



HAL
open science

Modélisation numérique et analyse expérimentale de dispositifs piézoélectriques à base de nanofils d'oxyde de zinc

Emmanuel Dumons

► **To cite this version:**

Emmanuel Dumons. Modélisation numérique et analyse expérimentale de dispositifs piézoélectriques à base de nanofils d'oxyde de zinc. Electronique. INSA Centre Val de Loire, 2023. Français. NNT : . tel-04384339

HAL Id: tel-04384339

<https://hal.science/tel-04384339>

Submitted on 10 Jan 2024

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.

INSA Centre Val de Loire

*ÉCOLE DOCTORALE Énergie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers
n°552*

LABORATOIRE GREMAN UMR 7347

THÈSE présentée par :

Emmanuel DUMONS

soutenue le : 1^{er} Décembre 2023

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'INSA Centre Val de Loire**

Discipline/ Spécialité : Électronique

**Modélisation numérique et analyse
expérimentale de dispositifs
piézoélectriques à base de nanofils
d'oxyde de zinc**

THÈSE co-dirigée par :

Mme POULIN-VITTRANT Guylaine Directrice de Recherche, CNRS GREMAN

M. TRAN HUU HUE Louis-Pascal Professeur des universités, INSA Centre Val de Loire GREMAN

RAPPORTEURS :

M. BOISSEAU Sébastien

Ingénieur de Recherche HDR, CEA Leti

M. LEFEUVRE Élie

Professeur des universités, Université Paris-Saclay C2N

JURY :

Mme GOGNEAU Noëlle (Présidente) Directrice de Recherche, CNRS C2N

M. BOISSEAU Sébastien Ingénieur de Recherche HDR, CEA Leti

M. LEFEUVRE Élie Professeur des universités, Université Paris-Saclay C2N

M. FEUILLARD Guy Professeur des universités, INSA Centre Val de Loire GREMAN

Mme POULIN-VITTRANT Guylaine Directrice de Recherche, CNRS GREMAN

À mes parents, Maryse et Patrick

À ma femme, Sophie

À mes enfants, Angèle et Lilian

« Nous ne pouvons donc pas faire marcher le monde à contre-courant, et arrêter la dégradation de l'énergie. Mais là où intervient le rôle de l'homme raisonnable, c'est qu'il peut, suivant sa conduite, modérer ou précipiter l'usure et la détérioration du monde : son action peut être régulatrice ou néfaste. »

Bernard BRUNHES, « La dégradation de l'énergie », éd. Flammarion, 1909

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma très grande reconnaissance à l'égard de mes encadrants de thèse, Guylaine POULIN-VITTRANT et Pascal TRAN, qui ont accepté d'accompagner un doctorant aux cheveux blancs et qui l'ont toujours fait avec bonne humeur, bienveillance et une grande qualité d'écoute. Leur expertise dans de nombreux domaines a été, pour moi, d'une aide précieuse et m'a permis de progresser dans cette thématique de recherche pluridisciplinaire. Tant de moments partagés, avant la thèse comme les « English Lunch » (merci Marie), ou, pendant la thèse, comme les chouquettes au moment du café, le culte de la microseconde d'avance, les commentaires rugbystiques (désolé Guylaine...), les discussions irlandaises, ... auront été autant de cairns placés sur le sentier de ce doctorat. Pour tout cela et plus encore, un grand merci !

Je souhaite ensuite vivement remercier Michaël CALIEZ, qui a été l'artisan de la mise en œuvre de la partie expérimentale de cette thèse. Travailler avec lui a toujours été un réel plaisir et a permis d'échanger de façon très enrichissante du fait de nos points de vue complémentaires.

Je tiens à remercier Mme Noëlle GOGNEAU pour avoir accepté d'être la présidente de mon jury de thèse. Merci à M. Sébastien BOISSEAU et à M. Élie LEFEUVRE pour avoir rapporté mon manuscrit de thèse, leurs remarques pertinentes ont permis d'aboutir à cette dernière version du manuscrit. Merci à Guy FEUILLARD d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail de thèse et pour les discussions toujours intéressantes que nous avons eues notamment sur la piézoélectricité. Merci également pour les céramiques PZT et, en même temps, désolé de les avoir maltraitées...

Je remercie également Raphaël DOINEAU pour ses nanogénérateurs, les échanges que nous avons pu avoir sur leurs différentes étapes de fabrication et son aide lors des mesures expérimentales.

Je suis très reconnaissant envers Marc LETHIECQ pour m'avoir suggéré l'idée de me lancer dans l'aventure d'une thèse et pour tous les échanges que nous avons eus.

Merci à Maxime BAVENCOFFE pour son aide, notamment sur le fameux PC Langevin.

Merci à Taoufik SLIMANI TLEMCANI pour m'avoir initié à certaines étapes de la fabrication des nanogénérateurs.

Merci à Kévin NADAUD pour son aide au sujet de la caractérisation électrique des nanogénérateurs.

Merci à Daniel ALQUIER pour les échanges au sujet des effets semiconducteurs et pour sa relecture de passages d'articles.

Merci à Jérôme FORTINEAU et à Gaël GAUTIER pour m'avoir soutenu dans ma démarche d'enseignant-doctorant au sein de l'INSA Centre Val de Loire.

Merci à Isabelle LAFFEZ pour son soutien au sein du laboratoire GREMAN et à Patrick LAFFEZ pour ses conseils avisés lors de nos échanges.

Merci à Victor et Félix, compagnons de thèse, pour leur bonne humeur et tous ces moments d'échanges et de partage.

Je tiens à remercier la Direction de l'INSA Centre Val de Loire pour avoir soutenu mon initiative et pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans de bonnes conditions.

Un grand merci à l'ensemble des collègues du GREMAN et à ceux de l'INSA Centre Val de Loire.

Enfin, je souhaite remercier l'ensemble des étudiants de l'INSA Centre Val de Loire qui donne sens et corps au métier que j'exerce, celui d'enseignant.

Pour finir, j'ai une pensée très particulière envers l'ensemble de ma famille et de mes amis qui ont toujours été là pour moi et à qui je dois beaucoup. Du plus profond de mon cœur, merci à Sophie, Angèle et Lilian, mes amours.

« Merci à tous de m'avoir apporté votre énergie que j'ai récupérée avec grand plaisir ! »

RÉSUMÉ

Parmi les objectifs de développement durable, la sobriété énergétique et la diminution de l'usage de matériaux aux ressources limitées sont particulièrement importants dans le domaine de l'électronique. Ainsi, récupérer de l'énergie inutilisée dans un environnement donné pour rendre autonome un dispositif électrique et pouvoir se passer de pile ou de batterie fait partie des réponses à ces objectifs. De plus, la forte progression de l'Internet des Objets génère des questions sur l'impact environnemental des objets connectés tels que les « capteurs autonomes communicants sans fil ». La diminution de la consommation énergétique de ces dispositifs permet d'envisager l'utilisation des sources d'énergies ambiantes pour les alimenter avec des modules de récupération d'énergie à la place des piles. En particulier, depuis les années 2000, les récupérateurs d'énergie à base de matériaux piézoélectriques qui convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique ont suscité un fort intérêt de la communauté scientifique. Les sources d'énergie mécanique visées sont des fluides (air, eau), des structures vibrantes (véhicules, machines industrielles), ou même le corps humain. Parmi les matériaux piézoélectriques étudiés, l'oxyde de zinc, sous forme nanostructurée, est apparu comme un candidat prometteur car facile à synthétiser, compatible avec la Directive européenne RoHS et biocompatible. Le laboratoire GREMAN, dont la spécificité est d'aborder toutes les étapes, de la modélisation à la fabrication de ces dispositifs, en passant par de la caractérisation dédiée, a proposé un design original basé sur un composite nanofils/polymère sur substrat rigide ou souple.

Cette thèse de doctorat s'intéresse au fonctionnement de ce type de nanogénérateurs et plus spécifiquement au couplage des propriétés piézoélectriques et semiconductrices de l'oxyde de zinc dans une configuration nanostructurée. Des simulations numériques utilisant un modèle multiphysique pour la méthode par éléments finis permettent de prévoir les conséquences des variations des différents paramètres sur la tension générée ou sur l'énergie électrique récupérée. Cette nanostructuration exacerbe les propriétés surfaciques par rapport aux propriétés volumiques comme l'effet des pièges de surface sur les nanofils. Dans ce contexte, des modulations des propriétés mécaniques, piézoélectriques et électriques sont

donc à envisager afin de mieux connaître la réponse électrique du nanogénérateur pour une excitation mécanique donnée. Ce travail montre que le fait de diminuer le diamètre des nanofils implique l'augmentation de leur densité de pièges de surface et peut conduire à une augmentation d'un facteur 100 de la tension générée et d'un facteur 10 de l'énergie électrique récupérée. D'autres éléments, comme le choix du polymère et les propriétés géométriques du composite, sont étudiés afin de donner des pistes d'amélioration du procédé de fabrication. Ce travail montre aussi l'effet bénéfique d'une densité de nanofils donnée pour un piézocomposite 1-3 afin d'améliorer le couplage mécano-électrique même dans le cas de nanofils piézo-semiconducteurs. Enfin, un circuit électrique externe capable d'extraire l'énergie électrique convertie par le nanogénérateur est intégré dans différentes simulations permettant de déduire la résistance équivalente optimale pour une densité de nanofils donnée sur une surface donnée. Les résultats pour une surface active de nanogénérateur de 1 cm^2 et une densité caractéristique de $40 \text{ nanofils}/\mu\text{m}^2$ donnent une résistance équivalente optimale de $100 \text{ M}\Omega$. Afin d'envisager la validation expérimentale des résultats obtenus par simulation et dans le but de pouvoir comparer les performances des nanogénérateurs, un protocole de caractérisation expérimentale est proposé. Il utilise une machine mécanique de compression, permettant de créer une excitation mécanique maîtrisée, et un circuit électrique de mesure dédié.

ABSTRACT

Among the objectives of sustainable development, improving energy efficiency and reducing the use of materials with limited resources are particularly important in the field of electronics. Harvesting unused energy in a given environment in order to make an electrical device autonomous, and therefore avoiding the use of a battery, is in line with these objectives. In addition, the rapid growth of the Internet of Things is raising questions about the environmental impact of connected objects such as "autonomous wireless communicating sensors". The reduced energy consumption of these devices means that ambient energy sources can be used to power them with energy harvesting modules instead of batteries. In particular, since the 2000s, energy harvesting systems based on piezoelectric materials that convert mechanical energy into electrical energy have attracted a great deal of interest from the scientific community. The sources of mechanical energy targeted are fluids (air, water), vibrating structures (vehicles, industrial machinery) and even the human body. Among the piezoelectric materials studied, zinc oxide, in nanostructured form, emerged as a promising candidate because it is easy to synthesise, it is compatible with the European RoHS Directive and biocompatible. GREMAN laboratory, whose specificity is to address all stages, from modelling to the manufacture of these devices, including dedicated characterisation, has proposed an original design based on a nanowires/polymer composite on a rigid or flexible substrate.

This PhD thesis focuses on the operation of this type of nanogenerator and, more specifically, on the coupling of the piezoelectric and semiconducting properties of zinc oxide in a nanostructured configuration. Numerical simulations using a multiphysics model for the finite element method make it possible to better predict the consequences of variations in the various parameters on the voltage generated or the electrical energy harvested. This nanostructuring exacerbates surface properties compared with volume properties, such as the effect of surface traps on nanowires. In this context, modulations of the mechanical, piezoelectric and electrical properties need to be considered in order to gain a better understanding of the electrical response of the nanogenerator for a given mechanical

excitation. This work shows that reducing the diameter of the nanowires increases their surface trap density and can lead to a factor of 100 increase in the voltage generated and a factor of 10 increase in the electrical energy recovered. Other elements, such as the choice of polymer and the geometrical properties of the composite, are studied in order to provide ideas for improving the manufacturing process. This work also shows the beneficial effect of a given nanowires density for a 1-3 piezocomposite to improve the mechanical-electrical coupling even in the case of piezo-semiconductor nanowires. Finally, an external electrical circuit capable of extracting the electrical energy converted by the nanogenerator is integrated into various simulations to deduce the optimum equivalent resistance for a given nanowires density on a given surface. The results for an active nanogenerator surface area of 1 cm^2 and a characteristic density of $40 \text{ nanowires}/\mu\text{m}^2$ give an optimum equivalent resistance of $100 \text{ M}\Omega$. In order to validate the simulation results experimentally and compare the performance of the nanogenerators, an experimental characterisation protocol is proposed. It uses a mechanical compression machine to create a controlled mechanical excitation and a dedicated electrical measurement circuit.

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
RÉSUMÉ.....	5
ABSTRACT.....	7
LISTE DES TABLEAUX	12
LISTE DES FIGURES	13
LISTE ALPHABÉTIQUE DES ABRÉVIATIONS.....	19
INTRODUCTION GÉNÉRALE	23
<i>Références de l'Introduction générale</i>	28
CHAPITRE 1 : Nanogénérateurs à base de nanofils piézo-semiconducteurs.....	31
<i>Introduction du Chapitre 1</i>	33
1.1. <i>Que se passe-t-il lors d'un appui sur un nanogénérateur à base de nanofils piézo-semiconducteurs ?</i> 34	
1.1.1. Type d'appui considéré.....	34
1.1.2. Type de structure de nanogénérateur considérée	36
1.1.3. Effet piézoélectrique direct au niveau des nanofils de ZnO	38
1.1.4. Conséquences des propriétés semiconductrices du ZnO	50
1.2. <i>Pourquoi prendre des nanofils de ZnO et pas une couche mince ?</i>	57
1.3. <i>Pourquoi enrober les nanofils de ZnO d'une matrice polymère ?</i>	58
1.4. <i>Quel est le rôle de la couche de polymère au dessus du piézo-composite 1-3 ?</i>	61
1.5. <i>Quelle évolution de type de substrat et de design pour quel type d'application et quels résultats ?.</i> 64	
1.5.1. Fabrication des nanogénérateurs sur substrat rigide au GREMAN	64
1.5.2. Fabrication des nanogénérateurs sur substrats souples au GREMAN.....	66
1.6. <i>Quelles sont les sources d'énergie mécanique récupérables ?</i>	68
1.7. <i>Quels types de circuit d'extraction sont envisageables à la sortie d'un nanogénérateur ?</i>	70
1.8. <i>Quelles sont les performances atteintes par les nanogénérateurs à nanofils de ZnO intégrés perpendiculairement au substrat ?</i>	72
<i>Conclusion du Chapitre 1</i>	76
<i>Références du Chapitre 1</i>	78
CHAPITRE 2 : Étude numérique d'un piézocomposite 1-3 à base de nanofils de ZnO.....	86
<i>Introduction du Chapitre 2</i>	88
2.1. <i>Modèle couplé piézoélectrique-semiconducteur</i>	89
2.1.1. Structure du modèle	89
2.1.2. Comparaison avec le calcul analytique	90
2.2. <i>Passage du nanogénérateur à une cellule unitaire</i>	96
2.3. <i>Effet du niveau de dopage avec un nanofil seul</i>	99
2.4. <i>Effet des pièges de surface avec un nanofil seul</i>	102
2.5. <i>Effet de l'encapsulation d'un nanofil seul dans un polymère</i>	105

2.5.1.	Effet de l'épaisseur du polymère au-dessus du nanofil	106
2.5.2.	Effet de la largeur de polymère autour du nanofil	110
2.5.3.	Effet d'une matrice polymère autour et sur un nanofil	114
2.6.	<i>Effet de la densité des nanofils sur la tension aux bornes du nanogénérateur</i>	116
	<i>Conclusion du Chapitre 2</i>	128
	<i>Références du Chapitre 2</i>	130
	<i>CHAPITRE 3 : Bilan d'énergie convertie et récupérée, paramètres influents</i>	134
	<i>Introduction du Chapitre 3</i>	136
3.1.	<i>Étude énergétique avec effet piézoélectrique seul</i>	137
3.1.1.	Remarques préliminaires sur les propriétés semiconductrices du ZnO	137
3.1.2.	Modèle utilisé pour le nanogénérateur	137
3.1.3.	Effet de dépolarisation du cristal	139
3.1.4.	Aspects énergétiques généraux.....	140
3.1.5.	Étude du système {nanofil de ZnO ; résistance externe} lors d'une « décharge » électrique ..	143
3.1.5.1.	Cas de la « décharge » électrique à déformation constante	145
3.1.5.2.	Cas de la « décharge » électrique à déformation variable	147
3.1.6.	Étude du système {nanofil de ZnO ; résistance externe} lors d'un cycle mécanique	148
3.2.	<i>Étude énergétique avec effets piézoélectrique et semiconducteur couplés</i>	150
3.2.1.	Ajout d'une couche capacitive : comparaison avec ou sans propriétés semiconductrices	151
3.2.1.1.	Influence du dopage sur l'énergie récupérée.....	153
3.2.1.2.	Influence des pièges de surface sur l'énergie récupérée	155
3.2.1.3.	Influence de la permittivité diélectrique des nanofils de ZnO sur l'énergie récupérée	156
3.2.1.4.	Influence des propriétés de la couche de polymère sur l'énergie récupérée	158
3.2.1.4.1.	Influence de l'épaisseur de la couche de polymère sur l'énergie récupérée.....	158
3.2.1.4.2.	Influence de la permittivité diélectrique du polymère sur l'énergie récupérée	160
3.2.1.4.3.	Influence du module d'Young du polymère sur l'énergie récupérée.....	161
3.2.1.5.	Adaptation de la résistance de charge en fonction du temps caractéristique de l'excitation mécanique	162
3.2.2.	Choix différencié pour la matrice et la couche capacitive	164
3.2.3.	Étude du choix d'un polymère semiconducteur de type p pour la matrice polymère	165
	<i>Conclusion du Chapitre 3</i>	169
	<i>References du Chapitre 3</i>	171
	<i>CHAPITRE 4 : Protocole de caractérisation d'un nanogénérateur sous chargement continu en compression</i>	173
	<i>Introduction du Chapitre 4</i>	175
4.1.	<i>Étude du protocole de caractérisation en contact choisi</i>	177
4.1.1.	Machine utilisée pour la sollicitation mécanique	177
4.1.2.	Relation force-déplacement et jeu machine	180
4.1.3.	Profil de l'excitation mécanique en entrée.....	181
4.1.4.	Circuit électrique de récupération d'énergie.....	182
4.2.	<i>Test du protocole de caractérisation en contact sur une céramique piézoélectrique</i>	184
4.2.1.	Céramique piézoélectrique utilisée	184
4.2.2.	Test en circuit ouvert	186
4.2.2.1.	Résultats expérimentaux.....	186
4.2.2.2.	Résultats simulés	192

