu, “Enhancement of the light emissions from zinc oxide films by controlling the post-treatment ambient the post-treatment ambient,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 5640, 2002.
- [306] E. G. Barbagiovanni, V. Strano, G. Franzo, I. Crupi, and S. Mirabella, “Photoluminescence transient study of surface defects in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 093108, 2015.
- [307] N. Ohashi *et al.*, “Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various

## REFERENCES

---

- types of ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 2869, 2002.
- [308] X. H. Huang, Z. Y. Zhan, K. P. Pramoda, C. Zhang, L. X. Zheng, and S. J. Chua, “Correlating the enhancement of UV luminescence from solution-grown ZnO nanorods with hydrogen doping,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 16, pp. 5163–5165, 2012.
- [309] C. Opoku *et al.*, “Fabrication of high performance field-effect transistors and practical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 35, pp. 1–10, 2015.
- [310] F. Balon, J. M. Shannon, and B. J. Sealy, “Modeling of high-current source-gated transistors in amorphous silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 073503, 2005.
- [311] L. Wang *et al.*, “Characterization of carrier concentration in ZnO nanowires by scanning capacitance microscopy,” *Phys. Status Solidi PSS-C*, vol. 5, p. 201510268, 2016.
- [312] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, “1.6 V Nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 6, pp. 2133–2137, 2010.
- [313] G. Khandelwal *et al.*, “Trash to energy : A facile , robust and cheap approach for mitigating environment pollutant using household triboelectric nanogenerator,” *Appl. Energy*, vol. 219, pp. 338–349, 2018.
- [314] W. Yang *et al.*, “Harvesting energy from the natural vibration of human walking,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 11317–11324, 2013.
- [315] B. Dudem *et al.*, “Nanopillar-array architected PDMS-based triboelectric nanogenerator integrated with a windmill model for effective wind energy harvesting,” *Nano Energy*, vol. 42, pp. 269–281, 2017.
- [316] B. Dudem, D. H. Kim, and J. S. Yu, “Triboelectric nanogenerators with gold-thin-film-coated conductive textile as floating electrode for scavenging wind energy,” *Nano Res.*, vol. 11, pp. 101–113, 2018.
- [317] H. Long, W. Zeng, H. Wang, M. Qian, Y. Liang, and Z. Wang, “Self-assembled biomolecular 1D nanostructures for aqueous sodium-ion battery,” *Adv. Sci.*, vol. 5, p. 1700634, 2018.
- [318] B. Dudem, D. H. Kim, L. K. Bharat, and J. S. Yu, “Highly- flexible piezoelectric nanogenerators with silver nanowires and barium titanate embedded composite films for mechanical energy harvesting,” *Appl. Energy*, vol. 230, pp. 865–874, 2018.
- [319] P. Tatsidjoudoung, N. Le Pierrès, and L. Luo, “A review of potential materials for thermal energy storage in building applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 327–349, 2013.
- [320] C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf, “High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 1552–1576, 2016.
- [321] X. Xue, S. Wang, W. Guo, Y. Zhang, and Z. L. Wang, “Hybridizing energy conversion and storage in a mechanical-to-electrochemical process for self-charging power cell,” *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 5048–5054, 2012.

## REFERENCES

---

- [322] W. F. Gorham, "A new, general synthetic method for the preparation of linear poly-p-xylylenes," *J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 12, pp. 3027–3039, 1966.
- [323] M. Golda-Cepa, M. Brzychczy-Wloch, K. Engvall, N. Aminlashgari, M. Hakkarainen, and A. Kotarba, "Microbiological investigations of oxygen plasma treated parylene C surfaces for metal implant coating," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 52, pp. 273–281, 2015.
- [324] B. J. Kim and E. Meng, "Micromachining of Parylene C for bioMEMS," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 27, no. 5, pp. 564–576, 2016.
- [325] W. Weber, J. M. Rabaey, and E. Aarts, *Ambient Intelligence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [326] C. Dagdeviren *et al.*, "Recent progress in flexible and stretchable piezoelectric devices for mechanical energy harvesting, sensing and actuation," *Extrem. Mech. Lett.*, vol. 9, pp. 269–281, 2016.
- [327] T. Yang, D. Xie, Z. Li, and H. Zhu, "Recent advances in wearable tactile sensors : Materials, sensing mechanisms, and device performance," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 115, pp. 1–37, 2017.
- [328] A. Kumar, R. Kiran, S. Kumar, V. S. Chauhan, and R. Kumar, "A comparative numerical study on piezoelectric energy harvester for self-powered pacemaker application," *Glob. Challenges*, p. 1700084, 2017.
- [329] B. E. Lewandowski, "An implantable, stimulated muscle powered piezoelectric generator," Thesis, Case Western Reserve University, 2009.
- [330] J. Bonnet, G. Ferin, and Cairdac, "Implant cardiaque autonome de type capsule autonome à récupération d'énergie et tampon de stockage d'énergie à recharge contrôlée," *INPI, Bases-brevets*, 2019. [Online]. Available: <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3071414.html?s=1572355345825&p=5&cHash=287586df888ad9bfef73e2af0096b3af>. [Accessed: 29-Oct-2019].
- [331] J. Bonnet and Cairdac, "Implant cardiaque autonome de type capsule leadless, comprenant un récupérateur d'énergie délivrant des informations physiologiques ou d'activité du patient," *INPI, Bases-brevets*, 2019. [Online]. Available: <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3068253.html?s=1572355345825&p=5&cHash=ebcff0ed8c5548ccce827c1da2b4c5ec>. [Accessed: 29-Oct-2019].
- [332] J. Bonnet and Cairdac, "Implant cardiaque autonome de type 'Capsule leadless', avec détection de l'activité auriculaire par analyse du signal électrique de recharge délivré par un module récupérateur d'énergie," *INPI, Bases-brevets*, 2019. [Online]. Available: <https://bases-brevets.inpi.fr/fr/document/FR3073743.html?s=1572355345825&p=5&cHash=d21b11efd96f46bb0d82883645daa390>. [Accessed: 29-Oct-2019].
- [333] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane) -based microfluidic devices," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–6554, 2003.
- [334] E. AISBL, "Linear Polydimethylsiloxanes CAS No. 63148-62-9 (Second Edition),"

## REFERENCES

---

- European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brussels, Belgium, 2011.
- [335] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, and D. T. Chiu, "Review: Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane)," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 27–40, 2000.
- [336] S. Wagner and S. Bauer, "Materials for stretchable electronics," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 03, pp. 207–213, 2012.
- [337] A. Kachroudi, S. Basrour, L. Rufer, and F. Jomni, "Etude des propriétés piézoélectriques d' un matériau piézo-électret polymère pour micro-capteurs de vibrations mécaniques," in *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micronanoélectronique, JNRDM*, 2016, p. 5.
- [338] A. Kachroudi, S. Basrour, L. Rufer, A. Sylvestre, and F. Jomni, "Micro-structured PDMS piezoelectric enhancement through charging conditions," *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, no. 10, p. 105027, 2016.
- [339] R. S. Wegener *et al.*, "Integration of piezoelectric polymer transducers into microsystems for sensing applications," in *IEEE-ISA-ECAPD-PFM*, 2012, pp. 1–4.
- [340] X. Zhang, G. M. Sessler, and Y. Wang, "Fluoroethylenepropylene ferroelectret films with cross-tunnel structure for piezoelectric transducers and micro energy harvesters," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. 074109, 2014.
- [341] J. J. Wang, T. H. Hsu, C. N. Yeh, J. W. Tsai, and Y. C. Su, "Piezoelectric polydimethylsiloxane films for MEMS transducers," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 1, p. 015013, 2012.
- [342] M. Wegener and S. Bauer, "Microstorms in cellular polymers : a route to soft piezoelectric transducer materials with engineered macroscopic dipoles," *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 6, pp. 1014–1025, 2005.
- [343] A. Kachroudi, "Développement de nouveaux matériaux polymères pour micro-capteurs de vibrations," Thèse, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [344] P. Münster, "Silicium intrinsèque et dopé in situ déposé amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide," Thèse, Université Renne 1, 2001.
- [345] C. Tavares Russo, "Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant," Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.
- [346] J. Dicken, P. D. Mitcheson, S. Member, I. Stoianov, E. M. Yeatman, and S. Member, "Power-extraction circuits for piezoelectric energy harvesters in miniature and low-power applications," *IEEE Trans. power Electron.*, vol. 27, no. 11, pp. 4514–4529, 2012.
- [347] J. Briscoe, N. Jalali, P. Woolliams, M. Stewart, and P. M. Weaver, "Measurement techniques for piezoelectric nanogenerators," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, p. 3035, 2013.
- [348] Y. Su, C. Dagdeviren, and R. Li, "Measured output voltages of piezoelectric devices depend on the resistance of voltmeter," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 33, p. 5320, 2015.

## REFERENCES

---

- [349] K. Nadaud, A. S. Dahiya, C. Justeau, S. Boubenia, K. P. Rajeev, and G. Poulin-vittrant, "Double buffer circuit for the characterization of piezoelectric nanogenerators based on ZnO nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, pp. 1–6, 2018.
- [350] C. Opoku, a. S. Dahiya, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, and N. Camara, "Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 86, pp. 69925–69931, 2015.
- [351] A. D. Adewoyin, M. A. Olopade, and M. A. C. Chendo, "A comparative study of the effect of transparent conducting oxides on the performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell," *J. Comput. Electron.*, vol. 17, no. 1, pp. 361–372, 2018.
- [352] S. Lee *et al.*, "Al-doped ZnO thin film : A new transparent conducting layer for ZnO nanowire-based dye-sensitized solar Ccells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 7185–7189, 2010.
- [353] X. Zhao *et al.*, "Preparation of aluminum doped zinc oxide films with low resistivity and outstanding transparency by a sol-gel method for potential applications in perovskite solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 208–214, 2016.
- [354] K. C. Pradel, W. Wu, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Solution-derived ZnO homojunction nanowire films on wearable substrates for energy conversion and self-powered gesture recognition," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 12, pp. 6897–6905, 2014.
- [355] S. Mondal, K. P. Kanta, and P. Mitra, "Preparation of Al-doped ZnO (AZO) thin film by SILAR," *J. Phys. Sci.*, vol. 12, pp. 221–229, 2008.
- [356] X. T. Hao, L. W. Tan, K. S. Ong, and F. Zhu, "High-performance low-temperature transparent conducting aluminum-doped ZnO thin films and applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 287, no. 1, pp. 44–47, 2006.
- [357] J. Zhang and W. Que, "Preparation and characterization of sol-gel Al-doped ZnO thin films and ZnO nanowire arrays grown on Al-doped ZnO seed layer by hydrothermal method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2181–2186, 2010.
- [358] M. Ohyama, "Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 1622–1632, 1998.
- [359] D. Muñoz-rojas, D. Bellet, N. Fontanals, C. Jiménez, D. Muñoz-rojas, and D. Bellet, "Low-cost fabrication of flexible transparent electrodes based on Al doped ZnO and silver nanowire nanocomposites: impact of the network density," *Nanoscale*, vol. 11, no. 25, p. 12097, 2019.
- [360] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, and D. Alquier, "Deposition time and annealing effects of ZnO seed layer on enhancing vertical alignment of piezoelectric ZnO nanowires," *Chemosensors*, vol. 7, no. 1, p. 7, 2019.
- [361] K. H. Kim, K. Utashiro, Y. Abe, and M. Kawamura, "Structural properties of zinc oxide nanorods grown on al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2522–2533, 2014.

## REFERENCES

---

- [362] L. Ji, S. Peng, J. Wu, W. Shih, C. Wu, and I. Tang, "Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 10, pp. 1359–1362, 2009.
- [363] A. Dymshits, L. Iagher, and L. Etgar, "Parameters influencing the growth of ZnO nanowires as efficient low temperature flexible perovskite-based solar cells," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 60, 2016.
- [364] M. Hussain, M. A. Abbasi, A. Khan, O. Nur, and M. Willander, "Comparative study of energy harvesting from ZnO nanorods using different flexible substrates," *Energy Harvest. Syst.*, vol. 1, pp. 19–26, 2014.
- [365] P. K. Giri, S. Dhara, and R. Chakraborty, "Effect of ZnO seed layer on the catalytic growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 1, pp. 18–22, 2010.
- [366] S. Y. Li, C. Y. Lee, and T. Y. Tseng, "Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor – liquid – solid process," *J. Cryst. Growth*, vol. 247, pp. 357–362, 2003.
- [367] K. Nadaud, G. Poulin-vittrant, and D. Alquier, "Effect of the excitation waveform on the average power and peak power delivered by a piezoelectric generator," *Elsevier*, vol. 133, p. 106278, 2019.
- [368] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, "Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators," *Adv. Funct. Mater.*, pp. 1–7, 2013.
- [369] S. Lien, A. Nautiyal, and S. J. Lee, "Optoelectronic properties of indium-tin oxide films deposited on flexible and transparent poly (dimethylsiloxane) substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, p. 115801, 2013.
- [370] M. D. Casper, A. Ö. Gözen, M. D. Dickey, J. Genzerb, and J.-P. Maria, "Surface wrinkling by chemical modification of poly(dimethylsiloxane)-based networks during sputtering," *Soft Matter*, vol. 9, pp. 7797–7803, 2013.
- [371] J. R. Miller and P. Simon, "Electrochemical capacitors for energy management," *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5889, pp. 651–652, 2008.
- [372] P. Simon, "Le stockage électrochimique de l'énergie : principes, applications et futurs défis," *Ann. des Mines - Responsab. Environ.*, vol. 2, no. 78, pp. 67–72, 2015.
- [373] B. Viswanathan, "Supercapacitors," in *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*, Elsevier, Ed. 2017, pp. 315–328.
- [374] P. Simon, "Chaire Développement durable, Environnement, Energie et Société," *Supercondensateurs : Principes et Evolutions*, 2011. [Online]. Available: <https://journals.openedition.org/annuaire-cdf/1629#tocfrom2n4>.



## Annexe A : Comparaison des valeurs moyennes et crêtes des performances d'un NG

Lors de l'évaluation des performances des NGs à l'aide du banc de test, décrit au Chapitre 4 section 4.3.2, nous recueillons deux types de données : les valeurs moyennes et les valeurs crêtes des signaux en sortie du NG. En prenant l'exemple d'un NG flexible intégrant des NFs de ZnO, dont la croissance a été effectuée sur une électrode Ti/Au (50/100 nm) recouverte d'une couche d'ensemencement de ZnO de 100 nm, les caractéristiques moyennes et crêtes mesurées ont été rassemblées dans le Tableau A. 1. Les mesures ont été effectuées pour une sollicitation mécanique de 3 N à 5 Hz.