4.2.3.	Tests avec charge résistive variable.....	194
4.2.3.1.	Résultats expérimentaux.....	195
4.2.3.2.	Résultats simulés.....	197
4.3.	Test du protocole de caractérisation en contact sur un nanogénérateur.....	200
4.3.1.	Nanogénérateur utilisé.....	200
4.3.2.	Choix de la charge électrique externe.....	201
4.3.3.	Tests avec profils d'excitation mécanique avec charge résistive de 1 M Ω	202
	Conclusion du Chapitre 4.....	207
	Références du Chapitre 4.....	208
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	209
	LISTE DES PUBLICATIONS ET DES PARTICIPATIONS À DES CONFÉRENCES.....	214
	ANNEXES.....	215
	Annexe 1 : Simulation avec COMSOL Multiphysics®.....	216
	Annexe 2 : Lien entre mon travail de thèse et d'autres travaux du laboratoire ou d'autres laboratoires.....	219

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs des paramètres matériaux du ZnO en lien avec son comportement piézoélectrique.....	46
Tableau 2 : Comparaison des performances de différents matériaux PZ (d'après [1-22])	50
Tableau 3 : Chronologie des performances des NGs piézoélectriques à base de NFs de ZnO	74
Tableau 4 : Positionnement du travail de thèse	77
Tableau 5 : Conditions aux limites au niveau du NF pour l'étude comparative	91
Tableau 6 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-1	99
Tableau 7 : Valeurs de g_{33} effectif extraites d'études théoriques publiées dans la littérature	101
Tableau 8 : Valeurs de g_{33} effectif extraites d'études expérimentales publiées dans la littérature...	101
Tableau 9 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-2	103
Tableau 10 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-3	107
Tableau 11 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-4	110
Tableau 12 : Nouvelles conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-4.....	112
Tableau 13 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-5	115
Tableau 14 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-6	120
Tableau 15 : Apport du modèle couplé.....	129
Tableau 16 : Conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-1	143
Tableau 17 : Nouvelles conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-1	149
Tableau 18 : Conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-2	151
Tableau 19 : Module d'Young et permittivité diélectrique relative du PDMS, du Parylène C et du PMMA [3-20]	158
Tableau 20 : Conditions aux limites souhaitées pour la cellule unitaire #3-3.....	165
Tableau 21 : Conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-4	166
Tableau 22 : Synthèse des paramètres influents et de l'optimisation associée	169
Tableau 23 : Caractéristiques techniques de la machine MTS.....	178
Tableau 24 : Données fabricant du matériau PZ26.....	185
Tableau 25 : Conditions aux limites appliquées à la céramique en circuit ouvert.....	192
Tableau 26 : Conditions aux limites appliquées à la céramique connectée à une résistance externe	198
Tableau 27 : Coefficient de couplage effectif obtenu pour la céramique PZ et le NG étudiés	206
Tableau 28 : Puissance électrique surfacique normalisée	206

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Puissance électrique consommée et autonomie pour différents appareils électroniques associée aux différents domaines de récupération d'énergie [0-4]	23
Figure 2 : Sources d'énergie ambiantes et densités de puissance avant récupération [0-7]	24
Figure 3 : Schématisation du type d'appui étudié sur un nanogénérateur (en orange).....	34
Figure 4 : (a) (b) et (c) NGs fabriqués au GREMAN [1-1] et (d) dernier design de NG au GREMAN.....	36
Figure 5 : Processus de fabrication des nanogénérateurs au GREMAN.....	36
Figure 6 : Image MEB en coupe d'un NG avec visualisation des cinq couches [1-2]	37
Figure 7 : Schéma en coupe d'un nanogénérateur fabriqué au GREMAN	37
Figure 8 : (a) Dispositif expérimental pour la synthèse hydrothermale avec A : Autoclave en acier inoxydable, B : Système d'anneau chauffant et C : Régulateur de température ; (b) Exemple de profil de température [1-4].....	38
Figure 9 : Répartition statistique du diamètre a) et de la longueur b) des NFs synthétisés [1-5]	39
Figure 10 : Influence de la température sur (a) la densité des NFs, (b) leur longueur moyenne et leur diamètre moyen [1-4]	39
Figure 11 : Mailles conventionnelle (en traits pleins) et hexagonale (en traits pleins et pointillés) du cristal de ZnO sous forme wurtzite [Wikipedia, Auteur : Solid State].....	40
Figure 12 : Image MEB en vue de côté et en vue de dessus d'un réseau de NFs synthétisés [1-6].....	41
Figure 13 : Deux polarités possibles pour un cristal de ZnO sous forme wurtzite [1-9]	41
Figure 14 : Paramètres géométriques (longueurs et angles) de la structure wurtzite (adapté de [Wikipedia, Auteur : Solid State])	42
Figure 15 : Mise en évidence de l'effet piézoélectrique direct sur un cristal 2D avec barycentre des charges négatives (croix jaune) et barycentre des charges positives décalés lors d'une compression	43
Figure 16 : Représentations des grandeurs simulées mécaniques et électriques d'un NF de ZnO de polarité Zn en compression en mode 33.....	48
Figure 17 : Structure de bandes du ZnO (à gauche) et différentes luminescences du cristal en fonction des défauts (à droite) [1-8] et [1-23].....	51
Figure 18 : Diagrammes de bandes d'énergie du ZnO avec le niveau des défauts donneurs (à gauche) et le pseudo-niveau de Fermi (à droite).....	52
Figure 19 : Représentation du potentiel électrique simulé dans un NF de ZnO comprimé pour des dopages croissants de gauche à droite : 10^{14} cm^{-3} , $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 10^{15} cm^{-3} , $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	54
Figure 20 : (a) Représentation des niveaux d'énergie d'un cristal γ compris ses états de surface et (b) répartition en densité surfacique de ces états de surface (accepteurs ou donneurs) [1-27].....	55
Figure 21 : Courbure des bandes d'énergie d'un cristal et zone de déplétion du fait des états de surface accepteurs [1-27].....	56
Figure 22 : Exemples de plusieurs types de connectivités pour un piézocomposite [1-39]	58
Figure 23 : Évolution du coefficient de couplage du mode en épaisseur homogénéisé en fonction de la fraction volumique de céramique piézoélectrique [1-40].....	59
Figure 24 : Bilans énergétiques de la source mécanique au circuit électrique de récupération [1-44]	60
Figure 25 : Nanofils de ZnO (c) avant et (d) après enrobage de Parylène C [1-45].....	61
Figure 26 : Cycle électrique d'un NF branché à une résistance de charge lors d'un chargement / déchargement mécanique	62

Figure 27 : Contact métallique de type Schottky (a) ou de type ohmique (b) [1-48]	62
Figure 28 : Modification de la barrière Schottky dans le cas d'un contrainte en traction (a) et en compression (b) pour un NF de polarité Zn [1-49].....	63
Figure 29 : Images de la couche polymère diélectrique déposée sur les NFs pour créer la couche capacitive du NG [1-5]	63
Figure 30 : a) Schéma du NG à base de NF de ZnO avec les différentes couches : 1-substrat Si (100), 2-dépôt d' Au, 3-NF de ZnO, 4-polymère encapsulant PDMS, 5-électrode du haut et 6-lame de verre munie d'une couche d'Al ; b) Photographie d'un appareil NG complet ; c) et d) Images MEB en coupe des différentes couches [1-5].....	64
Figure 31 : a) Photo et b) schéma du banc d'essai utilisé pour mesurer les caractéristiques des NGs [1-53].....	65
Figure 32 : Schémas du processus de fabrication pour le NG souple hybride organique/inorganique [1-45]	66
Figure 33 : Caractéristiques fonctionnelles des NGs fabriqués : a) photos d'un NG souple b) tension de sortie en circuit ouvert en fonction de la compression exercée c) tension de sortie maximale en circuit ouvert en fonction de la pression de compression exercée avec 128 MΩ et à 5 Hz d) puissance de sortie maximale en fonction de la résistance de charge à différentes fréquences e) tension de sortie maximale en circuit ouvert en fonction de la fréquence sous 50 kPa [1-45]	67
Figure 34 : Étude comparative entre les deux types de NGs souples [1-53]	68
Figure 35 : Performances moyennes associées aux NGs rigides et flexibles fabriqués à partir de différentes électrodes/sous-couches de croissance [1-4].....	68
Figure 36 : Analyse temporelle et fréquentielle de l'accélération de la cheville d'un coureur [1-56]..	69
Figure 37 : Excitation mécanique ambiante [1-58] (à gauche) et design des récupérateurs d'énergie [www.americanpiezo.com] (à droite)	70
Figure 38 : Architecture globale d'un capteur autonome [1-63]	71
Figure 39 : Exemple de fonctionnement d'un capteur autonome [1-64] (à gauche) et circuit de récupération d'énergie complet [1-65] (à droite).....	71
Figure 40 : Nanogénérateur piézoélectrique à base (a) de deux réseaux de NFs en vis-à-vis [1-76] (b) de NFs de ZnO entourant une fibre de carbone [1-77].....	73
Figure 41 : Schéma de principe du modèle couplé PZ-SC	90
Figure 42 : Schéma du NF seul soumis à une compression (flèches noires) à ses deux extrémités	91
Figure 43 : Évolution de la densité électronique le long de l'axe z du NF.....	93
Figure 44 : Évolution de la densité électronique le long de l'axe z du NF.....	94
Figure 45 : Évolution du potentiel piézoélectrique le long de l'axe z du NF	94
Figure 46 : Évolutions de la composante selon z du champ électrique et de l'élément 33 du tenseur de déformation élastique le long de l'axe z du NF.....	95
Figure 47 : Évolutions de la composante selon z du champ électrique et de la composante selon z du champ de déplacement électrique le long de l'axe z du NF.....	95
Figure 48 : Modèles mécanique et électrique d'un NG du GREMAN.....	97
Figure 49 : Visualisation de cellules unitaires dans le NG (d'après [2-10])	97
Figure 50 : Modèles mécanique et électrique utilisant N cellules unitaires	98
Figure 51 : Modèles mécanique et électrique d'une cellule unitaire.....	98
Figure 52 : Tension obtenue en fonction du niveau de dopage n du NF	100
Figure 53 : Visualisation de la densité électronique exprimée en cm^{-3} et calculée en échelle log	104

Figure 54 : Niveaux d'énergie dans le NF de ZnO en fonction de la distance radiale	104
Figure 55 : Évolution de la tension générée en fonction de la densité de pièges de surface	105
Figure 56 : Cellule unitaire #2-3 avec forces de compression (flèches noires)	106
Figure 57 : Champ de contrainte en haut du NF et dans la couche polymère avec visualisation qualitative de la déformation engendrée	107
Figure 58 : Évolution de la tension générée en fonction de l'épaisseur de la couche capacitive de polymère	108
Figure 59 : Évolution de la composante z du champ électrique le long de l'axe de symétrie (zoom encadré à droite)	109
Figure 60 : Visualisation du potentiel électrique généré lors d'un appui sur le NF seul (forces compressives en blanc)	111
Figure 61 : Tension générée en fonction de la largeur de polymère entourant le NF lors d'un appui sur le NF seul	111
Figure 62 : Visualisation du potentiel électrique généré lors d'un appui sur le NF et le polymère (forces compressives en rouge)	112
Figure 63 : Tension générée en fonction de la largeur de polymère entourant le NF lors d'un appui sur le NF et le polymère	113
Figure 64 : Visualisation du potentiel électrique généré lors d'un appui sur la couche capacitive de polymère (forces compressives en noir)	115
Figure 65 : Tension générée en fonction de la largeur de polymère entourant le NF lors d'un appui sur la couche capacitive de polymère	116
Figure 66 : Coefficient piézoélectrique g_{33} homogénéisé en fonction de la fraction volumique de ZnO	118
Figure 67 : Cellule unitaire #2-6	119
Figure 68 : Exemple de périodicité mécanique au niveau de la cellule unitaire #2-6.....	119
Figure 69 : Tension générée en fonction de la fraction volumique de ZnO pour différents niveaux de dopage n sans pièges de surface.....	121
Figure 70 : Fraction volumique de ZnO optimale pour différents niveaux de dopage n sans pièges de surface	121
Figure 71 : Vues en coupe de la cellule unitaire avec la distribution de potentiel électrique pour différents niveaux de dopage n et différentes fractions volumiques de ZnO sans pièges de surface (étoiles vertes : cas optimaux)	122
Figure 72 : Évolution du potentiel électrique le long de l'axe de la cellule unitaire pour différentes fractions volumiques et pour un faible dopage n sans pièges de surface	123
Figure 73 : Évolution du potentiel électrique le long de l'axe de la cellule unitaire pour différentes fractions volumiques et pour un dopage n moyen sans pièges de surface	123
Figure 74 : Évolution du potentiel électrique le long de l'axe de la cellule unitaire pour différentes fractions volumiques et pour un dopage n très élevé sans pièges de surface	124
Figure 75 : Tension générée en fonction de la fraction volumique de ZnO pour un dopage n très élevé et pour différentes densités de pièges de surface.....	125
Figure 76 : Fraction volumique de ZnO optimale pour différentes densités de pièges de surface et pour un dopage n très élevé	126
Figure 77 : Cellule unitaire #3-1 soumise à des forces de compression uniformes	138

Figure 78 : Effet piézoélectrique direct pour un NF de ZnO comprimé de polarité Zn (image de gauche d'après [3-4])	139
Figure 79 : Polarisation électrique d'origine mécanique et électrique	140
Figure 80 : Circuit électrique de récupération d'énergie avec NF de ZnO seul.....	144
Figure 81 : "Décharge" électrique du NF dans la résistance de $10^{18} \Omega$	145
Figure 82 : Évolution de différentes énergies lors de la "décharge" électrique à déformation constante.....	146
Figure 83 : Évolution de différentes énergies lors de la "décharge" électrique à déformation variable	147
Figure 84 : Profil temporel de la contrainte extérieure appliquée par l'opérateur avec temps caractéristique en vert	148
Figure 85 : Évolution de différentes énergies lors du cycle de quatre transformations ($R = 10^{17} \Omega$) .	149
Figure 86 : Cycle électrique (E_z, D_z) décrivant les quatre transformations ($R = 10^{17} \Omega$)	150
Figure 87 : Circuit électrique de récupération d'énergie avec NF de ZnO et couche de polymère	152
Figure 88 : Évolutions temporelles de la tension aux bornes de R avec ou sans effet SC pour le NF de ZnO	152
Figure 89 : Évolution de l'énergie récupérée dans R avec ou sans effet SC pour le NF de ZnO.....	153
Figure 90 : Évolution de l'énergie récupérée dans R en fonction du taux de dopage du ZnO.....	154
Figure 91 : Énergie récupérée dans R en fonction du niveau de dopage n	154
Figure 92 : (a) Influence du diamètre d'un NF de ZnO sur sa densité de pièges de surface [3-16] ; (b) Influence des conditions d'environnement sur la conductivité du ZnO nanostructuré [3-17].....	155
Figure 93 : Énergie récupérée dans R en fonction de la densité de pièges de surface.....	156
Figure 94 : Influence du diamètre d'un NF de ZnO sur sa permittivité diélectrique relative [3-18]...	157
Figure 95 : Énergie récupérée dans R en fonction de la permittivité diélectrique des NFs de ZnO ...	157
Figure 96 : Énergie récupérée dans R en fonction de l'épaisseur de la couche capacitive.....	159
Figure 97 : Vue en coupe d'un NG à base de NFs de ZnO [3-21].....	159
Figure 98 : Énergie récupérée dans R en fonction du paramètre α modifiant la permittivité diélectrique du polymère de la couche capacitive.....	161
Figure 99 : Énergie récupérée dans R en fonction du module d'Young de la couche capacitive	162
Figure 100 : Énergie récupérée dans R en fonction de la valeur de celle-ci	163
Figure 101 : (a) Schéma d'un NG avec le même polymère (jaune) pour la matrice et la couche capacitive ; (b) Schéma d'un NG avec deux polymères différents pour la matrice (violet) et la couche capacitive (vert).....	164
Figure 102 : Circuit électrique de récupération d'énergie avec NF de ZnO et couche de polymère (cellule unitaire #3-3)	165
Figure 103 : Ensemble des cellules unitaires utilisées	166
Figure 104 : Densité électronique de part et d'autre de l'interface ZnO (dopage n de 10^{18} cm^{-3}) / polymère (différentes valeurs de dopage p).....	167
Figure 105 : Gain sur l'énergie électrique stockée dans le NF de ZnO en utilisant une matrice polymère SC dopée p	167
Figure 106 : Représentation d'un nanogénérateur sous la forme d'un quadripôle mécano-électrique étudié en énergie	175
Figure 107 : Représentation d'un nanogénérateur sous la forme d'un quadripôle mécano-électrique étudié en puissance.....	176

Figure 108 : Schéma de la machine MTS Criterion 43 (réf. MTS Criterion™ Series 40 ; Product Manual)	177
Figure 109 : Photo du dispositif expérimental avec l'outillage utilisé, le NG dans son support de mesure électrique et la résistance variable	179
Figure 110 : NG non court-circuité grâce à une feuille de Kapton lors du contact avec l'outillage mobile.....	180
Figure 111 : Profil de force appliqué en quatre phases	181
Figure 112 : Représentation du NG suivi d'une résistance de charge	182
Figure 113 : (a) Schéma complet du double buffer utilisé après une résistance de charge réelle R'_L en sortie du NG (b) Schéma simplifié du double buffer représenté après la résistance de charge équivalente R_L en sortie du NG [4-6].....	184
Figure 114 : Plaque de PZ26 électrodée utilisée pour tester le protocole de caractérisation.....	185
Figure 115 : Profils temporels de force (en bleu) et de déplacement (en orange) mesurés pour la céramique PZ en circuit ouvert	186
Figure 116 : Évolution de la force en fonction du déplacement mesuré pour la céramique PZ en circuit ouvert	187
Figure 117 : Évolution temporelle de la vitesse de l'outillage calculée à partir de son déplacement pour la céramique PZ mesuré en circuit ouvert.....	188
Figure 118 : Profil temporel de la puissance mécanique fournie à la céramique PZ mesurée en circuit ouvert (valeur moyenne des puissances positives en vert)	189
Figure 119 : Mesures de la force et appliquée et de la tension en circuit ouvert pour la céramique PZ pendant 53 cycles.....	190
Figure 120 : Évolutions temporelles de la force appliquée (en bleu) et de la tension générée (en orange) mesurées pour la céramique PZ en circuit ouvert.....	190
Figure 121 : Cycle de force appliquée (en bleu) et tension générée (en orange) mesurées pour la céramique PZ en circuit ouvert avec phase 1 : chargement mécanique ; phase 2 : force maximale ; phase 3 : déchargement mécanique et phase 4 : force minimale	191
Figure 122 : Champ de contraintes simulé au niveau de la céramique PZ26	192
Figure 123 : Simulation du déplacement et de la force appliquée sur la céramique PZ26 en circuit ouvert (à gauche) et mesures effectuées (à droite).....	193
Figure 124 : Simulation de la puissance mécanique fournie à la céramique PZ26 en circuit ouvert au cours du temps (à gauche) et mesures effectuées (à droite) (valeur moyenne des puissances positives en vert)	193
Figure 125 : Simulation de la tension générée du fait de la force appliquée sur la céramique PZ26 en circuit ouvert sans pertes (à gauche) et mesures effectuées (à droite)	194
Figure 126 : Évolutions temporelles de la valeur absolue de la force appliquée et de la tension générée mesurées pour la céramique PZ avec une résistance de charge de $50\text{ M}\Omega$	195
Figure 127 : Cycle de force appliquée et tension générée mesurée pour la céramique PZ avec une résistance de charge de $50\text{ M}\Omega$	196
Figure 128 : Profil temporel de la puissance électrique reçue par la céramique PZ mesurée pour une résistance de charge de $50\text{ M}\Omega$ (valeur moyenne des puissances en rouge).....	196
Figure 129 : Puissances électriques moyennes mesurées avec la céramique PZ en fonction de la valeur de la résistance de charge	197

Figure 130 : Simulation de la tension générée du fait de la force appliquée sur la céramique PZ26 pour différentes valeurs de charges résistives.....	198
Figure 131 : Simulation de la tension générée du fait de la force appliquée sur la céramique PZ26 connectée à une résistance de charge de 50 M Ω (à gauche) et mesures effectuées (à droite)	199
Figure 132 : Simulation des puissances électriques moyennes récupérées avec la céramique PZ en fonction de la valeur de la résistance de charge (à gauche) et mesures effectuées (à droite)	199
Figure 133 : Image MEB des NFs du NG w019s03 en vue de dessus (à gauche) et en vue inclinée (à droite).....	201
Figure 134 : Profils temporels de déplacement (en bleu) et de force (en orange) appliqués au NG W019S03 et mesurés avec une résistance de charge de 1 M Ω (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)	202
Figure 135 : Évolution de la force en fonction du déplacement pour le NG W019S03 mesurés avec une résistance de charge de 1 M Ω	203
Figure 136 : Profil temporel de la puissance mécanique (valeur moyenne des puissances positives en vert pour le NG w019s03 mesurée avec une résistance de charge de 1 M Ω (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)	203
Figure 137 : Évolutions temporelles de la force appliquée (en bleu) et de la tension générée (en orange) pour (a) une polarité donnée sur l'entrée analogique et (b) la polarité inversée sur cette même entrée	204
Figure 138 : Évolutions temporelles de la force appliquée (en bleu) et de la tension générée (en orange) pour le NG W019S03 mesurées avec une résistance de charge de 1 M Ω (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)	204
Figure 139 : Puissance électrique instantanée (en bleu) et moyenne (en rouge) récupérée par le NG W019S03 et mesurée avec une résistance de charge de 1 M Ω après correction de l'offset (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)	205
Figure 140 : Perspectives à court, moyen et long termes	213

LISTE ALPHABÉTIQUE DES ABRÉVIATIONS

\mathcal{A} (en m^2) : aire d'une surface donnée

$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ (norme en m) : vecteurs de base d'une maille cristalline

c_{ij}^D (en $N.m^{-2}$ ou en Pa) : élément du tenseur des rigidités élastiques à champ de déplacement électrique constant en notation contractée de Voigt

c_{ij}^E (en $N.m^{-2}$ ou en Pa) : élément du tenseur des rigidités élastiques à champ électrique constant en notation contractée de Voigt

C (en F) : capacité électrique

C_n (en $m^3.s^{-1}$) : probabilité moyenne de capture d'un électron

d_{ij} (en $C.N^{-1}$ ou $m.V^{-1}$) : élément du tenseur piezoélectrique « d » en notation contractée de Voigt

d_{NF-NF} (en m) : distance moyenne entre deux nanofils plus proches voisins

D_i (en $C.m^{-2}$) : composante du vecteur champ de déplacement électrique

$\mathcal{D}_{n,ij}$ (en $m^2.s^{-1}$) : élément de la matrice des constantes de diffusion électronique

e_{ij} (en $C.m^{-2}$ ou en $N.V^{-1}.m^{-1}$) : élément du tenseur piezoélectrique « e » en notation contractée de Voigt

E^Y (en $N.m^{-2}$ ou Pa) : module d'Young

\mathcal{E}_C (en eV) : énergie du bas de la bande de conduction

\mathcal{E}_d (en eV) : niveau d'énergie des donneurs

$\mathcal{E}_{F,i}$ (en eV) : énergie du niveau de Fermi intrinsèque

$\mathcal{E}_{F,n}$ (en eV) : énergie du pseudo-niveau de Fermi pour un dopage de type n

\mathcal{E}_g (en eV) : largeur en énergie de la bande interdite

\mathcal{E}_t (en eV) : niveau d'énergie des pièges de surface accepteurs d'électrons libres

\mathcal{E}_V (en eV) : énergie du haut de la bande de valence

E_i (en $V.m^{-1}$) : composante du vecteur champ électrique

f (en Hz) : fréquence temporelle

f_t (sans dimension) : facteur d'occupation des pièges de surface

F (en J) : énergie libre

F_{el} (en J) : énergie potentielle libre d'origine électrique (due à la polarisation du matériau)

F_m (en J) : énergie potentielle libre d'origine mécanique (due à l'élasticité du matériau)

\overrightarrow{F}_{ext} (norme en N) : force extérieure

g_D (sans dimension) : facteur de dégénérescence

g_{ij} (en V.m.N⁻¹ ou m².C⁻¹) : élément du tenseur piezoélectrique « g » en notation contractée de Voigt

G_{el} (en J) : enthalpie libre électrique

h_{ij} (en V.m⁻¹ ou N.C⁻¹) : élément du tenseur piezoélectrique « h » en notation contractée de Voigt

h_{NF} (en m) : hauteur moyenne des nanofils de ZnO

$j_{n,i}$ (en A.m⁻²) : composante du vecteur courant de conduction électronique

k_B (en J.K⁻¹) : constante de Boltzmann

k_{ij}^2 (sans dimension) : coefficient de couplage piézoélectrique du mode ij

(L, l, e) (en m) : dimensions de la plaque de céramique en PZ26

n (en m⁻³) : densité d'électrons libres pour un semiconducteur extrinsèque

n_i (en m⁻³) : densité d'électrons libres pour un semiconducteur intrinsèque

N (sans dimension) : nombre de nanofils

N_C (en m⁻³) : densité d'états électroniques de la bande de conduction

N_D^+ (en m⁻³) : densité des donneurs ionisés

N_t (en m⁻²) : densité de pièges de surface

N_V (en m⁻³) : densité d'états électroniques de la bande de valence

\overrightarrow{n}_{ext} (norme sans dimension) : vecteur normal à une surface et dirigé vers l'extérieur d'un corps

p_{ext} (en N.m⁻² ou en Pa) : pression extérieure

\mathcal{P}_{el} (en W) : puissance électrique

\mathcal{P}_m (en W) : puissance mécanique

P_i (en C.m⁻²) : composante du vecteur polarisation électrique

\overrightarrow{P}_{PZ} (norme en C.m⁻²) : vecteur polarisation d'origine piézoélectrique

q (en C) : charge électrique élémentaire

Q (en J) : chaleur

R (en Ω) : résistance électrique branchée à un nanofil lors de simulations

R_{ext} (en Ω) : résistance électrique branchée à la céramique ou au nanogénérateur lors d'expériences

R_{NG} (en Ω) : résistance électrique équivalente branchée au nanogénérateur lors de simulations

R_n (en $\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) : taux de recombinaison des électrons libres d'un type de pièges de surface

R_{NF} (en m) : rayon moyen des nanofils de ZnO

s_{ij}^D (en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ou en Pa) : élément du tenseur des souplesses élastiques à champ de déplacement électrique constant en notation contractée de Voigt

s_{ij}^E (en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ou en Pa) : élément du tenseur des souplesses élastiques à champ électrique constant en notation contractée de Voigt

S_i (sans dimension) : élément du tenseur des déformations élastiques en notation contractée de Voigt

t (en s) : temps

T_{ext} (en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ou en Pa) : contrainte extérieure appliquée par l'opérateur

T_i (en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ou en Pa) : élément du tenseur des contraintes en notation contractée de Voigt

\vec{T}_{ext} (norme en $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ou en Pa) : force extérieure de pression

\vec{u} (norme en m) : vecteur déplacement de coordonnées u, v et w

U (en J) : énergie interne

\vec{v} (norme en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) : vecteur vitesse

$v_{n,i}$ (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) : composante de la vitesse de conduction des électrons libres

V (en V) : potentiel électrique

\mathcal{V}_{NF} (en m^3) : volume du nanofil de ZnO

$W_{\text{el},R}$ (en J) : travail électrique reçu par la résistance électrique

W_{el} (en J) : travail électrique de polarisation

$W_{\text{m,op}}$ (en J) : travail mécanique fourni par l'opérateur

W_{m} (en J) : travail mécanique élastique

\vec{x}_i (norme sans dimension) : vecteur de la base cartésienne

(x, y, z) (en m) : coordonnées cartésienne

β_{ij}^S (en F.m⁻¹) : élément de la matrice des constantes diélectriques inverses à déformation constante

β_{ij}^T (en F.m⁻¹) : élément de la matrice des constantes diélectriques inverses à contrainte constante

ϵ_0 (en F.m⁻¹) : permittivité électrique du vide

ϵ_{ij}^S (en F.m⁻¹) : élément de la matrice des constantes diélectriques à déformation constante

$\epsilon_{r,ij}^S$ (sans dimension) : élément de la matrice des constantes diélectriques relatives à déformation constante

ϵ_{ij}^T (en F.m⁻¹) : élément de la matrice des constantes diélectriques à contrainte constante

$\epsilon_{r,ij}^T$ (sans dimension) : élément de la matrice des constantes diélectriques relatives à contrainte constante

θ (en K) : température absolue

$\mu_{n,ij}$ (en m².V⁻¹.s⁻¹) : élément de la matrice des mobilités électroniques

σ (en J.K⁻¹) : entropie

τ (en s) : temps caractéristique

ϕ (en m) : diamètre

$\chi_{el,ij}^S$ (sans dimension) : élément de la matrice des susceptibilités électriques à déformation constante

χ_P (sans dimension) : électronégativité selon Pauling

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La récupération d'énergie, même faible, à partir d'énergie habituellement perdue dans l'environnement naturel, humain ou industriel est un domaine de recherche stratégique pour de nombreux domaines dont l'électronique qu'il soit par exemple grand public, industriel, militaire ou médical.

En effet, elle répond à un double objectif : celui de rendre autonomes des capteurs qui pour diverses raisons ont une « recharge » en énergie compliquée (difficultés liées à l'environnement, l'accessibilité, la disponibilité, ...) et celui de répondre à la problématique du développement durable en prenant le parti de la diminution de l'utilisation des piles/accumulateurs et autres batteries. Des dispositifs électroniques permettant de récupérer de l'énergie provenant de son environnement sont appelés des micro- ou nano-générateurs selon leurs dimensions. Ils sont donc des briques essentielles dans le développement des systèmes autonomes (par exemple pour le transport [\[0-1\]](#) ou le spatial [\[0-2\]](#)) ou des systèmes communicants (par exemple l'Internet of Things IoT [\[0-3\]](#), [\[0-4\]](#) et [\[0-5\]](#)) comme le montre la Figure 1.

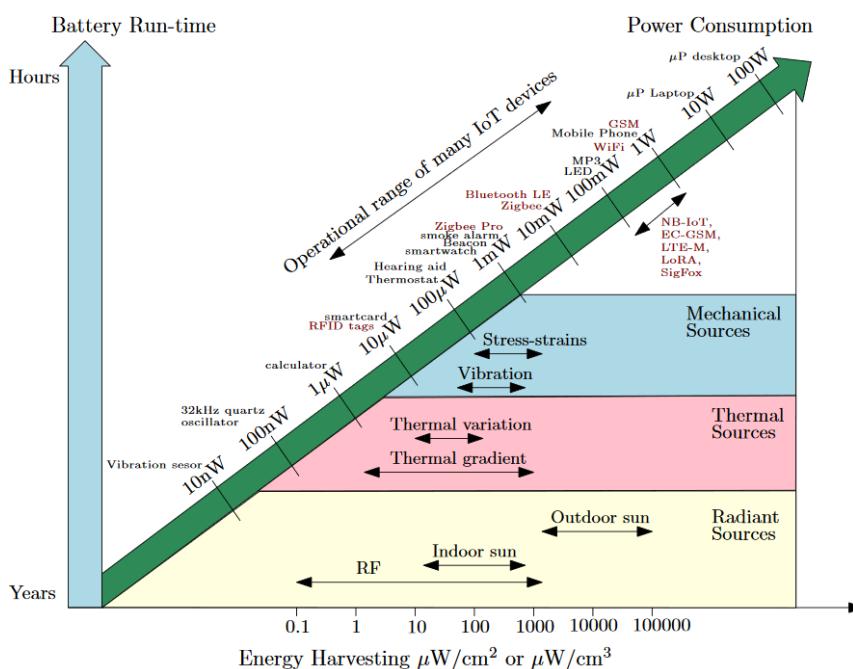


Figure 1 : Puissance électrique consommée et autonomie pour différents appareils électroniques associée aux différents domaines de récupération d'énergie [\[0-4\]](#)

La forme d'énergie récupérable peut être principalement de trois types : énergie thermique, énergie lumineuse (i.e. électromagnétique) ou énergie mécanique (sous plusieurs formes). De façon plus restreinte, de l'énergie chimique peut être récupérée via la biochimie en utilisant par exemple des enzymes qui oxydent le lactate rejeté lors de la transpiration et forment une pile à combustible biologique [0-6]. Le but est à chaque fois de convertir le plus durablement possible et à moindre coût cette forme d'énergie disponible en énergie électrique en ciblant plus précisément l'excitation reçue et les niveaux d'énergie en entrée (cf Figure 2).

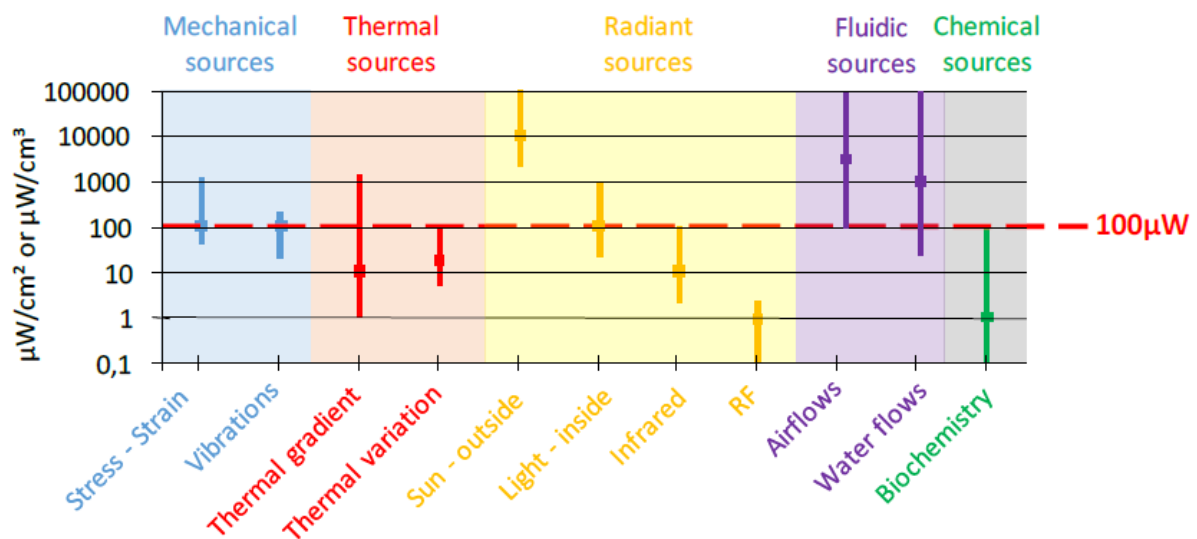


Figure 2 : Sources d'énergie ambiantes et densités de puissance avant récupération [0-7]

Dans le cadre de la récupération d'énergie thermique, deux phénomènes sont principalement utilisés : l'effet Seebeck et l'effet pyroélectrique. Historiquement, l'effet Seebeck (apparition d'une tension produite par une différence de température entre les jonctions de plusieurs corps conducteurs) a été le premier utilisé mais la nécessité de disposer à la fois d'une source chaude et aussi d'une source froide (i.e. gradient thermique important nécessaire au sein du système) couplées, et les faibles rendements de conversion énergétiques (de l'ordre de 5 à 10%) limitent la portée de ce genre d'applications [0-8]. Depuis quelques dizaines d'années, l'effet pyroélectrique basé sur la variation de polarisation électrique spontanée de certains matériaux piézoélectriques en fonction de la température a été aussi utilisé pour récupérer de l'énergie thermique à partir de sources de chaleur de température variable avec un potentiel de développement encore important [0-9].