Tableau A. 1. Valeurs moyennes et crêtes mesurées sur un NG

	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (nA)	Puissance (nW)	$R_{opt}$ (k $\Omega$ )
<i>Valeurs moyennes</i>	3,3	28	98	> 128 000
<i>Valeurs crêtes</i>	7,5	49	499	> 128 000

En comparant les valeurs de tension en circuit ouvert, courant de court-circuit et maximum de puissance, il est clair que les valeurs moyennes se présentent significativement en dessous des valeurs crêtes. En particulier, la  $V_{oc}$  moyenne est inférieure de 66 % par rapport à la valeur crête, et la valeur de maximum de puissance diminue de 80 %. Cette tendance se confirme en regardant les courbes de tension et de puissance fournies par le NG, en fonction de la charge résistive sur la Figure A. 1. En effet, les courbes de tension de la Figure A. 1a montrent un écart croissant entre valeur moyenne et valeur crête à partir d'une charge résistive de 1 000 k $\Omega$ . De plus, les courbes de la Figure A. 1b montrent une différence entre puissances moyenne et crête constante avec l'évolution de la charge résistive.

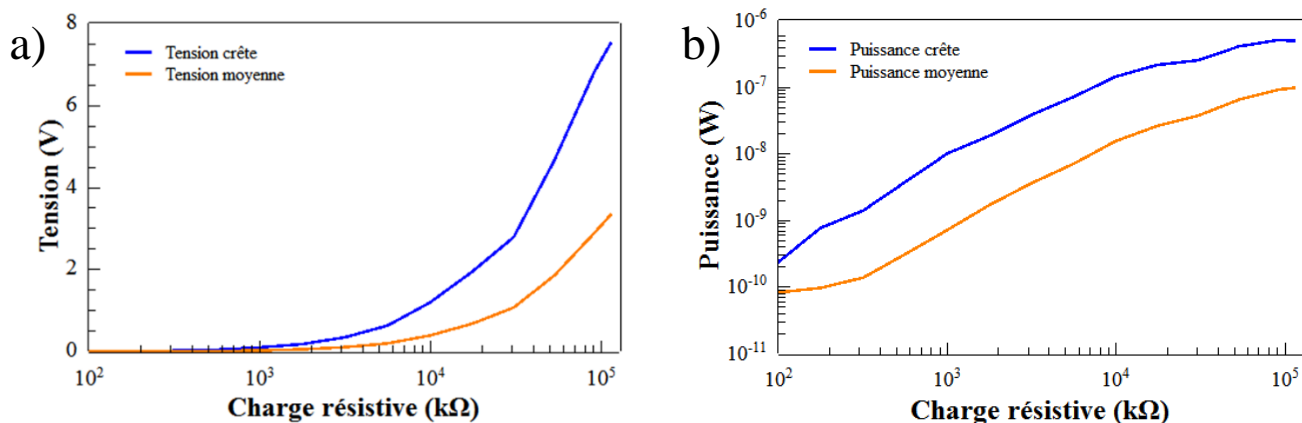


Figure A. 1 - Courbes de réponse moyenne et crête a) en tension et b) en puissance, d'un NG sollicité par une force de 3 N à 5 Hz

Bien que les valeurs moyennes de tension, courant et puissance, soient les caractéristiques les plus réalistes à regarder pour nos NGs et pour la charge de dispositifs externes, nous avons choisi de nous référer aux valeurs crêtes pour comparer les performances de nos NGs. Nous avons agi ainsi afin de travailler sur des valeurs plus grandes permettant de s'éloigner des limites de nos appareils de mesure et de distinguer plus facilement les différences de performances entre différentes séries de NGs.

## Annexe B : Protocole de dépôt des couches d'ITO

Ce protocole de dépôt des couches d'ITO sur substrat PDMS, pour la croissance des NFs de ZnO et la fabrication des NGs présentés au Chapitre 4, a été mis au point par Taoufik Slimani Tlemceni, en se basant sur les travaux de Lien et al. [369] et Casper et al. [370]. Il était en effet nécessaire de s'inspirer de la littérature afin de contourner les problèmes liés à l'apparition de plissements et craquelures à la surface de l'ITO lors du dépôt RF, ainsi que la diminution de sa conductivité par rapport à cette même couche d'ITO lorsque déposée sur substrat rigide.

La couche de 400 nm d'ITO a été déposée en mode RF par PVD et en deux étapes dont les conditions sont énoncées dans le Tableau B. 1. La première étape a été mise en place afin de déposer une faible épaisseur d'ITO à basse puissance pour éviter toute déformation du substrat PDMS. A plus haute puissance, il a en effet été observé une diminution de la résistivité de l'ITO par rapport à un dépôt sur verre, ainsi que la présence de craquelures. Nous avons attribué ces phénomènes à la possible déformation du PDMS lors du dépôt à plus haute puissance. En divisant le dépôt d'ITO en deux étapes successives, cela a permis de préparer la surface du substrat PDMS, pour accueillir une couche d'ITO conductrice et sans craquelures.

Tableau B. 1. Conditions associées aux étapes de dépôts de la couche d'ITO, par PVD

	<i>Pression</i>	<i>Flux gazeux</i>	<i>Puissance</i>	<i>Temps de dépôt</i>	<i>Épaisseur déposée</i>
<i>Étape 1</i>	5 mTorr	O <sub>2</sub> :Ar (1:1)	50 W	5 min	≈ 20 nm
<i>Étape 2</i>	5 mTorr	Ar	65 W	58 min	380 nm

## Annexe C : Influence du PDMS

Afin d'évaluer l'influence de la couche d'encapsulation finale en PDMS sur les performances électriques des NGs, nous avons testé dans les mêmes conditions (Chapitre 4 section 4.3.2) un buzzer PZT seul, puis recouvert d'une couche de PDMS. Le PDMS a été déposé à la surface du PZT dans les mêmes conditions que pour les NGs, c'est à dire par spin coating à 500 rpm pendant 15 s, recuit pendant 45 min à 100°C sur plaque chauffante et laissé toute la nuit en étuve à 90°C. La Figure C. 1 présentant une vue MEB en coupe de l'échantillon, montre qu'une épaisseur moyenne de 380  $\mu\text{m}$  a été déposée au centre de l'échantillon, sur la zone de sollicitation mécanique.

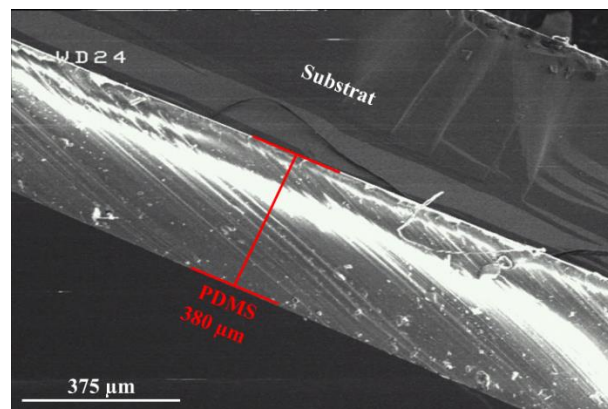


Figure C. 1 - Vue MEB en coupe d'un support recouvert de PDMS

Les mesures électriques ont été effectuées sur le banc de test décrit Chapitre 4 section 4.3.2, avec une sollicitation mécanique en mode impact à la fréquence de 5 Hz, sur une gamme de force de 0 à 3,6 N. Les courbes de réponses en courant et en tension sont présentées sur les Figure C. 2a et b, et ce pour le buzzer nu, puis recouvert de PDMS.

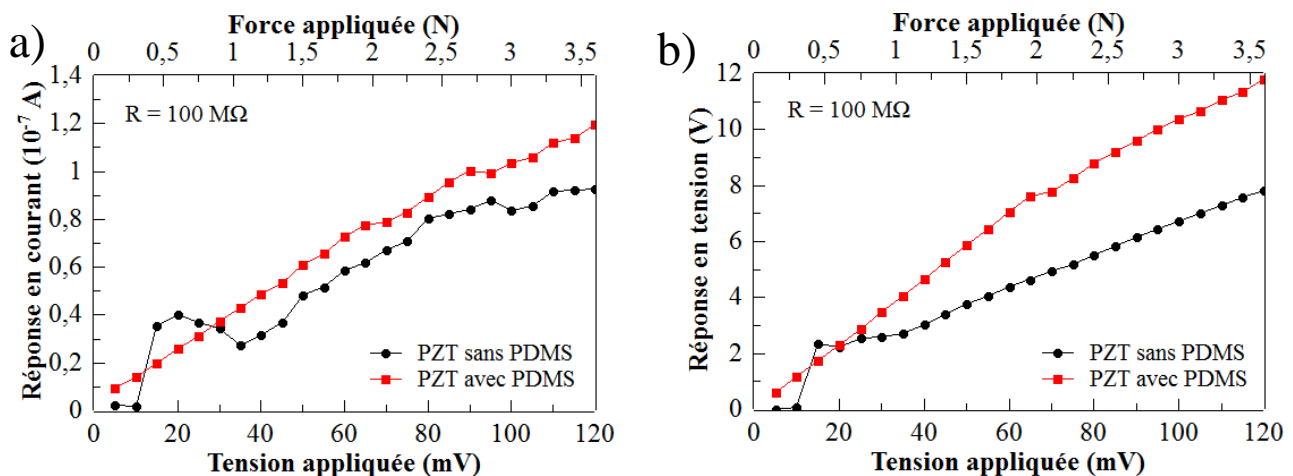


Figure C. 2 - Courbes de réponse a) en courant et b) en tension du buzzer PZT avec et sans PDMS, sollicité sur une gamme de force de 0 à 3,6 N

L'ajout d'une épaisseur de PDMS influence clairement les performances du buzzer PZT. Avec le PDMS, le buzzer PZT donne seulement quelques nano-ampères de plus au niveau des valeurs de courant, cependant, une nette amélioration de sa tension est observée pour des forces supérieures à 1 N. Pour une sollicitation à 3,6 N, le buzzer PZT fournit 11,8 V en tension lorsqu'il est recouvert de PDMS, contre 7,8 V lorsqu'il est nu.

## Liste des Tableaux

Tableau 1-1. Exemples de sources d'énergie primaires et leurs caractéristiques [5], [6], [13] ...	21
Tableau 1-2. Exemples de sources d'énergie mécanique pouvant être ciblées au sein de ce projet .....	24
Tableau 1-3. Valeurs du coefficient piézoélectrique relevées expérimentalement pour différents types de matériaux.....	29
Tableau 1-4. Comparatif des différentes technologies en compétition pour la récupération de l'énergie mécanique [65]–[68] .....	31
Tableau 1-5. Différents supports flexibles utilisés pour la fabrication de NGs piézoélectriques .....	51
Tableau 1-6. Evolution de la technologie de NG fabriquée par le GREMAN, et performances associées .....	52
Tableau 2-1. Paramètre de maille $c$ associé à chaque pic DRX scindé de la croissance de NFs de ZnO sur couche d'ensemencement pour différentes puissances de dépôt. ....	71
Tableau 2-2. Conditions de dépôt des sous-couches de ZnO.....	72
Tableau 2-3. Morphologie des NFs de ZnO en fonction de l'épaisseur et du traitement thermique de la sous-couche .....	75
Tableau 2-4. LMH des courbes de distribution des longueurs des NFs de ZnO pour les différentes épaisseurs de sous-couche .....	77
Tableau 2-5. Valeurs de rugosité des différentes épaisseurs de film de ZnO avec et sans traitement thermique.....	78
Tableau 2-6. Densité et dimensions des NFs de ZnO à différentes températures de synthèse. ..	81
Tableau 2-7. Conditions de croissances appliquées à chaque synthèse de NFS de ZnO .....	83
Tableau 2-8. Morphologies des NFs de ZnO extraites des images MEB de chaque synthèse hydrothermale.....	85
Tableau 3-1. Facteur $g$ et concentrations de spins, associés aux signaux de RPE de cœur et de surface des NFs de ZnO .....	97
Tableau 3-2. Position des pics associés aux directions cristallines présentes dans chaque échantillon de ZnO .....	100
Tableau 3-3 – Pourcentage de distribution des différentes émissions constituant l'émission visible des spectres de PL des NFs de ZnO issus de la nucléation homogène .....	103
Tableau 3-4. Pourcentage de distribution des différentes émissions constituant l'émission visible des spectres de PL des NFs de ZnO issus de la nucléation hétérogène sur Si/Ti/Au.....	107

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 3-5. Evolution du rapport d'intensité des pics UV/Visible des échantillons de ZnO avant et après recuit à 450°C .....	107
Tableau 3-6 – Conditions de synthèses des NFs fournis pour la fabrication des échantillons .	108
Tableau 4-1. Caractéristiques électriques associées aux NGs pour différentes épaisseurs de sous-couche de ZnO .....	133
Tableau 4-2. Caractéristiques électriques obtenues pour les NGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés à différents pH .....	135
Tableau 4-3. Caractéristiques associées à différentes couches d'AZO rapportées dans la littérature, en fonction de leur pourcentage atomique ou massique d'Al et de leurs conditions de fabrication.....	138
Tableau 4-4. Couches d'ensemencement à l'étude et leur épaisseur. ....	139
Tableau 4-5. Caractéristiques associées aux NFs synthétisés sur les différentes couches d'ensemencement .....	141
Tableau 4-6. Performances électriques des NGs selon leur couche d'ensemencement. ....	143
Tableau 4-7. Mesures par Effet Hall des caractéristiques électriques associées aux différentes sous-couches.....	145
Tableau 4-8. Performances moyennes associées aux NGs rigides et flexibles fabriqués à partir de différentes électrodes/sous-couches de croissance.....	147