Dans le cadre de la récupération d'énergie lumineuse, l'effet photovoltaïque utilisant des matériaux semi-conducteurs (notamment le Si) est mis en œuvre avec des sources de lumières naturelles (Soleil) mais aussi artificielles (lampes) dans des gammes d'énergies récupérables très différentes en fonction du contexte [0-10]. L'utilisation de nouveaux matériaux ou de systèmes multicouches permet d'augmenter les rendements de conversion énergétique et d'atteindre des valeurs de l'ordre de 25 à 30% [0-11]. La nature intermittente et parfois inaccessible des sources de lumière peut se révéler bloquante dans certains usages.

Dans le cadre de la récupération d'énergie mécanique provenant de mouvements, de vibrations ou d'efforts, différentes technologies existent. On peut citer l'induction électromagnétique nécessitant la présence d'un champ magnétique [0-12], les effets électrostatiques basés sur les variations de capacité électrique [0-13], les effets triboélectriques basés sur l'apparition de charges surfaciques opposées lors de contacts entre deux matériaux différents [0-14] et enfin l'effet piézoélectrique direct présent dans certains matériaux diélectriques non centrosymétriques [0-15]. Une des difficultés est de pouvoir comparer les performances des différents systèmes en utilisant une figure de mérite (Figure of Merit : FoM) adaptée [0-16], [0-17] et [0-18].

Des générateurs à base de matériau piézoélectrique peuvent aussi devenir des capteurs de force (ou de pression) autonomes utiles dans de nombreux domaines comme celui du médical avec comme exemples les systèmes de surveillance de l'état de santé in vivo et l'utilisation de ces capteurs dans la peau artificielle [0-19], ou celui de l'industrie avec la mesure de débit volumique de fluide dans des installations [0-20].

Avant les années 2000, les matériaux piézoélectriques utilisés étaient surtout des PZT : structure de type pérovskite contenant du plomb. En 2003, la directive européenne RoHS [0-21] visant à limiter l'utilisation de certaines substances toxiques telles que le plomb et la limitation de ressources au niveau des terres rares incita les chercheurs à se tourner progressivement vers de nouveaux matériaux pour les applications piézoélectriques. Dans la même période, l'oxyde de zinc (ZnO) voit son intérêt croître rapidement grâce à sa facilité de fabrication, sa biocompatibilité et surtout l'apparition de techniques de nanostructuration [0-

[22](#)]. Ce matériau, également pyroélectrique et semi-conducteur, a l'avantage, en tant que matériau piézoélectrique, de ne pas avoir besoin d'être polarisé au préalable.

Le sujet de cette thèse porte sur les nanogénérateurs (NGs) piézoélectriques à base de nanofils (NFs) de ZnO destinés à la récupération d'énergie mécanique en provenance de leur environnement.

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire GREMAN (UMR 7347) au sein des équipes ECOSYM (Énergie, Composants, Systèmes et Microélectronique) et DISCUS (DISpositifs et Caractérisations UltraSonores). La partie de mon travail de thèse concernant la modélisation multiphysique et la recherche d'optimisation du dispositif fait suite aux différents travaux théoriques analytiques et numériques et s'appuyant sur les effets piézoélectrique et semiconducteur [\[0-23\]](#), [\[0-24\]](#), [\[0-25\]](#), [\[0-26\]](#), [\[0-27\]](#) et [\[0-28\]](#). Celle concernant la mise en place d'un protocole de caractérisation en compression des nanogénérateurs bénéficie des différents travaux sur la fabrication des nanogénérateurs sur substrat rigide [\[0-29\]](#), [\[0-30\]](#) et souple [\[0-31\]](#) et leur optimisation [\[0-32\]](#) et [\[0-33\]](#). Le présent manuscrit rassemble l'ensemble de mes travaux en quatre chapitres.

Le premier chapitre pose, dans un premier temps, les bases du fonctionnement d'un nanogénérateur à base de nanofils piézo-semiconducteurs soumis à une compression. Il détaille l'aspect multicouche et piézocomposite 1-3 propre aux nanogénérateurs fabriqués au GREMAN et donne en détail les propriétés piézoélectriques et semiconductrices du ZnO utilisé sous forme de nanofils comme matériau actif. Dans un second temps, ce chapitre décrit l'état de l'art de ce genre de dispositif en précisant bien la structure des dispositifs cités et en mettant en perspective les performances des différents prototypes de la littérature et les conditions expérimentales utilisées.

Le deuxième chapitre s'intéresse à l'étude numérique, à l'aide du logiciel *COMSOL Multiphysics*[®], de la distribution du potentiel électrique obtenu par effet piézoélectrique direct et par conséquent à la tension générée aux bornes d'un nanofil de ZnO ou d'une cellule élémentaire représentative du design des nanogénérateurs du GREMAN. Il montre l'effet majeur sur cette tension des propriétés semiconductrices du ZnO, aussi bien volumiques

comme le dopage de type n non intentionnel, que surfaciques comme les pièges de surface. Enfin, ce chapitre étudie l'apport de la structure piézo-composite 1-3 au niveau de cette tension, et la possibilité d'augmenter celle-ci comparativement à une couche ZnO de même épaisseur.

Le troisième chapitre traite des bilans d'énergie obtenus par simulation lors de cycles mécaniques particuliers imposés au nanogénérateur. L'étude des différentes formes d'énergie et leur mode de conversion et de transfert vers un circuit extérieur de récupération permet de structurer ces bilans d'énergie. Une fois cette structure établie, la suite du chapitre permet de mettre en évidence des grandeurs pertinentes à optimiser dans le but d'augmenter l'énergie convertie puis transférée à un circuit électrique extérieur.

Pour finir, le quatrième chapitre aborde la mise en place d'un protocole expérimental de caractérisation de nanogénérateurs soumis à des cycles mécaniques basses fréquences. Le but de cette étude est de tendre vers une standardisation de ce genre de mesures permettant une meilleure comparaison des performances des différents nanogénérateurs fabriqués. La régulation de la force appliquée lors des essais mécaniques sur une machine de compression/traction permet de s'assurer de la fiabilité et de la reproductibilité des mesures électriques effectuées lors de cycles mécaniques de chargement/déchargement.

Références de l'Introduction générale

- [0-1] L. Jin, B. Zhang, L. Zhang, et W. Yang, « Nanogenerator as new energy technology for self-powered intelligent transportation system », *Nano Energy*, vol. 66, p. 104086, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104086>
- [0-2] M. Q. Le *et al.*, « Review on energy harvesting for structural health monitoring in aeronautical applications », *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 79, p. 147-157, nov. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.10.001>
- [0-3] Y. Huang, X. Fan, S.-C. Chen, et N. Zhao, « Emerging Technologies of Flexible Pressure Sensors: Materials, Modeling, Devices, and Manufacturing », *Advanced Functional Materials*, vol. 29, n° 12, p. 1808509, 2019, <https://doi.org/10.1002/adfm.201808509>
- [0-4] M. Shirvanimoghaddam *et al.*, « Towards a Green and Self-Powered Internet of Things Using Piezoelectric Energy Harvesting », *IEEE Access*, vol. 7, p. 94533-94556, 2019, <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2928523>
- [0-5] X. Zhao, H. Askari, et J. Chen, « Nanogenerators for smart cities in the era of 5G and Internet of Things », *Joule*, vol. 5, n° 6, p. 1391-1431, juin 2021, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.013>
- [0-6] X. Chen *et al.*, « Stretchable and Flexible Buckypaper-Based Lactate Biofuel Cell for Wearable Electronics », *Advanced Functional Materials*, vol. 29, n° 46, p. 1905785, 2019, <https://doi.org/10.1002/adfm.201905785>
- [0-7] S. Boisseau, G. Despesse, B. A. Seddik, S. Boisseau, G. Despesse, et B. A. Seddik, « Electrostatic Conversion for Vibration Energy Harvesting », in *Small-Scale Energy Harvesting*, IntechOpen, 2012, <https://doi.org/10.5772/51360>
- [0-8] A. R. M. Siddique, S. Mahmud, et B. V. Heyst, « A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, p. 730-744, juin 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.177>
- [0-9] R. Mondal, M. A. M. Hasan, J. M. Baik, et Y. Yang, « Advanced pyroelectric materials for energy harvesting and sensing applications », *Materials Today*, vol. 66, p. 273-301, juin 2023, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.03.023>
- [0-10] H. S. Ryu, S. Y. Park, T. H. Lee, J. Y. Kim, et H. Y. Woo, « Recent progress in indoor organic photovoltaics », *Nanoscale*, vol. 12, n° 10, p. 5792-5804, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0NR00816H>
- [0-11] M. H. Shubbak, « Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 115, p. 109383, nov. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109383>

- [0-12] A. Muscat, S. Bhattacharya, et Y. Zhu, « Electromagnetic Vibrational Energy Harvesters: A Review », *Sensors*, vol. 22, n° 15, Art. n° 15, janv. 2022, <https://doi.org/10.3390/s22155555>
- [0-13] A. Karami, « [Study of electrical interfaces for electrostatic vibration energy harvesting](#) », Thèse, Université Sorbonne, Paris, 2018.
- [0-14] S. A. Lone *et al.*, « Recent advancements for improving the performance of triboelectric nanogenerator devices », *Nano Energy*, vol. 99, p. 107318, août 2022, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107318>
- [0-15] S. Sapkal, B. Kandasubramanian, et H. S. Panda, « A review of piezoelectric materials for nanogenerator applications », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 33, n° 36, p. 26633-26677, déc. 2022, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09339-7>
- [0-16] P. D. Mitcheson, E. M. Yeatman, G. K. Rao, A. S. Holmes, et T. C. Green, « Energy Harvesting From Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices », *Proceedings of the IEEE*, vol. 96, n° 9, p. 1457-1486, sept. 2008, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2008.927494>
- [0-17] C. Wei et X. Jing, « A comprehensive review on vibration energy harvesting: Modelling and realization », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, p. 1-18, juill. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.073>
- [0-18] D. B. Deutz, J.-A. Pascoe, B. Schelen, S. van der Zwaag, D. M. de Leeuw, et P. Groen, « Analysis and experimental validation of the figure of merit for piezoelectric energy harvesters », *Mater. Horiz.*, vol. 5, n° 3, p. 444-453, 2018, <https://doi.org/10.1039/C8MH00097B>
- [0-19] Y. Chang, J. Zuo, H. Zhang, et X. Duan, « State-of-the-art and recent developments in micro/nanoscale pressure sensors for smart wearable devices and health monitoring systems », *Nanotechnology and Precision Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 43-52, mars 2020, <https://doi.org/10.1016/j.npe.2019.12.006>
- [0-20] F. Ejeian *et al.*, « Design and applications of MEMS flow sensors: A review », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 295, p. 483-502, août 2019, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.06.020>
- [0-21] *Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) Text with EEA relevance*, vol. 174. 2011. <http://data.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj/eng>
- [0-22] Z. L. Wang, « Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications », *Chin. Sci. Bull.*, vol. 54, n° 22, p. 4021-4034, nov. 2009, <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0456-0>

- [0-23] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, A. S. Dahiya, N. Camara, L.-P. T. H. Hue, et M. Lethiecq, « Equivalent circuit model of a nanogenerator based on a piezoelectric nanowire–polymer composite », *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 7, n° 10, p. 915-918, 2013, <https://doi.org/10.1002/pssr.201308017>
- [0-24] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, L. P. T. H. Hue, et M. Lethiecq, « Strategy of modelling and simulation of electromechanical conversion in ZnO nanowires », *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, n° 2, p. 85-90, févr. 2013, <https://doi.org/10.1179/1743676112Y.0000000029>
- [0-25] O. Graton, « [Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils d'Oxyde de Zinc](#) », Thèse, Université François Rabelais, Tours, 2012.
- [0-26] N. Doumit et G. Poulin-Vittrant, « A New Simulation Approach for Performance Prediction of Vertically Integrated Nanogenerators », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 1, n° 6, p. 1800033, 2018, <https://doi.org/10.1002/adts.201800033>
- [0-27] N. Doumit et G. Poulin-Vittrant, « Effect of the Dielectric and Mechanical Properties of the Polymer Matrix on ZnO-Nanowire-Based Composite Nanogenerators Performance », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 3, n° 9, p. 2000128, 2020, <https://doi.org/10.1002/adts.202000128>
- [0-28] S. Boubenia, « [Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo -semiconducteurs : modélisation, fabrication et caractérisation](#) », Thèse, Université de Tours, 2019.
- [0-29] C. Opoku, A. S. Dahiya, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, et N. Camara, « Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 86, p. 69925-69931, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA11450K>.
- [0-30] C. Opoku *et al.*, « Fabrication of ZnO Nanowire Based Piezoelectric Generators and Related Structures », *Physics Procedia*, vol. 70, p. 858-862, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.176>
- [0-31] A. S. Dahiya *et al.*, « Zinc oxide nanowire-parylene nanocomposite based stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1052, p. 012028, juill. 2018, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1052/1/012028>
- [0-32] C. Justeau, « [Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques](#) », Thèse, Université de Tours, 2020.
- [0-33] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 6, Art. n° 6, juin 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11061433>

CHAPITRE 1 :

Nanogénérateurs à base de nanofils piézo-semiconducteurs

Table des matières du Chapitre 1

<i>CHAPITRE 1 : Nanogénérateurs à base de nanofils piézo-semiconducteurs.....</i>	<i>31</i>
<i>Introduction du Chapitre 1.....</i>	<i>33</i>
<i>1.1. Que se passe-t-il lors d'un appui sur un nanogénérateur à base de nanofils piézo-semiconducteurs ?</i>	<i>34</i>
1.1.1. Type d'appui considéré.....	34
1.1.2. Type de structure de nanogénérateur considérée	36
1.1.3. Effet piézoélectrique direct au niveau des nanofils de ZnO	38
1.1.4. Conséquences des propriétés semiconductrices du ZnO	50
<i>1.2. Pourquoi prendre des nanofils de ZnO et pas une couche mince ?.....</i>	<i>57</i>
<i>1.3. Pourquoi enrober les nanofils de ZnO d'une matrice polymère ?.....</i>	<i>58</i>
<i>1.4. Quel est le rôle de la couche de polymère au dessus du piézo-composite 1-3 ?.....</i>	<i>61</i>
<i>1.5. Quelle évolution de type de substrat et de design pour quel type d'application et quels résultats ?..</i>	<i>64</i>
1.5.1. Fabrication des nanogénérateurs sur substrat rigide au GREMAN	64
1.5.2. Fabrication des nanogénérateurs sur substrats souples au GREMAN.....	66
<i>1.6. Quelles sont les sources d'énergie mécanique récupérables ?</i>	<i>68</i>
<i>1.7. Quels types de circuit d'extraction sont envisageables à la sortie d'un nanogénérateur ?.....</i>	<i>70</i>
<i>1.8. Quelles sont les performances atteintes par les nanogénérateurs à nanofils de ZnO intégrés perpendiculairement au substrat ?.....</i>	<i>72</i>
<i>Conclusion du Chapitre 1</i>	<i>76</i>
<i>Références du Chapitre 1</i>	<i>78</i>

Introduction du Chapitre 1

Ce chapitre commence par poser les bases du fonctionnement des nanogénérateurs à base de nanofils piézo-semiconducteurs afin de mettre évidence les points clés à explorer et les limitations à prendre en compte pour l'optimisation de ces dispositifs. En prenant un exemple simple d'un appui sur un nanogénérateur fabriqué au laboratoire GREMAN, l'analyse des phénomènes mis en jeu permet de décrire la structure d'un tel nanogénérateur et de donner le rôle et les propriétés de chaque constituant. En tant qu'élément central d'un tel dispositif, le matériau actif, l'oxyde de zinc, crée la transduction nécessaire par effet piézoélectrique direct pour obtenir la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique : c'est le principe de cette forme de récupération d'énergie. Toutefois ce matériau a également des propriétés semiconductrices qui vont perturber cette transduction.

La première partie de ce chapitre décrit l'action conjointe des propriétés piézoélectrique et semiconductrice de l'oxyde de zinc dans le cas simple choisi et montre l'intérêt de nanostructurer ce matériau.

La deuxième partie de ce chapitre passe en revue le rôle des autres matériaux intégrés en plus du matériau actif lors du processus de fabrication des nanogénérateurs, tout en décrivant leurs propriétés.

Dans une troisième partie, une étude des sources d'énergie mécanique récupérable est présentée, ainsi que les conséquences du type d'excitation mécanique en entrée induites au niveau du nanogénérateur et par la suite, en sortie sur le circuit électrique d'extraction de l'énergie électrique récupérée.

Enfin, ce chapitre établit également l'état de l'art des nanogénérateurs piézoélectriques en décrivant leurs performances tout en mettant en évidence le manque de standard de mesures et de grandeurs références.

1.1. Que se passe-t-il lors d'un appui sur un nanogénérateur à base de nanofils piézo-semiconducteurs ?

Répondre à cette question mérite tout d'abord de préciser ce que l'on entend par appuyer sur un nanogénérateur (NG) d'un point de vue mécanique et ensuite de considérer la réponse à cet appui en détaillant la structure de ce NG à base de nanofils (NFs) piézo-semiconducteurs. Une fois ces deux descriptions préalables effectuées, le phénomène physique sur lequel est basé ce genre de nanogénérateurs, à savoir l'effet piézoélectrique direct sera expliqué au niveau des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO). Les propriétés semiconductrices du ZnO seront enfin prises en compte et vont avoir pour effet de moduler fortement cet effet piézoélectrique direct.

1.1.1. Type d'appui considéré

S'intéresser à un opérateur qui appuie sur la surface d'un corps déformable (comme un NG) relève d'une étude d'un système soumis à des actions extérieures en mécanique des solides déformables. Dans le cadre de cette thèse, les actions extérieures considérées sont réduites à une simple force extérieure dirigée le long d'un axe donné et appliquée sur une surface donnée (on suppose que la force est appliquée de façon uniforme : force extérieure surfacique constante en tout point de l'appui) (cf Figure 3). Le vecteur contrainte est donc normal à la surface d'application de la force.

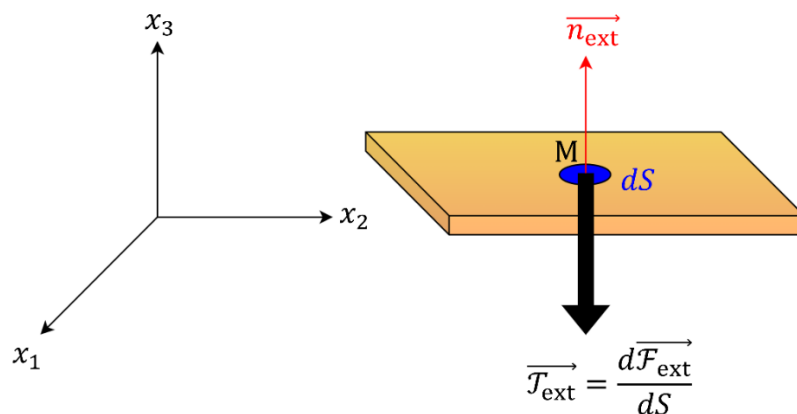


Figure 3 : Schématisation du type d'appui étudié sur un nanogénérateur (en orange)

Ceci exclut donc toute contrainte de cisaillement. Il est également possible d'utiliser la notion de pression extérieure exercée au niveau de cette surface en la reliant à la contrainte normale exercée à l'aide des équations suivantes :

$$d\vec{\mathcal{F}}_{ext}(M) = -p_{ext}\vec{n}_{ext}dS \quad \text{Équation 1-1}$$

$$\vec{\mathcal{T}}_{ext} = \frac{d\vec{\mathcal{F}}_{ext}}{dS} \quad \text{Équation 1-2}$$

$$\vec{\mathcal{T}}_{ext} = -p_{ext}\vec{n}_{ext} \quad \text{Équation 1-3}$$

En utilisant une base cartésienne $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$ (cf. Figure 3) et en projetant ce vecteur contrainte dans ce repère, on obtient :

$$\vec{\mathcal{T}}_{ext} = \mathcal{T}_3\vec{x}_3 \quad \text{Équation 1-4}$$

Dans le cas étudié, la composante \mathcal{T}_3 du vecteur contrainte appliqué est égal à l'élément du tenseur des contraintes T_{33} du fait de l'hypothèse d'absence de cisaillement. On a donc :

$$\mathcal{T}_3 = T_{33} \quad \text{Équation 1-5}$$

Rappel du cas général en formulation indicielle : $\mathcal{T}_i = T_{ij}x_j$

Rappel du cas général en notation tensorielle : $\vec{\mathcal{T}} = [T]\vec{x}$

On vérifie grâce à l'Équation 1-3, l'Équation 1-4 et l'Équation 1-5 que la compression (fait d'exercer une pression) entraîne une composante négative du vecteur contrainte car la pression est un scalaire positif par définition :

$$T_{33} = -p_{ext} \quad \text{Équation 1-6}$$

L'appui sur le NG ayant été défini et restreint à l'apparition d'une contrainte normale de compression, les conséquences de cette dernière au niveau du NG dépendent de la structure même de celui-ci.

1.1.2. Type de structure de nanogénérateur considérée

La plupart des NGs sont des structures dont les couches sont soit supposées homogènes (même matériau) soit volontairement composites (mélange de matériaux différents). Les matériaux utilisés sont très différents les uns des autres. On peut citer des métaux pour les électrodes, des polymères pour les couches isolantes ou de protection ou encore des céramiques, des cristaux ioniques ou iono-covalents pour les matériaux piézoélectriques. Dans le domaine des basses fréquences, la transmission des efforts à travers la structure implique que chaque couche va subir la même contrainte normale de compression. Par contre, le comportement rhéologique différent d'une couche à l'autre va engendrer des déformations très variables au sein du NG.

On peut voir sur la Figure 4 des échantillons de NGs fabriqués au laboratoire GREMAN depuis quelques années.

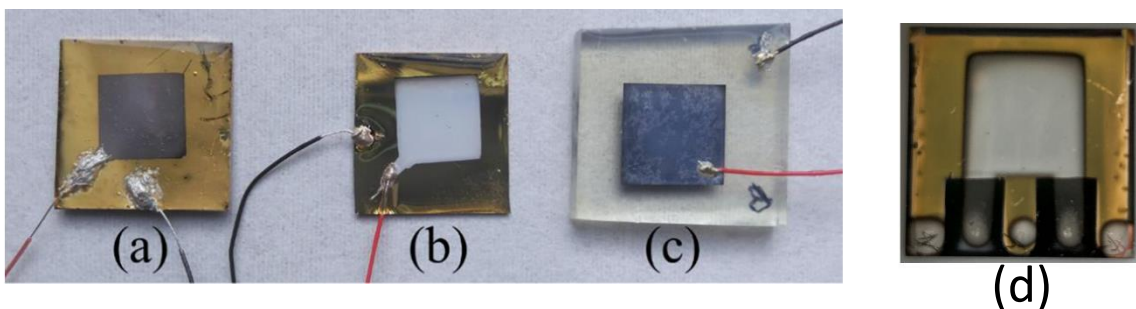


Figure 4 : (a) (b) et (c) NGs fabriqués au GREMAN [1-1] et (d) dernier design de NG au GREMAN

Les NGs fabriqués au GREMAN comportent cinq couches résultant du processus suivant (cf. Figure 5) [1-1] :

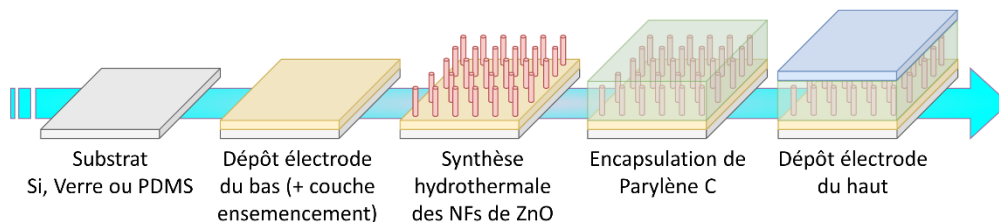


Figure 5 : Processus de fabrication des nanogénérateurs au GREMAN

Les fils électriques assurant les connectiques ne sont pas représentés sur le schéma précédent.

Une image obtenue par Microscopie Électronique par Balayage¹ (MEB) d'un des NGs fabriqués au laboratoire GREMAN permet de visualiser ces cinq couches, le substrat étant la couche noire tout en bas du cliché (cf. Figure 6).

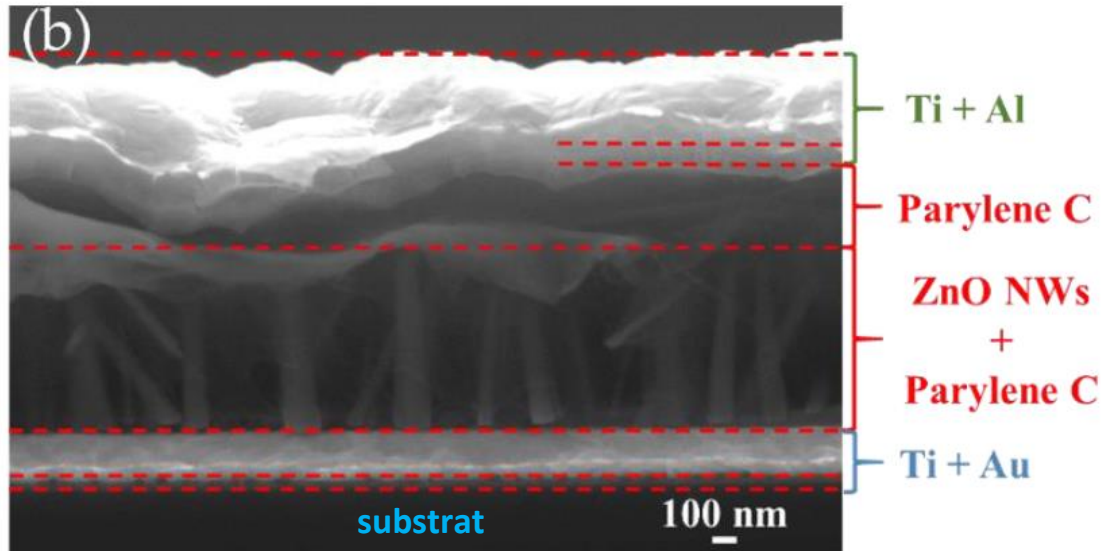


Figure 6 : Image MEB en coupe d'un NG avec visualisation des cinq couches [1-2]

Les cinq couches sont détaillées dans le schéma en coupe de la Figure 7.

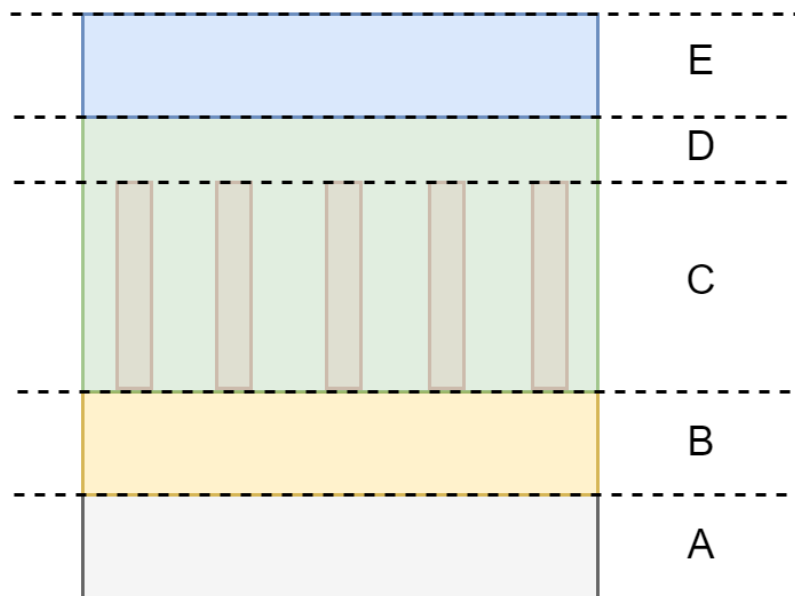


Figure 7 : Schéma en coupe d'un nanogénérateur fabriqué au GREMAN

¹ La Microscopie Électronique par Balayage utilise un faisceau d'électrons accélérés à la place de la lumière pour former une image ce qui permet de diminuer la résolution des détails observés.

La couche A est le substrat (en gris) qui dépend du type de NG rigide (Si ou verre) ou flexible (PDMS). La couche B est composée d'une ou de deux couches de métal (en jaune) faisant office d'électrode du bas (souvent l'enchaînement Ti/Au est utilisé car le titane permet de réduire les différences de paramètre de mailles entre le silicium et l'or et permet une meilleure adhésion de l'électrode inférieure sur le substrat [1-3]). Une couche de nucléation en ZnO ou AZO est parfois ajoutée pour améliorer la croissance des NFs. La couche C est une couche composite composée de NFs de ZnO (en rose) enrobés dans une matrice polymère de Parylène C (en vert). En première approximation, les NFs de ZnO sont supposés être de forme cylindrique avec la direction \vec{x}_3 comme axe de révolution. Ils seront considérés comme étant répartis sous forme d'un réseau uniforme 2D sur leur surface de nucléation. La couche D est une couche polymère de Parylène C (en vert). Enfin la couche E faisant office d'électrode du haut est en réalité la plupart du temps une double couche métallique comprenant une première couche d'adhésion en Ti sur le polymère diélectrique et une seconde en Al pour avoir une meilleure conductivité électrique (en bleu).

1.1.3. Effet piézoélectrique direct au niveau des nanofils de ZnO

Les NFs de ZnO constituent la partie électro-active du NG du fait des propriétés piézoélectriques du ZnO. Ils sont obtenus par synthèse hydrothermale [1-4] en mélangeant, dans un réacteur chauffé à l'aide d'un profil de température spécifique, du nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) avec de l'hexaméthylènetétramine appelée aussi HMTA ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), avec éventuellement de l'ammoniac (NH_3) (cf. Figure 8).

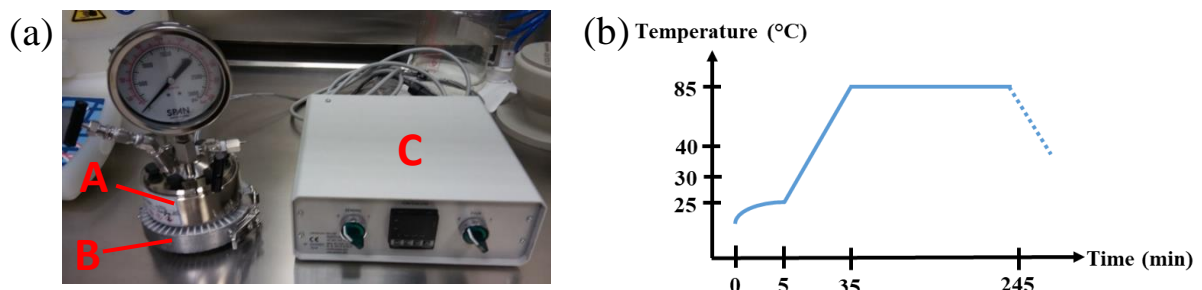


Figure 8 : (a) Dispositif expérimental pour la synthèse hydrothermale avec A : Autoclave en acier inoxydable, B : Système d'anneau chauffant et C : Régulateur de température ; (b) Exemple de profil de température [1-4]

Les avantages de cette technique de synthèse de NFs de ZnO sont nombreux. On peut citer le faible investissement en matériel, son faible coût en consommable et en énergie (température maximale de synthèse de 85°C relativement faible) ce qui permet d'envisager une industrialisation du produit une fois optimisé. Le contrôle des paramètres de synthèse comme le profil temporel de température, la nature de la couche de nucléation ou les concentrations des réactifs et donc la valeur du pH permet la croissance de NFs de densités et de géométries diverses (cf. Figure 9 et Figure 10) [1-5] et [1-4].

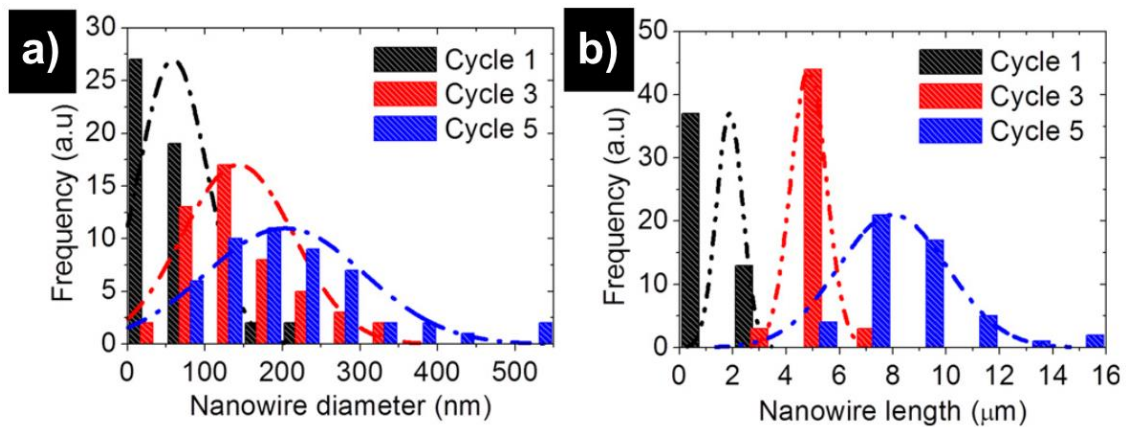


Figure 9 : Répartition statistique du diamètre a) et de la longueur b) des NFs synthétisés [1-5]

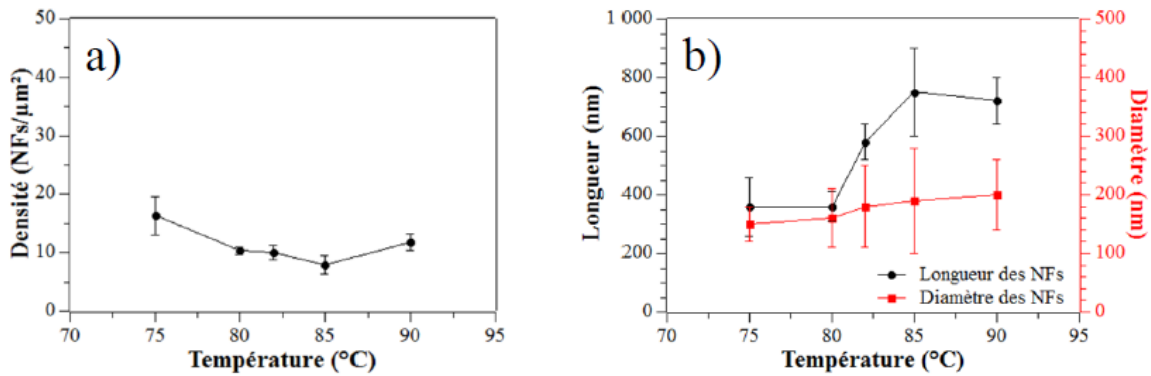
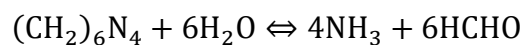


Figure 10 : Influence de la température sur (a) la densité des NFs, (b) leur longueur moyenne et leur diamètre moyen [1-4]

Le HMTA semble jouer plusieurs rôles dans la formation des NFs en tant que stabilisateur du pH dans le domaine basique et agent de réticulation préférentiel le long de l'axe c pendant la formation du cristal de ZnO. Le mécanisme réactionnel est complexe [1-6] et [1-4], mais en le simplifiant, on peut considérer comme première étape, l'action de l'HTMA sur l'eau



Équation 1-7

suivie de deux étapes simultanées, la dissolution du cristal ionique de nitrate de zinc



et l'action de la base faible ammoniac sur l'eau



le tout formant l'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)



et pour finir la déshydratation de l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc (ZnO)



La variété allotropique du cristal de ZnO stable à température et pression ambiante est de type wurtzite [1-7] et [1-8] qui est non-centrosymétrique c'est-à-dire sans symétrie centrale (cf Figure 11).