## Liste des Figures

Figure 1.1 - Schéma de principe d'un AMES .....	16
Figure 1.2 – Répartition territoriale des membres du projet Européen EnSO [8].....	16
Figure 1.3 – Consortium rassemblant les acteurs du projet EnSO.....	17
Figure 1.4 - Loi de Moore entre 1971 et 2017, introduisant la densité de transistors sur une puce électronique [9] .....	17
Figure 1.5 – Puissance consommée par des différents dispositifs électroniques [10] .....	18
Figure 1.6 - Structure de travail et axes de recherche du projet EnSO .....	19
Figure 1.7 - Domaines et applications clés visés par le projet EnSO.....	20
Figure 1.8 - Effets piézoélectriques <b>a)</b> direct et <b>b)</b> inverse .....	24
Figure 1.9 – a) Maille cristalline non centro-symétrique d'un matériau piézoélectrique et b) apparition d'une polarisation sous l'effet d'une déformation mécanique.....	25
Figure 1.10 – Schématisation des modes 33 et 31 dans des matériaux piézoélectriques.....	26
Figure 1.11 - Générateurs piézoélectriques de types <b>a)</b> cantilever [57] et <b>b)</b> diaphragme circulaire [56] .....	30
Figure 1.12 - Générateurs piézoélectriques de types <b>a)</b> empilement "stack" [56] et <b>b)</b> cymbale [57] .....	31
Figure 1.13 – <b>a)</b> Structure de base d'un VING [76] et <b>b)</b> sollicitation mécanique $f$ verticale d'un NF en compression et élévation [77] .....	34
Figure 1.14 – <b>a)</b> Sollicitation mécanique latérale d'un NF [81] et <b>b)</b> exemple de structure d'un LING [76].....	35
Figure 1.15 - Illustration de la technique de bullage pour l'alignement des NFs, mise au point par Yu et al. [88]. a) Technique en trois étapes i) suspension polymérique de NFs, ii) gonflage de la bulle et iii) transfert du film sur différents supports. b) photo de la bulle polymérique en expansion, c) exemple de dépôt sur un support plastique incurvé.....	36
Figure 1.16 – Exemples et résultats de méthodes de croissance de NFs latéraux par a) bain chimique, b) électrofilage et c) liaison entre deux surfaces issus des travaux respectifs des équipes de Qin [91], Li [94] et Islam [93].....	36
Figure 1.17 - Principe de lithographie avec utilisation de résine a) positive et b) négative .....	37
Figure 1.18 - NFs de Si fabriqués à partir d'une approche top-down utilisant la lithographie électronique [96] .....	38
Figure 1.19 - Schématique du procédé de nano-impression pour la fabrication de structures de type plots et NFs.....	38

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 1.20 - Exemple d'approche top-down. Schéma de fabrication de NFs de diamant, avec $d$ le diamètre de la nanoparticule de diamant et $a$ la distance inter-particulaire [101].....	39
Figure 1.21 - Procédé de croissance d'un NF par VLS. a) dépôt de la goutte de catalyseur métallique, b) sursaturation du catalyseur et précipitation des précurseurs pour former les cristallites, c) croissance du NF.....	40
Figure 1.22 - Comparaison de différentes techniques de fabrications de nanostructures et les limites de tailles pouvant être atteintes [87].....	41
Figure 1.23 - Structures a) cubique blende et b) hexagonale wurtzite d'un cristal de ZnO.....	42
Figure 1.24 – Structure wurtzite de ZnO présentant en (0001) la face polaire Zn et en (000 $\bar{1}$ ) la face polaire O, orientées dans le plan d'axe $c$ et la face non polaire dans le plan d'axe $m$ (1010) [135].....	43
Figure 1.25 – Schéma de différents types de défauts natifs.....	44
Figure 1.26 – Exemples de a) dislocation et b) défaut d'empilement.....	46
Figure 1.27 – a) Schéma descriptif et b) circuit équivalent du NG modélisé par Graton et al. [166]......	48
Figure 1.28 - Structure de base d'un NG fabriqué au GREMAN.....	50
Figure 1.29 - Différentes nanostructures de ZnO pouvant s'intégrer dans 'un capteur de gaz [199].....	54
Figure 2.1. a) Disposition des échantillons dans l'autoclave, b) Consigne de température donnée pendant la croissance.....	60
Figure 2.2. Structure idéale d'un échantillon après croissance des NFs de ZnO.....	60
Figure 2.3. Equipement de croissance hydrothermale a) simple avec chauffage en étuve fermée, b) avec contrôle de profil de température constitué de A: une enceinte en acier inoxydable, B: un anneau chauffant, C: un contrôleur de température.....	62
Figure 2.4- Représentation symbolique de deux réacteurs de croissance hydrothermale: a) à l'échelle du laboratoire, b) à l'échelle semi-industrielle. Schémas réalisés à l'aide des normes AFNOR.....	63
Figure 2.5- Schéma de la réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance $d$ . Avec $\theta$ et $k$ l'angle d'incidence et le vecteur d'onde du rayon incident, et $k'$ le vecteur d'onde du rayon réfléchi [237].....	64
Figure 2.6- Représentation schématique de la diffraction $\theta/2\theta$ dans la géométrie Bragg-Brentano [238].....	65
Figure 2.7- Principe de fonctionnement d'un MEB.....	66

Figure 2.8 – Extractions de données d’une image MEB de NFs de ZnO par Image J a) image originale, b) avec seuil de noir et blanc, c) filtre watershed et d) comptage logiciel.....	66
Figure 2.9 <b>a)</b> Principe de fonctionnement d’un AFM, <b>b)</b> Courbe décrivant la relation entre la distance pointe/surface et la force [240]. .....	67
Figure 2.10. Processus de recombinaison d’excitons dans le ZnO avec réémission de photons dans l’UV-Visible .....	68
Figure 2.11. Images MEB de la croissance de NFs de ZnO sur des sous-couches de ZnO déposées à puissance RF de <b>a)</b> 150, <b>b)</b> 100 W et <b>c)</b> 65 W.....	69
Figure 2.12 – Mesures AFM de la rugosité de surface des sous-couches de ZnO de 100 nm déposées à puissance RF de <b>a)</b> 150 W, <b>b)</b> 100W et <b>c)</b> 65 W. ....	70
Figure 2.13. Spectres DRX <b>a)</b> des sous-couches de ZnO et <b>b)</b> des NFs de ZnO sur les sous-couches de ZnO pour différentes puissances de dépôt.....	71
Figure 2.14. Spectres DRX <b>a)</b> variation d’épaisseur des sous-couches de croissance de ZnO, <b>b)</b> NFs de ZnO non recuits et <b>c)</b> NFs de ZnO recuit à 400°C sur différentes épaisseurs de film de ZnO.....	73
Figure 2.15. Images MEB de la croissance de NFs de ZnO sur des sous-couches de ZnO <b>a)</b> non recuites et <b>b)</b> recuites d’épaisseurs variables de <b>(1)</b> 100, <b>(2)</b> 50, <b>(3)</b> 10 et <b>(4)</b> 5 nm.....	74
Figure 2.16 – Répartition des longueurs des NFs de ZnO en nombre et en pourcentage, lorsque synthétisés sur une sous-couche de ZnO de 100 nm, non recuite .....	76
Figure 2.17. Courbes Gaussiennes de la distribution des longueurs des NFs de ZnO en fonction des différentes épaisseurs des sous-couches de ZnO <b>a)</b> non recuites et <b>b)</b> recuites.....	76
Figure 2.18. Images AFM de sous-couches de ZnO <b>a)</b> non recuites et <b>b)</b> recuites pour les épaisseurs <b>(1)</b> 100, <b>(2)</b> 50, <b>(3)</b> 10 et <b>(4)</b> 5 nm.....	79
Figure 2.19. Images MEB en coupe et de dessus des NFs de ZnO pour différentes consignes de température de croissance hydrothermale .....	80
Figure 2.20. Courbes présentant l’évolution <b>a)</b> de la densité et <b>b)</b> des moyennes des longueurs et des diamètres basaux des NFs de ZnO en fonction de la consigne de température de croissance .....	81
Figure 2.21. Vue schématique d’un NF de ZnO de forme a) cylindrique et b) en crayon .....	82
Figure 2.22. Réacteurs utilisés pour <b>a)</b> la synthèse A avec chauffage en étuve, <b>b)</b> la synthèse B avec chauffage par bain d’huile. ....	84
Figure 2.23. Images MEB en vues de dessus et en coupe des NFs de ZnO fabriqués via <b>a)</b> la synthèse A, <b>b)</b> la synthèse B. ....	84