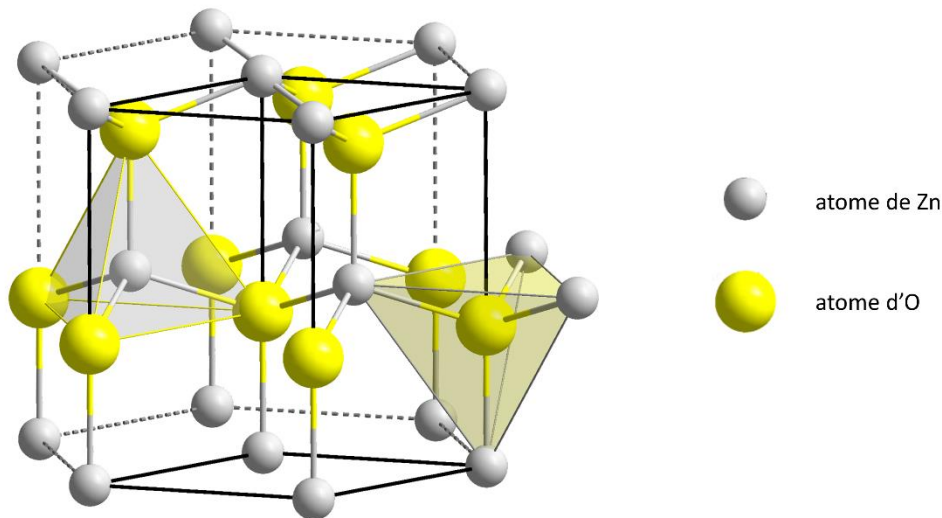


Figure 11 : Mailles conventionnelle (en traits pleins) et hexagonale (en traits pleins et pointillés) du cristal de ZnO sous forme wurtzite [Wikipedia, Auteur : Solid State]

Les NFs obtenus suite à la synthèse hydrothermale sur le substrat (avec ou sans couche d'ensemencement de ZnO) sont des monocristaux très allongés le long de leur axe c et à base hexagonale. La Figure 12 est une vue prise au MEB d'un réseau de NFs obtenus par synthèse hydrothermale.

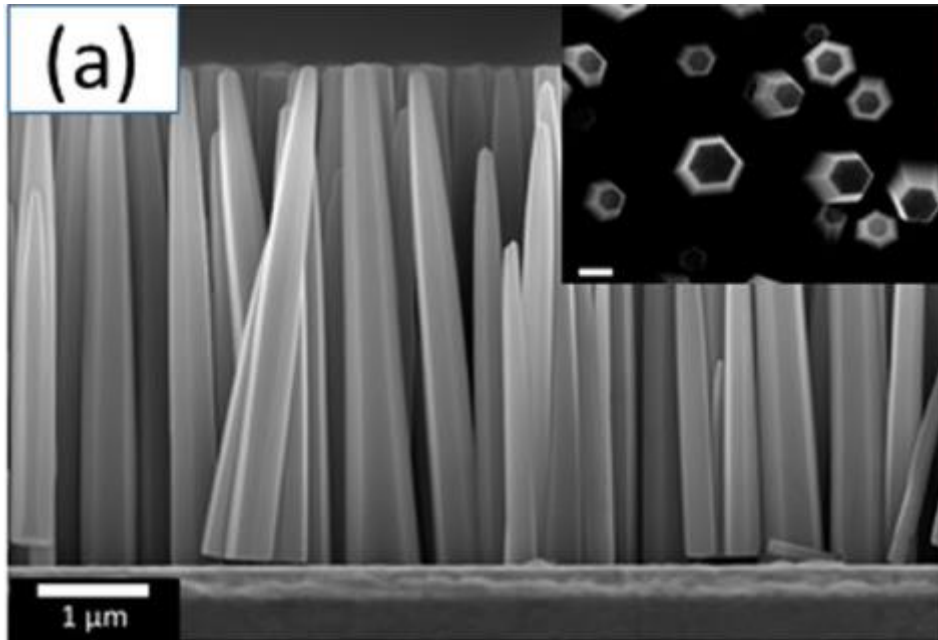


Figure 12 : Image MEB en vue de côté et en vue de dessus d'un réseau de NFs synthétisés [1-6]

Selon la polarité de leur couche de nucléation (dernière couche atomique O ou Zn), les nanofils qui vont croître à partir de cette couche auront deux polarités possibles (cf Figure 13) :

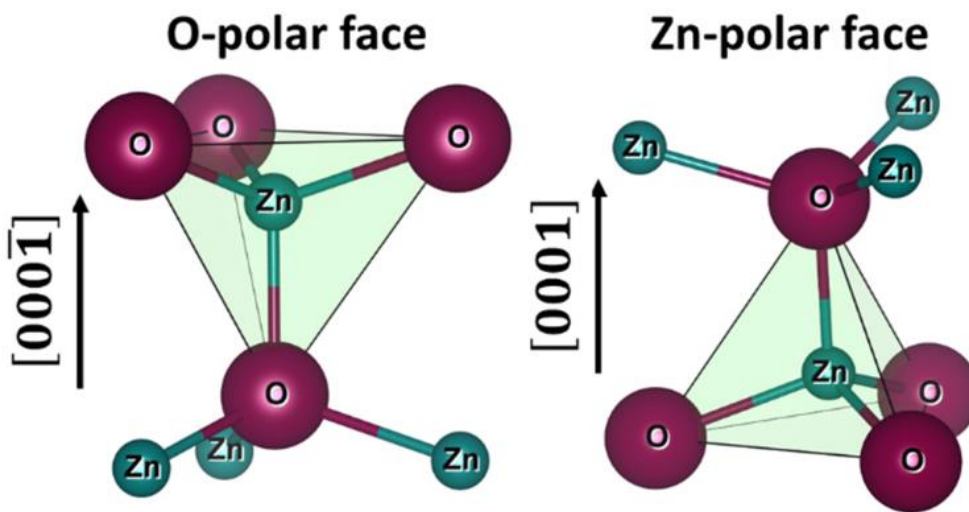


Figure 13 : Deux polarités possibles pour un cristal de ZnO sous forme wurtzite [1-9]

Par convention, lorsque la translation du cation Zn^{2+} vers l'anion O^{2-} se fait dans la direction $[0001]$, les nanofils ont une polarité Zn. Lorsqu'elle se fait dans la direction opposée $[000\bar{1}]$, les nanofils ont une polarité O [1-10]. La maille hexagonale représentée dans la Figure 11 est donc de polarité Zn.

Du fait de la différence d'électronégativité entre le zinc ($\chi_p(\text{Zn}) = 1,65$) et l'oxygène ($\chi_p(\text{O}) = 3,44$), ce cristal est de nature iono-covalente avec un degré d'ionocité de 0,616 sur l'échelle de Philips (degré d'ionocité de 0 pour un cristal covalent et de 1 pour un cristal ionique) [1-11]. Les atomes de zinc présentent des charges électriques partielles positives alors que les atomes d'oxygène présentent donc des charges électriques partielles négatives. Pour simplifier, il sera considéré, par la suite, que les charges électriques portées par les atomes seront les mêmes que celles obtenues si le cristal était complètement ionique à savoir $2+$ pour le zinc et $2-$ pour l'oxygène ($\text{Zn}^{2+}; \text{O}^{2-}$).

Du fait de la structure non-centrosymétrique du cristal et de sa nature partiellement ionique résultent des propriétés piézoélectriques avec l'existence d'une polarisation spontanée due au fait que les tétraèdres dans cette structure ne sont pas réguliers (cristal également pyroélectrique) [1-12] et [1-13]. Les paramètres géométriques représentés sur la Figure 14 et en lien avec une maille de wurtzite de ZnO au repos ont été mesurés à l'aide de différentes techniques.

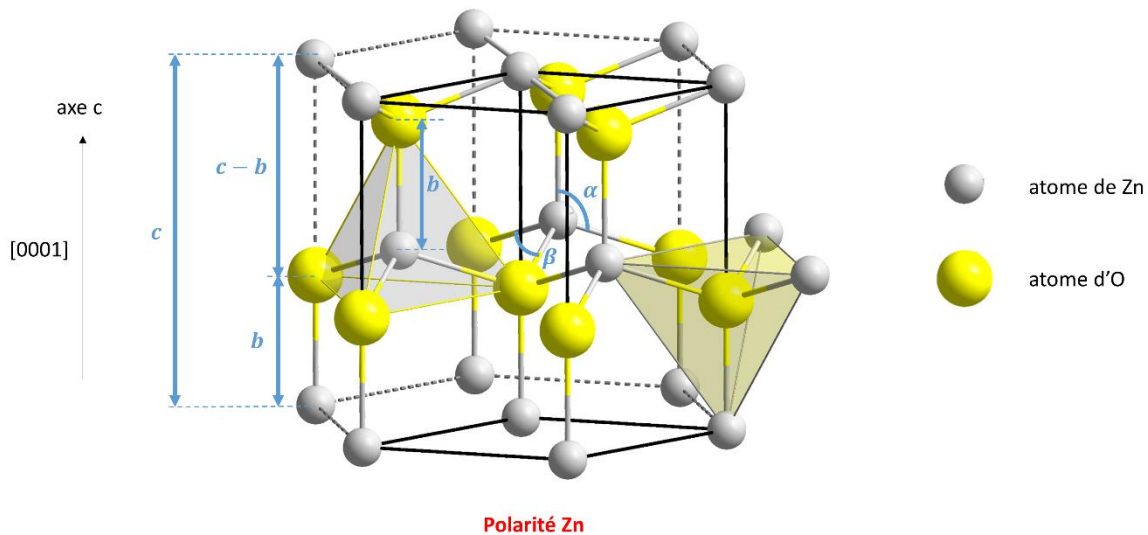


Figure 14 : Paramètres géométriques (longueurs et angles) de la structure wurtzite (adapté de [Wikipedia, Auteur : Solid State])

Pour le ZnO massif, on a les paramètres de maille suivants [1-7] : a entre 0,32475 et 0,32501 nm ; c entre 0,5204 et 0,52075 nm ; rapport c/a entre 1,593 et 1,6035 (structure wurtzite

idéale $c/a = \sqrt{8/3} = 1,63$ et $u = b/c$ entre 0,383 et 0,3856 (structure wurtzite idéale $u = 3/8 = 0,375$).

La mise en évidence de façon simplifiée (passage d'un tétraèdre dans le cristal 3D à un triangle équilatéral sur un cristal 2D) de la polarisation piézoélectrique induite par une compression est représentée sur la Figure 15 (la polarisation spontanée n'est pas prise en compte) [1-14] et [1-15].

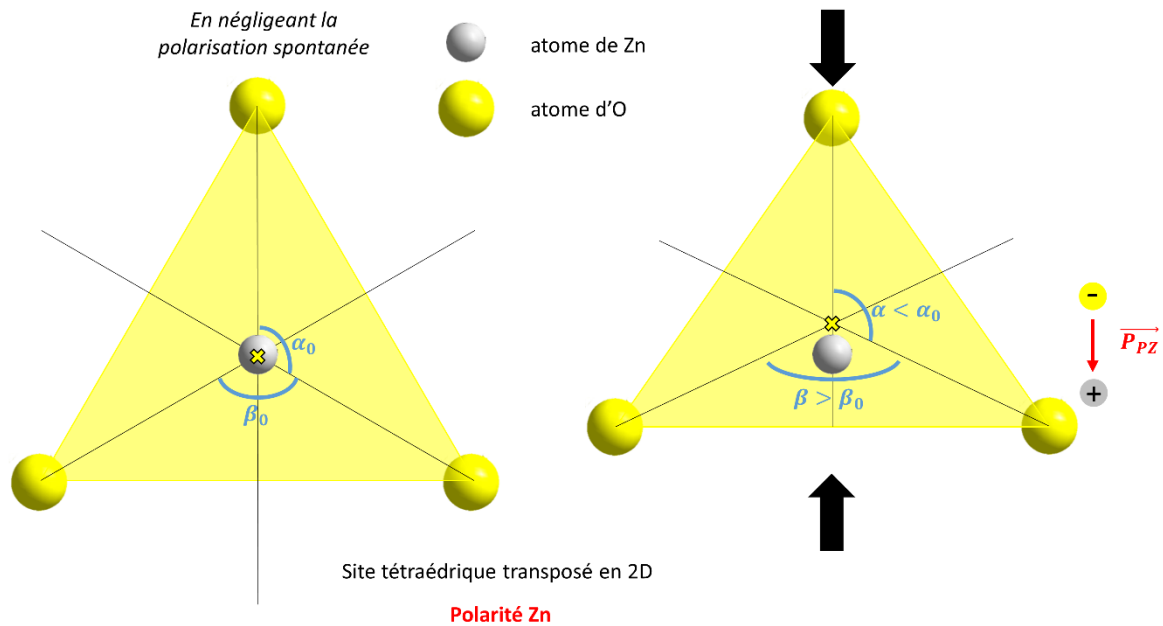


Figure 15 : Mise en évidence de l'effet piézoélectrique direct sur un cristal 2D avec barycentre des charges négatives (croix jaune) et barycentre des charges positives décalés lors d'une compression

À partir de calculs *ab initio*, Wagner et Bechstedt [1-15] ont montré que lors d'une compression le long de l'axe c du cristal de wurtzite, la déformation induite ne modifiait que très peu les longueurs de liaison mais modifiait les tétraèdres en ouvrant l'angle β et donc en fermant l'angle α . Ceci va donc avoir pour conséquence un déplacement relatif des barycentres des charges positives et négatives et créer une polarisation d'origine piézoélectrique \vec{P}_{PZ} (cf. Figure 15).

Lors de l'appui considéré, la contrainte T_{33} ressentie par ces nanofils et sa conséquence, à savoir, leur déformation longitudinale S_{33} supposée le long de l'axe \vec{x}_3 vont donc créer l'apparition d'une polarisation électrique du milieu P_3 et d'un champ électrique E_3 toutes

deux composantes d'un vecteur supposé de direction \vec{x}_3 . On dit que l'on utilise le mode 33 de la piézoélectricité.

Dans le cadre de l'hypothèse de la piézoélectricité linéaire (faibles déformations) et en négligeant les effets thermiques associés, on montre que les équations constitutives utilisant la variable d'état extensive déformation et la variable d'état intensive champ électrique comme variables indépendantes [1-16], [1-17] et [1-18] sont :

$$T_{33} = c_{3333}^E S_{33} - e_{333} E_3 \quad \text{Équation 1-12}$$

$$P_3 = e_{333} S_{33} + \epsilon_0 \chi_{el,33}^S E_3 \quad \text{Équation 1-13}$$

où c_{3333}^E est un élément du tenseur des rigidités élastiques à champ électrique constant, e_{333} est un élément du tenseur piézoélectrique « e », ϵ_0 la permittivité électrique du vide et $\chi_{el,33}^S$ est un élément de la matrice des susceptibilités électriques à déformation constante des nanofils des ZnO.

Rappel du cas général en formulation indicielle avec $i, j, k, l \in \{1; 2; 3\}$:

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k$$

$$P_i = e_{ikl} S_{kl} + \epsilon_0 \chi_{el,ik}^S E_k$$

Rappel du cas général en notation tensorielle :

$$[T] = \overline{\overline{c^E}} [S] - {}^t \overline{[e]} \vec{E}$$

$$\vec{P} = \overline{[e]} [S] + \epsilon_0 [\chi_{el}^S] \vec{E}$$

$\overline{[e]}$ est le tenseur piézoélectrique « e » correspondant à l'effet piézoélectrique direct.

Son transposé ${}^t \overline{[e]}$ correspond lui à l'effet piézoélectrique inverse.

On peut également utiliser le champ de déplacement électrique :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 ([1] + [\chi_{el}^S]) \vec{E} + \overline{[e]} [S] = [\epsilon^S] \vec{E} + \overline{[e]} [S]$$

avec $[\epsilon^S]$ tenseur des constantes diélectriques à déformation constante.

Les tenseurs des rigidités élastiques et piézoélectrique « e » étant symétriques, il est possible d'utiliser la notation contractée de Voigt pour réduire le nombre d'indices nécessaires :

$$T_3 = c_{33}^E S_3 - e_{33} E_3 \quad \text{Équation 1-14}$$

$$P_3 = e_{33} S_3 + \epsilon_0 \chi_{el,33}^S E_3 \quad \text{Équation 1-15}$$

Rappel du cas général en notation contractée de Voigt avec $i, j \in \{1; 2; 3\}$ et $p, q \in \{1; 2; 3; 4; 5; 6\}$:

$$T_p = c_{pq}^E S_q - e_{jp} E_j$$

$$P_i = e_{iq} S_q + \epsilon_0 \chi_{el,ij}^S E_j$$

Rappel du cas général en notation contractée de Voigt sous forme de matrice globale pour un système cristallin hexagonal de classe 6mm :

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ c_{12}^E & c_{11}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ c_{13}^E & c_{13}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & -e_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & \epsilon_0 \chi_{el,11}^S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & \epsilon_0 \chi_{el,11}^S & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_0 \chi_{el,33}^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

avec $c_{66}^E = \frac{c_{11}^E - c_{12}^E}{2}$

En utilisant le champ de déplacement électrique :

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ c_{12}^E & c_{11}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{31} \\ c_{13}^E & c_{13}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{33} \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & 0 & 0 & -e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & -e_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & \epsilon_{11}^S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{11}^S & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{33}^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

avec $\epsilon_{11}^S = \epsilon_0(1 + \chi_{el,11}^S)$ et $\epsilon_{33}^S = \epsilon_0(1 + \chi_{el,33}^S)$

Dans le cas du ZnO massif, les valeurs des paramètres matériaux sont donnés dans le Tableau 1.

Rigidités élastiques [1-19]	Coefficients piézoélectriques « e » [1-20]	Permittivités diélectriques [1-20]
$c_{11}^E = 20,97 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$	$e_{15} = -0,59 \text{ C.m}^{-2}$	$\epsilon_{11}^S = 8,33\epsilon_0$
$c_{12}^E = 12,11 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$	$e_{31} = -0,61 \text{ C.m}^{-2}$	$\epsilon_{33}^S = 8,84\epsilon_0$
$c_{13}^E = 10,51 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$	$e_{33} = 1,14 \text{ C.m}^{-2}$	
$c_{33}^E = 21,09 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$		
$c_{44}^E = 4,247 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$		
$c_{66}^E = 4,429 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$		

Tableau 1 : Valeurs des paramètres matériaux du ZnO en lien avec son comportement piézoélectrique

De manière usuelle, le champ de déplacement électrique est plus souvent utilisé que la polarisation électrique. De plus, il est également possible de travailler avec d'autres couples de variables d'état, ce qui implique l'utilisation d'autres coefficients piézoélectriques dans les équations constitutives en notation de Voigt [1-17].

Les quatre systèmes possibles d'équations constitutives de la piézoélectricité en mode 33 sont :

- variables indépendantes (S_3, E_3) :

$$\begin{cases} T_3 = c_{33}^E S_3 - e_{33} E_3 \\ D_3 = e_{33} S_3 + \epsilon_{33}^S E_3 \end{cases}$$

- variables indépendantes (T_3, E_3) :

$$\begin{cases} S_3 = s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \\ D_3 = d_{33} T_3 + \epsilon_{33}^T E_3 \end{cases}$$

- variables indépendantes (T_3, D_3) :

$$\begin{cases} S_3 = s_{33}^D T_3 + g_{33} D_3 \\ E_3 = -g_{33} T_3 + \beta_{33}^T D_3 \end{cases}$$

- variables indépendantes (S_3, D_3) :

$$\begin{cases} T_3 = c_{33}^D S_3 - h_{33} D_3 \\ E_3 = -h_{33} S_3 + \beta_{33}^S D_3 \end{cases}$$

où s_{33}^E est un élément du tenseur des souplesses élastiques à champ électrique constant, d_{33} est un élément du tenseur piézoélectrique « d », ϵ_{33}^T est un élément de la matrice des constantes diélectriques à contrainte constante, s_{33}^D est un élément du tenseur des souplesses élastiques à champ de déplacement électrique constant, g_{33} est un élément du tenseur piézoélectrique « g », β_{33}^T est un élément de la matrice des constantes diélectriques inverses à contrainte constante, c_{33}^D est un élément du tenseur des rigidités élastiques à champ de déplacement électrique constant, h_{33} est un élément du tenseur piézoélectrique « h » et β_{33}^S est un élément de la matrice des constantes diélectriques inverses à déformation constante.

En considérant un nanofil de polarité Zn soumis à une compression parallèle à l'axe c , on obtient, à partir d'une simulation FEM, les représentations des grandeurs mécaniques et électriques suivantes (cf. Figure 16) :

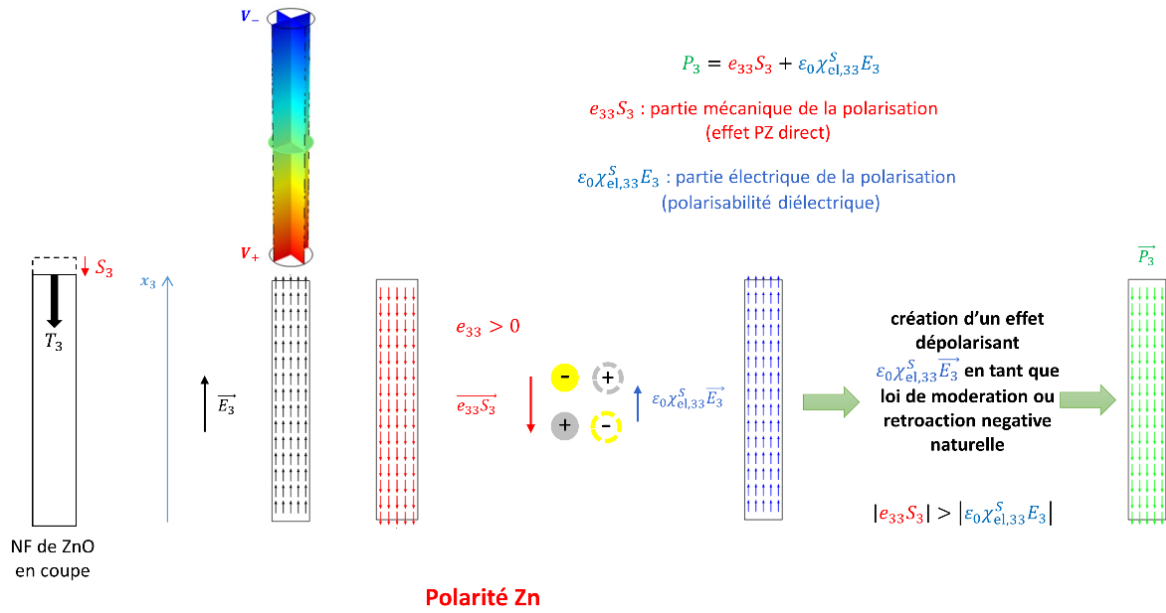


Figure 16 : Représentations des grandeurs simulées mécaniques et électriques d'un NF de ZnO de polarité Zn en compression en mode 33

Les nanofils de ZnO utilisés en mode 33 permettent donc la transduction (ou conversion) d'une partie de l'énergie mécanique reçue (grandeurs mécaniques associées : contrainte T_3 et déformation S_3) en énergie électrique (grandeurs électriques associées : polarisation P_3 et champ électrique E_3).

En considérant le cycle théorique de transformations du standard ANSI/IEEE [1-17], on peut évaluer les performances de transduction d'un matériau piézoélectrique. Si l'on ne prend pas en compte la notion d'efficacité, on peut définir la figure de mérite (FoM) du matériau, dans un mode quelconque ij , à l'aide de l'Équation 1-16 comme étant une grandeur proportionnelle à l'énergie électrique convertie :

$$\text{FoM}_{ij} = d_{ij}g_{ij} = \frac{d_{ij}^2}{\epsilon_{ij}^T} \quad \text{Équation 1-16}$$

Si l'on considère maintenant le mode 33, on obtient l'Équation 1-17 :

$$\text{FoM}_{33} = d_{33}g_{33} = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T} \quad \text{Équation 1-17}$$

Si l'on s'intéresse maintenant à la notion d'efficacité, il faut alors normaliser l'énergie électrique convertie par l'énergie mécanique apportée en entrée. Ceci peut être étudié de façon générale dans le cas des deux effets piézoélectriques.

Dans un mode quelconque ij , on peut définir un coefficient de couplage k_{ij}^2 qui permet de relier les quantités d'énergie mises en jeu en entrée et en sortie [1-17], [1-18] et [1-21].

Dans le cas d'un transducteur utilisant l'effet piézoélectrique inverse, le coefficient de couplage est défini par l'Équation 1-18.

$$k_{ij}^2 = \frac{\text{énergie mécanique stockée}}{\text{énergie électrique en entrée}} \quad \text{Équation 1-18}$$

Dans le cas de la récupération d'énergie mécanique, on peut utiliser le même type de coefficient de couplage mais défini de manière différente (cf. Équation 1-19) :

$$k_{ij}^2 = \frac{\text{énergie électrique stockée}}{\text{énergie mécanique en entrée}} \quad \text{Équation 1-19}$$

Dans le cas du mode 33, on peut montrer que le coefficient de couplage de ce mode s'exprime à l'aide de l'Équation 1-20 :

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E \epsilon_{33}^T} \quad \text{Équation 1-20}$$

On a donc tout intérêt dans ce mode à utiliser des matériaux piézoélectriques ayant une forte valeur de coefficient piézoélectrique d_{33} et des faibles valeurs de coefficient de souplesse élastique à champ électrique constant s_{33}^E et de constante diélectrique à contrainte constante ϵ_{33}^T .

On peut comparer le matériau ZnO avec d'autres matériaux piézoélectriques [1-22] à l'aide de ces indicateurs de performance que sont la figure de mérite et le coefficient de couplage renseignés dans le Tableau 2.

	ZnO massif	GaN massif	Hard PZT	Soft PZT	PVDF
d_{33} (pC.N ⁻¹)	12,4	3,7	289	593	-33
$\epsilon_{r,33}^T$	11	$\epsilon_{r,33}^S = 11,2$	1300	3400	7,6
$FoM_{33} = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T}$ (10 ⁻¹²)	1,6	0,14	7,3	12	16
s_{33}^E (pPa ⁻¹)	6,94	2,915	15,5	20,8	472
$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^T s_{33}^E}$	0,23	0,05	0,47	0,56	0,03

Tableau 2 : Comparaison des performances de différents matériaux PZ (d'après [1-22])

L'apport de la nanostructuration du ZnO dans les dispositifs piézoélectriques du GREMAN sera discuté dans la Section 1.2.

1.1.4. Conséquences des propriétés semiconductrices du ZnO

L'effet piézoélectrique direct n'est pas la seule propriété mise en jeu lors de la compression d'un nanofil de ZnO. En effet, ce matériau, en plus d'être piézoélectrique, est aussi un semiconducteur de type II-VI à grand gap direct (bande interdite de largeur $\mathcal{E}_g = 3,4$ eV à 300 K) [1-7], [1-8] et [1-23] (cf. Figure 17) ce qui permet notamment au ZnO d'être très utilisé pour des capteurs UV. L'Équation 1-21 donne la définition de la largeur de la bande interdite en fonction de \mathcal{E}_C , l'énergie du bas de la bande de conduction et de \mathcal{E}_V , l'énergie du haut de la bande de valence.

$$\mathcal{E}_g = \mathcal{E}_C - \mathcal{E}_V \quad \text{Équation 1-21}$$

Suite à la croissance des cristaux d'oxyde de zinc, la structure cristalline contient de nombreux défauts intrinsèques (comme des lacunes de zinc ou d'oxygène) ou extrinsèques (non intentionnel comme des impuretés d'hydrogène ou intentionnel comme du dopage avec des métaux).

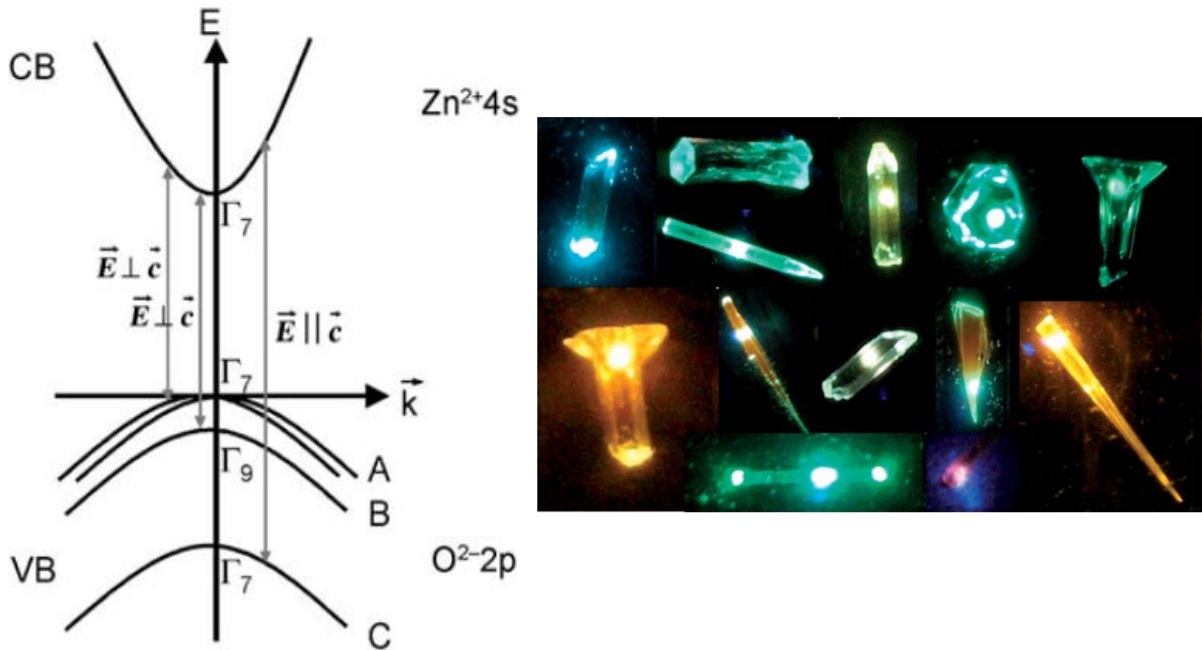


Figure 17 : Structure de bandes du ZnO (à gauche) et différentes luminescences du cristal en fonction des défauts (à droite) [1-8] et [1-23]

Dans le cas de la synthèse hydrothermale, le nombre de défauts intrinsèques et extrinsèques non intentionnels de type donneur est très élevé (pseudo-niveau de Fermi très proche de la bande de conduction), ce qui entraîne un fort dopage de type n pour les nanofils de ZnO fabriqués de cette manière, de l'ordre de 10^{17} à 10^{19} cm⁻³ [1-24] et [1-25].

Si l'on considère un semiconducteur de type n à l'équilibre thermodynamique, on aura, dans le diagramme de bande simplifié (au centre de la première zone de Brillouin) et dans l'hypothèse de donneurs totalement ionisés (porteurs de charges liées) et de l'absence d'accepteurs, les deux représentations de la Figure 18 :

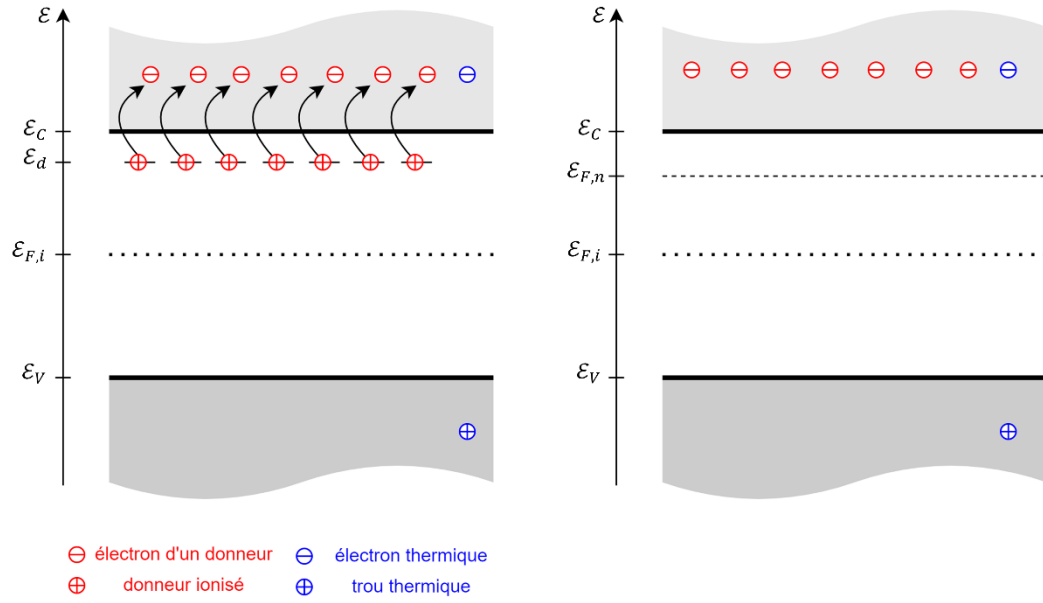


Figure 18 : Diagrammes de bandes d'énergie du ZnO avec le niveau des défauts donneurs (à gauche) et le pseudo-niveau de Fermi (à droite)

Si l'on appelle N_D^+ la densité des donneurs ionisés, on peut alors considérer, qu'à l'équilibre, la densité d'électrons libres n est telle que :

$$n = N_D^+ \quad \text{Équation 1-22}$$

De plus, la position du pseudo-niveau de Fermi $\mathcal{E}_{F,n}$ est telle que :

$$\mathcal{E}_{F,n} = \mathcal{E}_{F,i} + k_B \theta \ln \left(\frac{N_D^+}{n_i} \right) \quad \text{Équation 1-23}$$

avec $\mathcal{E}_{F,i}$ le niveau de Fermi intrinsèque du ZnO, n_i la densité d'électrons libres intrinsèque, k_B la constante de Boltzmann et θ la température absolue. On a également :

$$\mathcal{E}_{F,i} = \frac{\mathcal{E}_C + \mathcal{E}_V}{2} \quad \text{Équation 1-24}$$

$$n_i^2 = N_C N_V \exp \left(\frac{\mathcal{E}_V - \mathcal{E}_C}{k_B \theta} \right) \quad \text{Équation 1-25}$$

avec N_C la densité d'états électroniques de la bande de conduction et N_V la densité d'états électroniques de la bande de valence du ZnO.