## LISTE DES FIGURES

---

Figure 2.24. Spectre PL a) original et b) normalisé sur le pic UV, des NFs de ZnO des synthèses A et B. ....	86
Figure 2.25. Exemple de modèle de structure de bande du ZnO établie par Bandopadhyay et al. [153]. ....	87
Figure 3.1 – Principe de fabrication et récupération des NFs de ZnO issus des nucléations homogène et hétérogènes .....	92
Figure 3.2 – Positionnement des échantillons dans la nacelle pour le traitement thermique en four tubulaire.....	92
Figure 3.3 – Présentation schématique a) de l’alignement des spins d’électrons en fonction du champ magnétique $B_0$ et b) mise en avant de l’effet Zeeman [287] .....	93
Figure 3.4 –Schéma de fonctionnement d’un équipement RPE [289].....	94
Figure 3.5 – Mesure RPE donnant a) le signal d’absorption et b) sa dérivée première obtenue par effet du champ de modulation de faible amplitude [290] .....	94
Figure 3.6 – Images MEB des NFs de ZnO sous forme de poudre aux différentes températures de recuit .....	95
Figure 3.7 – Poudres de NFs ZnO après traitement thermique à A. Pristine, B. 250°C, C. 350°C et D. 450°C, sous illumination UV .....	96
Figure 3.8 – Dérivée première du spectre d’absorption RPE des poudres de NFs de ZnO en fonction pour différents recuits .....	97
Figure 3.9 – Concentration relative totale de défauts présents dans les poudres de NFs de ZnO en fonction de leur température de recuit.....	98
Figure 3.10 - a) concentration relative de défauts et b) ratio des taux de défauts de surface et de cœur des poudres de ZnO en fonction de leur température de recuit.....	99
Figure 3.11 – Spectre DRX des poudres de NFs ZnO en fonction de la température de recuit .....	100
Figure 3.12 – Spectre de photoluminescence réalisé sur les poudres de NFs de ZnO recuits à différentes températures sous atmosphère d’O <sub>2</sub> .....	101
Figure 3.13 - Application du modèle de déconvolution des courbes d’émission de PL développé par Barbagioanni et al. sur l’échantillon de ZnO recuit à 350°C sous O <sub>2</sub> .....	102
Figure 3.14 – Visuel des échantillons en lumière naturelle .....	104
Figure 3.15 - Images MEB vues du dessus et en coupe des NFs de ZnO synthétisés sur Si/Ti/Au et recuits à différentes températures sous O <sub>2</sub> .....	105
Figure 3.16 – Spectre PL des NFs synthétisés sur Si/Ti/Au et recuits à différentes températures sous O <sub>2</sub> .....	106

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 3.17 – Spectres PL de NFs de ZnO synthétisés par nucléations homogène (poudre) et hétérogène (sur Si/Ti/Au) <b>a)</b> sans étape de recuit et <b>b)</b> après recuit à 450°C sous atmosphère d'O <sub>2</sub> .....	107
Figure 3.18 – Fabrication des échantillons contenant des NFs seuls pour l'analyse AFM et des FETs .....	109
Figure 3.19 – <b>a)</b> Structure en coupe d'un FET, <b>b)</b> Vue du dessus au microscope de l'échantillon contenant des NFs seuls et un FET .....	109
Figure 3.20 – Structure MOS pour la mesure SCM de l'échantillon en contact avec le pointe AFM .....	111
Figure 3.21 – Extension latérale de la zone sous deux types de pointes.....	111
Figure 3.22 - Schématisation d'un FET à grille inférieure avec NF de ZnO.....	112
Figure 3.23 – Exemple de caractéristiques <b>a)</b> de sortie et <b>b)</b> de transfert de FETs issus du travail de Sarah Boubenia [169].....	113
Figure 3.24 <b>a)</b> Courbe I-V et <b>b)</b> caractéristique de transfert à $V_{DS}=1$ V, d'un FET intégrant un NF issu de la synthèse B après recuit .....	114
Figure 3.25 – Image SCM data, issue de la base d'image Bruker, d'un échantillon SRAM, avec l'échelle de dopage associée .....	115
Figure 3.26 - Profils SCM de NFs de ZnO issus de la synthèse A, <b>a)</b> avant et <b>b)</b> après recuit, et de la synthèse B contenant NH <sub>4</sub> OH <b>c)</b> avant et <b>d)</b> après recuit à 350°C pendant 1h30 sous atmosphère d'O <sub>2</sub> . Balayage de mesure longitudinal de gauche à droite.....	116
Figure 3.27 – <b>a)</b> Indicatif des emplacements des scans AFM longitudinal et transversal sur un NF. Courbes de phase, d'amplitude et data des mesures <b>b)</b> longitudinale et <b>c)</b> transversale.....	117
Figure 3.28 - Hypothèses avancées pour justifier du faible signal obtenu sur les mesures SCM .....	118
Figure 4.1 - Schéma de fabrication d'un NG rigide à partir d'un substrat silicium. <b>a)</b> Synthèse hydrothermale des NFs de ZnO, <b>b)</b> Dépôt de parylène C, <b>c)</b> Dépôt de l'électrode supérieure, <b>d)</b> Ajout des connexions externes .....	122
Figure 4.2 – Etapes du procédé de Gorham impliquant le précurseur de di-p-xylylène di-substitué par deux molécules de chlore, pour le dépôt du parylène C .....	123
Figure 4.3 - Image MEB d'une vue en coupe du dépôt de parylène sur les NFs à magnification <b>a)</b> x 15 000, <b>b)</b> x 30 000 .....	123
Figure 4.4 - NG rigide encapsulé dans le PDMS .....	124
Figure 4.5 – Etapes de fabrication d'un NG flexible .....	125
Figure 4.6 – NG sur substrat flexible de PDMS .....	125

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 4.7 – Vue MEB de la croissance hydrothermale de NFs de ZnO sur <b>a)</b> PET et <b>b)</b> PDMS .....	126
Figure 4.8 Support quatre pointes permettant d’accueillir l’échantillon dans l’équipement de mesure par effet Hall .....	127
Figure 4.9 – Schéma de mesures d’impédance d’un NG .....	129
Figure 4.10 – Allures des courbes de tension, courant et puissance théoriques en fonction de la charge résistive connectée au NG .....	130
Figure 4.11 – <b>a)</b> Schéma structurel du banc de test, <b>b)</b> Circuit équivalent du NG raccordé à une charge .....	130
Figure 4.12- <b>a)</b> Circuit équivalent du NG raccordé à une charge variable avec prise en compte du circuit double suiveur et <b>b)</b> schéma complet du double suiveur .....	131
Figure 4.13 – Photo du banc de test .....	131
Figure 4.14 - Comparaison de la réponse en tension au cours du temps, d'un NG sollicité en modes contact et impact pour une charge résistive de 10 M $\Omega$ .....	132
Figure 4.15 – Valeurs crêtes <b>a)</b> en tension de circuit-ouvert et courant de court-circuit et <b>b)</b> en maximum de puissance, des NGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés sur différentes épaisseurs de couche d’ensemencement non recuites de ZnO .....	134
Figure 4.16 – Courbes d’évaluation des performances <b>a)</b> en tension, <b>b)</b> courant et <b>c)</b> puissance des NGs contenant les NFs synthétisés selon les synthèses A et B, ceci pour différentes valeurs de charge résistive. ....	136
Figure 4.17 – <b>a)</b> Optimisation de la procédure de fabrication du substrat flexible, <b>b)</b> Cadre et support de fabrication.....	137
Figure 4.18 - Images des NGs fabriqués à partir de NFs de ZnO sur sous-couche de <b>a)</b> Au, <b>b)</b> ZnO et <b>c)</b> AZO .....	139
Figure 4.19 - Spectres DRX des NFs de ZnO sur couche d'ensemencement d'Au, ZnO et AZO avant dépôt du parylène C.....	140
Figure 4.20 - Images AFM des trois types de couche d'ensemencement : <b>a)</b> Au, <b>b)</b> ZnO, <b>c)</b> AZO .....	140
Figure 4.21 - Images MEB des NFs de ZnO sur <b>a)</b> Au, <b>b)</b> ZnO et <b>c)</b> AZO.....	141
Figure 4.22 – Courbes extraites des mesures d’impédance montrant <b>a)</b> $\log(z)$ vs. $\log(\text{fréquence})$ et <b>b)</b> la phase Z vs. la fréquence des NGs fabriqués à partir de la croissance de NFs de ZnO sur Au, ZnO et AZO.....	142
Figure 4.23 - Réponse en tension des NGs basés sur Au, ZnO et AZO à des valeurs de résistance de <b>a)</b> 100 k $\Omega$ et <b>b)</b> 100 000 k $\Omega$ pour une force appliquée de 3 N à 5 Hz .....	143

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 4.24 - Puissance crête générée par les NGs pour différentes sous-courbes de croissance. Puissance mesurée pour une charge résistive allant de 100 à 100 000 k $\Omega$ .....	144
Figure 4.25 – Courbes de <b>a)</b> tension et <b>b)</b> puissance crêtes générées par les NGs à base de ZnO et d'ITO. Valeurs mesurées sur une gamme de charge résistive de 100 à 128 000 k $\Omega$ .....	146
Figure 4.26 – Schématique de la récupération d'énergie mécanique ambiante à sa conversion en énergie électrique disponible pour le stockage ou l'utilisation par des charges externes .....	148
Figure 4.27 – Schématiques de l'intégration <b>a)</b> du circuit pont de quatre diodes redresseur et <b>b)</b> du circuit doubleur de tension, dans la charge d'un dispositif externe par un NG. Avec $C_0=100$ pF, $C_L=1\mu$ F le condensateur de stockage et $R_L$ l'impédance du voltmètre. <b>c)</b> Schéma de récupération du signal alternatif et charge du condensateur grâce au pont quatre diodes .....	149
Figure 4.28 – Ponts de diode redresseurs (PR) et doubleurs de tension (DB) mis au point <b>a)</b> au Fraunhofer IIS et <b>b)</b> au GREMAN par Kevin Nadaud, avec l'utilisation de différents types de diodes dont le nom est entouré en rouge .....	149
Figure 4.29 – Courbes de mesure de <b>a)</b> courant passant et <b>b)</b> courant de fuite en fonction de la tension et pour les différentes diodes utilisées dans chaque circuit .....	150
Figure 4.30 – Courbe classique obtenue lors de l'évaluation des performances des circuits utilisés. Mesure de la tension aux bornes du condensateur, en fonction du temps, pour une charge résistive de 1000 k $\Omega$ .....	151
Figure 4.31 – Courbes de <b>a)</b> puissance moyenne, <b>b)</b> tension finale et <b>c)</b> temps de charge $\tau$ des différents circuits PR et DB en fonction de la charge résistive appliquée et pour une capacité $C_L$ de 1 $\mu$ F.....	152
Figure 4.32 – Structure d'un supercondensateur [374] .....	153
Figure 4.33 – <b>a)</b> Supercondensateur Nawa Technologies et <b>b)</b> Buzzer PZT utilisé pour la charge du supercondensateur .....	154
Figure 4.34 - Courbe de charge en tension du supercondensateur à l'aide du buzzer PZT .....	155
Figure 4.35 - Profil de charge d'un condensateur de <b>a)</b> 47 $\mu$ F, 25 V et <b>b)</b> 330 $\mu$ F, 65 V, par deux NGs de VOC 4,9 V, pour une résistance de 100 M $\Omega$ .....	156
Figure 4.36 – Comparaison des profils de charge du supercondensateur par le buzzer PZT et par les deux NGs, pour une résistance de 100 M $\Omega$ .....	157

## Liste des Publications

### Articles

- **C. Justeau**, T. Slimani Tlemcani, G. Poulin-Vittrant, K. Nadaud and D. Alquier, *A Comparative Study on the Effects of Au, ZnO and AZO Seed Layers on the Performance of ZnO Nanowire-Based Piezoelectric Nanogenerators*, *Materials*, 12 (2019) 2511.
- T. Slimani Tlemcani, **C. Justeau**, K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, *Deposition time and annealing effects of ZnO seed layer on enhancing vertical alignment of piezoelectric ZnO nanowires*, *Chemosensors* 7(1) (2019) 7.

### Posters et présentations orales

#### Conférences internationales

- **C. Justeau**, T. Slimani Tlemcani, G. Poulin-Vittrant, K. Nadaud, D. Alquier, *Influence of RF Power of ZnO Seed Layer on the Morphological Properties of ZnO Nanowires for Piezoelectric Energy Harvesting*, European Material Research Society (EMRS), 27-31 Mai 2019, Nice, France.  
**Présentation orale invitée**
- **C. Justeau**, T. Slimani Tlemcani, A.S. Dahiya, S. Boubenia, F. Morini, K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, *Nanogénérateurs à base d'oxyde de zinc et de parylène C pour la récupération d'énergie mécanique basse fréquence*, Journées Internationales Francophones de Tribologie (JIFT), 24-26 Avr 2019, Tours, France.  
**Poster**

#### Conférences nationales

- **C. Justeau**, A. S. Dahiya, K. Nadaud, S. Boubenia, T. Slimani Tlemcani, C. R. Chandraiahgari, D. Alquier, G. Poulin-Vittrant, *Challenges of low-temperature synthesized ZnO nanowires and their integration into nanogenerators*, Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage de l'Energie (JNRSE), 23-24 Mai 2019, Blois, France.  
**Poster**
- **C. Justeau**, C. Alié, K. Nadaud, C. Exantus, F. Morini, G. Poulin-Vittrant, B. Heinrichs, D. Alquier, *Influence des paramètres de synthèse sur la structure des nanofils de ZnO pour la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques*, Journées Jeunes Chercheurs (J2C), 3-4 Avr 2019, Blois, France.  
**Poster**
- **C. Justeau**, C. Alié, K. Nadaud, C. Exantus, F. Morini, G. Poulin-Vittrant, B. Heinrichs, D. Alquier, *Influence des paramètres de synthèse sur la structure des nanofils de ZnO pour la fabrication de nanogénérateurs piézoélectriques*, Journées Nationales des Nanofils Semiconducteurs (J2N) 2017, 13-15 Nov 2017, Grenoble, France.  
**Poster**

#### General Meeting Projet EnSO

- **C. Justeau**, K. Nadaud, C. Alié, C. Exantus, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, *Development and optimization of an industrial hydrothermal synthesis of ZnO nanowires for nanogenerator applications*, EnSO General Meeting, 19- Sept 2018, Maastricht, Pays-Bas.  
**Présentation orale**

# Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques

## Résumé en français

Ces dernières années, les progrès technologiques qui ont conduit à la miniaturisation des systèmes, notamment dans le domaine de la microélectronique, ont profondément changé notre rapport à l'énergie. Bien que les systèmes électroniques embarqués soient aujourd'hui peu consommateurs d'énergie, l'augmentation de leur densité sur une même puce mène malgré tout à des besoins énergétiques globaux considérables. La question de l'alimentation de ces systèmes électroniques a amplifié les travaux de recherche sur les micro-sources d'énergie, capables de récupérer de l'énergie disponible dans l'environnement immédiat du système. En particulier, la récupération d'énergie mécanique par les matériaux piézoélectriques apparaît comme une solution séduisante du fait des possibilités de miniaturisation de ces générateurs piézoélectriques. Cette thèse s'intéresse au développement de dispositifs électromécaniques de conversion de l'énergie à base de nanofils piézoélectriques de ZnO, synthétisés par voie chimique, et plus précisément, par synthèse hydrothermale. Il est question, ici, d'optimiser à la fois les nanofils ZnO pour l'application visée et la structure multicouches des nanogénérateurs, en s'appuyant sur des caractérisations structurales, électriques et fonctionnelles.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de travailler spécifiquement sur les paramètres de la synthèse, particulièrement sur les conditions de dépôt de la couche d'ensemencement, qui ont permis d'obtenir des réseaux de nanofils extrêmement alignés et de taille homogène. Par ailleurs, le travail sur les concentrations en précurseurs et sur le pH du milieu réactionnel a permis de faire le lien entre vitesse de croissance et taux de défauts des nanofils de ZnO. A pH élevé (11,5), de grandes vitesses de croissance sont constatées, jusqu'à 30-50 nm/min, au détriment du taux de défauts, bien supérieur à celui des nanofils synthétisés à pH neutre (proche de 7,5), qui donne des vitesses de seulement 2-3 nm/min.

Ces études ont permis de relier les paramètres de synthèse aux propriétés des nanofils de ZnO, mais aussi aux performances des nanogénérateurs finaux. Cela a également permis de consolider le procédé de fabrication des nanogénérateurs flexibles, sur substrat de polydiméthylsiloxane, et d'obtenir des performances reproductibles. Ainsi, sous une force de compression de 3N (à la fréquence de 5Hz), ils fournissent une tension supérieure à 7 V en circuit-ouvert et une puissance crête de plus de 0,5  $\mu$ W. En vue de diminuer le nombre d'étapes du procédé et de réduire l'utilisation de ressources métalliques limitées, des efforts ont aussi été menés sur le choix de la structure et des matériaux employés. Ainsi, la double couche or/ZnO, remplissant les rôles d'électrode et de couche de nucléation (nécessaire à la croissance des nanofils de ZnO), peut être remplacée par une seule et unique couche d'un matériau oxyde conducteur. Des nanogénérateurs, intégrant une couche d'oxyde indium-étain (ITO), ont ainsi été fabriqués et testés, affichant des performances prometteuses (5 V, 220 nW). Les résultats obtenus sur ces différents types de nanogénérateurs ont permis de les intégrer dans une chaîne fonctionnelle de récupération et de conversion de l'énergie mécanique, pour charger un supercondensateur. Ces travaux fournissent une preuve de concept des nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO, en tant que micro-sources d'énergie autonomes (AMES). Ces avancées sur la vitesse de croissance des nanofils de ZnO, sur la simplification du procédé de fabrication des nanogénérateurs et sur leurs performances, permettent d'envisager une potentielle industrialisation de ces nanogénérateurs.

**Mots clés :** Nanofils de ZnO, Croissance hydrothermale, Nanogénérateurs piézoélectriques, Récupération d'énergie mécanique

## Résumé en anglais

In the past years, the technological progresses that led to the miniaturization of systems, especially in the field of microelectronics, have deeply changed our energetic approach. Embedded electronic systems are nowadays compatible with low energy consumption even though increasing their density on the same chip still leads to considerable overall energy needs. The question of power supply for such electronic systems has raised research work on micro-energy sources, capable of recovering energy available in the immediate environment of the system. In particular, the recovery of mechanical energy by piezoelectric materials appears to be an attractive solution, due to the miniaturization possibilities of these piezoelectric generators.

This thesis focuses on the development of electromechanical energy conversion devices based on piezoelectric ZnO nanowires, chemically synthesized, and more precisely, by hydrothermal synthesis. Based on structural, electrical and functional characterization, the aim here is to optimize both the ZnO nanowires for the targeted applications, and the multi-layer structures of the nanogenerators.

First, it was necessary to work specifically on the synthesis parameters, particularly on the deposition conditions of the seed layers, in order to obtain extremely aligned and homogeneous nanowire arrays. In addition, works on the precursor concentrations and on the pH of the reaction medium has made it possible to link the growth rate to the defect rate of ZnO nanowires. At a high pH (11.5), high growth rates are observed, up to 30-50 nm/min, but it led to higher defect rate compared to nanowires synthesized with a neutral pH (close to 7.5), which gives rates of only 2-3 nm/min.

In these studies we linked the synthesis parameters to the properties of ZnO nanowires, and also to the performance of the final nanogenerators. This has also made it possible to consolidate the manufacturing process of flexible nanogenerators on polydimethylsiloxane substrates and to obtain reproducible performances. Under a compression force of 3N (at the frequency of 5Hz), they provide a voltage greater than 7 V in open circuit, and a peak power of over 500 nW. In order to reduce the number of process steps as well as to limit the use of valuable metallic resources, efforts were also made on selecting the structure and materials. Thus, the gold/ZnO double layer, fulfilling the roles of electrode and nucleation layer (needed for the growth of ZnO nanowires), can be replaced by a single layer of a conductive oxide material. Nanogenerators, incorporating an indium-tin oxide (ITO) layer, have been manufactured and tested, showing promising performance (5 V, 220 nW). The results obtained on these different types of nanogenerators have made it possible to integrate them into a functional chain to recover and convert mechanical energy, in order to charge a supercapacitor. This work provides a proof of concept of piezoelectric nanogenerators based on ZnO nanowires as autonomous micro-energy sources (AMES). These advances on the growth rate of ZnO nanowires, the simplification of the nanogenerator manufacturing process while maintaining reproducible performances, are promising to consider a potential industrialization of these nanogenerators.

**Key words:** ZnO nanowires, Hydrothermal growth, Piezoelectric nanogenerators, Mechanical energy harvesting