Cette très grande quantité d'électrons libres dans le volume des NFs de ZnO va avoir une conséquence majeure sur la piézoélectricité de ces structures et plus généralement au niveau des NGs à base de NFs semiconducteurs. L'apparition du champ électrique créé par la piézoélectricité va mettre le semiconducteur hors équilibre et va entraîner, dans le mode piézoélectrique 33, un courant volumique électronique $j_{n,3}$ tel que :

$$j_{n,3} = nq\mu_{n,33}E_3 + q\mathcal{D}_{n,33}\frac{\partial n}{\partial x_3} \quad \text{Équation 1-26}$$

avec q la charge électrique élémentaire, $\mu_{n,33}$ l'élément 33 de la matrice des mobilités électroniques du ZnO et $\mathcal{D}_{n,33}$ l'élément 33 de la matrice des constantes de diffusion électroniques du ZnO.

Rappel du cas général en notation indicielle :

$$j_{n,i} = nq\mu_{n,ij}E_j + q\mathcal{D}_{n,ij}\frac{\partial n}{\partial x_j}$$

Rappel du cas général en notation tensorielle :

$$\vec{j}_n = nq[\mu_n]\vec{E} + q[\mathcal{D}_n]\overrightarrow{\text{grad}}(n)$$

Dans la situation étudiée, le courant de diffusion sera minoritaire par rapport à celui de conduction.

Dans le contexte de la conduction, on définit la vitesse de conduction des électrons libres $v_{n,3}$ soumis au champ électrique E_3 par :

$$v_{n,3} = \mu_{n,33}E_3 \quad \text{Équation 1-27}$$

Rappel du cas général en notation indicielle :

$$v_{n,i} = \mu_{n,ij}E_j$$

Rappel du cas général en notation tensorielle :

$$\vec{v}_n = [\mu_n] \vec{E}$$

Si l'on considère le cas extrême d'un électron libre se déplaçant de toute la hauteur du NF, h_{NF} , soumis à une différence de potentiel ΔV , on peut en déduire l'expression du temps nécessaire pour ce déplacement Δt à l'aide de l'Équation 1-28.

$$\Delta t = \frac{h_{NF}^2}{\mu_{n,33} \Delta V} \quad \text{Équation 1-28}$$

Sachant que pour le ZnO [1-7], la valeur de $\mu_{n,33}$ à température ambiante est proche de 200 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que dans les cas étudiés par la suite, la hauteur moyenne des NFs considérée est de 500 nm avec une différence de potentiel de l'ordre de 10 mV, on obtient alors un temps nécessaire pour retrouver un nouvel état d'équilibre de l'ordre de la nanoseconde. L'ensemble des travaux menés étant quasi-statique ou très basse fréquence, on peut donc considérer qu'un état d'équilibre est atteint de façon quasi-instantanée.

Les électrons libres vont donc être à l'origine d'un effet d'écrantage du champ électrique \vec{E} ayant pour conséquence de diminuer localement son amplitude. Ceci va donc impliquer une diminution de la différence de potentiel électrique d'un bout à l'autre du nanofil comme le montrent les résultats d'une simulation d'un NF comprimé, pour plusieurs valeurs de dopage (cf. Figure 19).

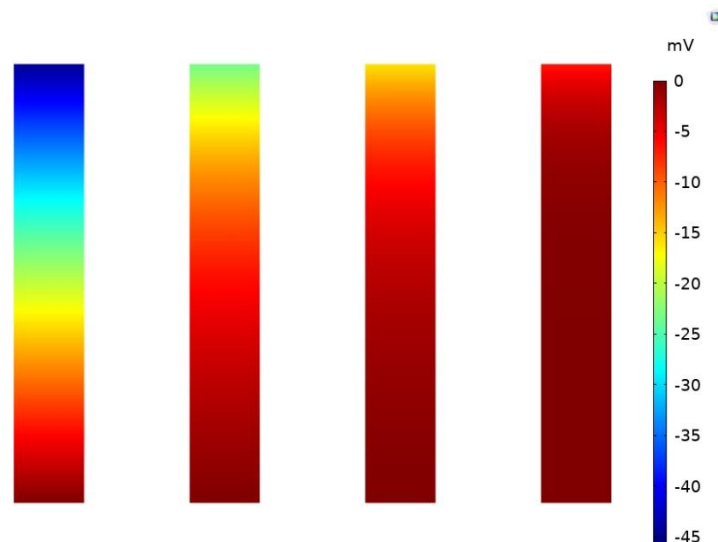


Figure 19 : Représentation du potentiel électrique simulé dans un NF de ZnO comprimé pour des dopages croissants de gauche à droite : 10^{14} cm^{-3} , $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 10^{15} cm^{-3} , $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Les Chapitres 2 et 3 montreront l'effet majeur du dopage n des NFs de ZnO à l'intérieur d'un NG.

Du fait de la nanostructuration dans les NGs, un autre aspect des effets semiconducteurs va également avoir une grande importance, ce sont les pièges de surface [1-26]. En effet, ces pièges donneurs ou accepteurs d'électrons libres sont toujours plus ou moins présents dans les matériaux semiconducteurs mais dans le cas de NFs, les effets surfaciques sont exacerbés par rapport aux effets volumiques. Il existe deux types de pièges de surface : ceux qui sont intrinsèques au matériau et qui sont dus aux liaisons covalentes « pendantes » au niveau de la surface d'un cristal et ceux qui sont extrinsèques au matériau et qui sont dus aux différents atomes (ou molécules) adsorbés à la surface du cristal [1-27]. La Figure 20 (a) représente de façon qualitative la position des états électroniques de surface (correspondant aux pièges de surface intrinsèques) en se basant sur le fait que les atomes à la surface d'un cristal forment moins de liaisons que ceux du cœur. La Figure 20 (b) montre la répartition énergétique de ces pièges de surface intrinsèques, selon leur type accepteur ou donneur.

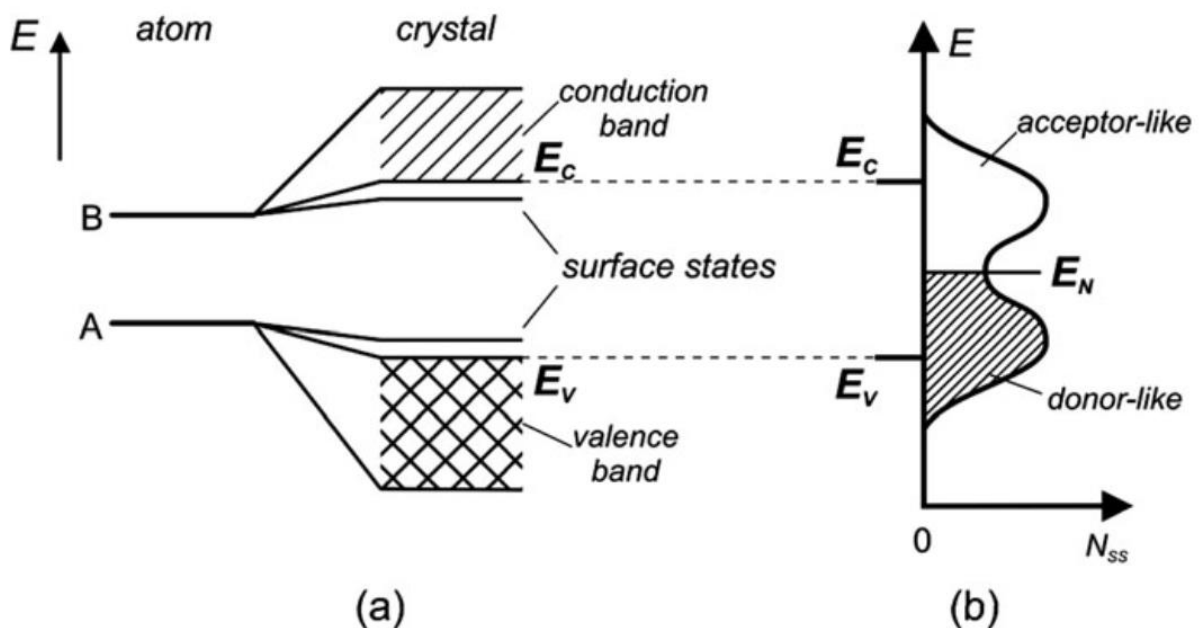


Figure 20 : (a) Représentation des niveaux d'énergie d'un cristal y compris ses états de surface et (b) répartition en densité surfacique de ces états de surface (accepteurs ou donneurs) [1-27]

Les pièges de surface de type accepteurs sont d'un grand intérêt pour les NGs à base de NFs semiconducteurs car ils sont en capacité de capter des électrons libres du cœur et de les piéger à la surface des NFs, comme on peut le voir sur la Figure 21. Ceci va créer une zone de

déplétion plus ou moins importante en fonction de la densité et du niveau énergétique de ces pièges de surface (sur la Figure 21 en $z = 0$).

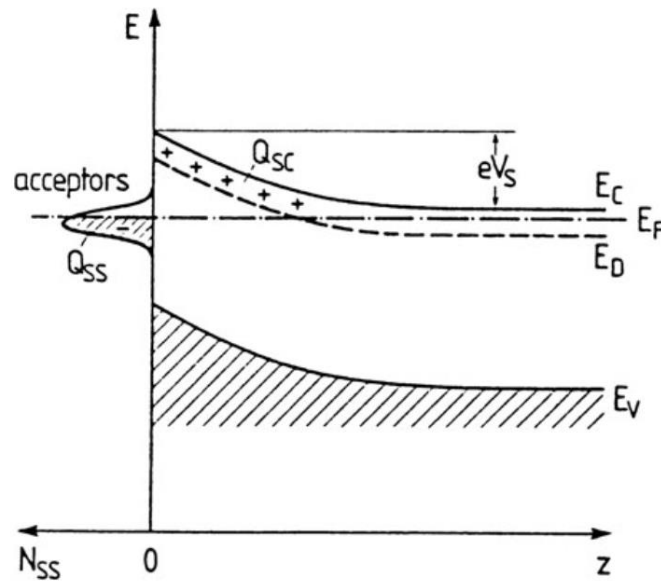


Figure 21 : Courbure des bandes d'énergie d'un cristal et zone de déplétion du fait des états de surface accepteurs [1-27]

En 2012, Soudi *et al.* [1-28] ont déduit de mesures de hauteur de barrière énergétique, un ordre de grandeur de 10^{12} cm^{-2} pour la densité de pièges de surface pour des NFs de ZnO obtenus par dépôt chimique en phase vapeur² (CVD : Chemical Vapor Deposition). L'ordre de grandeur de la densité de pièges de surface pour les NFs de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale est de 10^{13} cm^{-2} [1-24].

Les Chapitres 2 et 3 mettront aussi en évidence l'aspect bénéfique des pièges de surface accepteurs pour des NFs de ZnO au niveau de la tension générée et lors de leur utilisation au sein d'un NG pour la récupération d'énergie.

² Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à faire réagir entre elles des espèces gazeuses qui vont se déposer sous forme solide sur un substrat.

1.2. Pourquoi prendre des nanofils de ZnO et pas une couche mince ?

La nanostructuration du ZnO pour des applications en lien avec leurs propriétés semiconductrices [1-29] ou en lien avec leurs propriétés piézoélectriques [1-30] a démarré au début des années 2000 lorsque les techniques de synthèse de nanostructures ont pris leur essor. L'intérêt d'utiliser des nanostructures 1D comme des nanofils au profit de nanostructures 2D comme des couches minces dépend de l'application visée [1-31]. Toutefois, selon la technique de fabrication des NFs de ZnO, le nombre de défauts structuraux dans le cristal constituant ces NFs peut être très différent et implique des variations dans les propriétés de ces NFs [1-24].

Dans le cas des NGs, plusieurs effets bénéfiques justifient l'utilisation de nanofils de ZnO comme ceux fabriqués au laboratoire GREMAN.

Du point de vue piézoélectrique, des mesures expérimentales, néanmoins difficiles à mettre en œuvre et à reproduire, ont montré une augmentation du coefficient piézoélectrique d_{33} lors du passage à une nanostructuration du ZnO (pour le ZnO massif : $d_{33} = 9,93 \text{ pm.V}^{-1}$). Zhao *et al.* ont obtenu, à l'aide de la Microscopie à Force Piézoélectrique³ (PFM : Piezoresponse Force Microscopy), une valeur de d_{33} entre 14,3 et 26,7 pm.V^{-1} pour des fréquences entre 30 et 150 kHz [1-30]. Puis, deux années après, Fan *et al.* ont obtenu une valeur de d_{33} proche de 7,5 pm.V^{-1} avec la même technique et une gamme de fréquences similaire [32]. Zhu *et al.* ont, quant à eux, obtenu, par une méthode électromécanique utilisant le phénomène de résonance, une valeur de d_{33} entre 3000 et 12000 pm.V^{-1} à des fréquences beaucoup plus élevées, de l'ordre de quelques dizaines de MHz [1-33]. Toutefois, des mesures PFM plus récentes entre 10 et 15 kHz [1-34] donnent des valeurs de d_{33} de NFs de ZnO proches de celle du ZnO massif, mais avec une tendance à l'augmentation plus le rayon des NFs diminue, ce qui va dans le sens de l'intérêt de la nanostructuration.

³ La Microscopie à Force Piézoélectrique utilise une pointe conductrice sur un échantillon piézoélectrique qui le soumet à une tension sinusoïdale appliquée ΔV et mesure le déplacement induit de cette pointe ΔZ sachant que $\Delta Z = d_{33}\Delta V$ ce qui permet de mesurer le coefficient d_{33} .

D'un point de vue mécanique, de nombreuses expériences et calculs théoriques ont montré que le fait de diminuer le rayon des NFs augmente leur rigidité dans l'axe de croissance, ce qui permet d'envisager une augmentation de leur coefficient de couplage k_{33}^2 (voir Section 1.1.3). De plus, diminuer leur diamètre permet d'augmenter leur résistance à la fracture ce qui permet d'envisager des niveaux de contrainte plus élevés [1-35]. De plus, Hinchet *et al.* [1-36] ont montré que, lors d'essais en flexion d'un NF de ZnO avec une pointe AFM, sa déformation augmentait à force latérale constante lorsque la dimension de ce NF diminuait.

D'un point de vue électrique, la nanostructuration permet dans un premier temps de majorer les effets surfaciques et donc de minorer les effets volumiques comme dans le cas des pièges de surface [1-28], mais également de moduler les constantes diélectriques [1-37].

1.3. Pourquoi enrober les nanofils de ZnO d'une matrice polymère ?

La recherche dans le domaine des transducteurs piézoélectriques a permis de développer des composites basés sur des répartitions spatiales bien précises, appelées connectivités, de deux matériaux différents dont l'un est piézoélectrique [1-38]. Un des exemples d'application de ces piézocomposites est la fabrication de transducteurs souples en utilisant un polymère connecté à une céramique piézoélectrique, comme représenté sur la Figure 22.

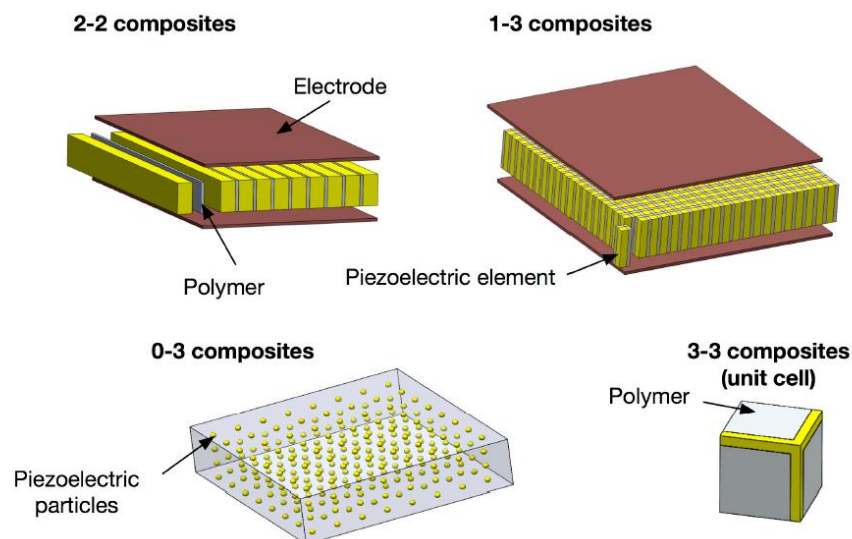


Figure 22 : Exemples de plusieurs types de connectivités pour un piézocomposite [1-39]

Dans le cadre des piézocomposites 1-3, des travaux d'homogénéisation ont été effectués [1-40] et ont montré une amélioration du coefficient de couplage piézoélectrique homogénéisé en mode épaisseur, \bar{k}_t , pour différents types de matériaux piézoélectriques et différents types de polymères. Ceci s'explique par l'existence d'un maximum de \bar{k}_t (qui tend vers, k_{33} , le coefficient de couplage du mode 33 intrinsèque à chaque barreau piézoélectrique) pour une valeur optimale de la proportion matériau piézoélectrique / matériau polymère (cf. Figure 23). L'effet du polymère dans le composite est de permettre une plus grande déformation des barreaux piézoélectriques en libérant des degrés de liberté notamment sur leur surface latérale.

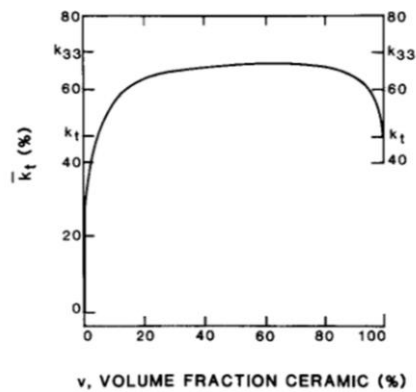


Figure 23 : Évolution du coefficient de couplage du mode en épaisseur homogénéisé en fonction de la fraction volumique de céramique piézoélectrique [1-40]

Dans l'exemple précédent, nous venons de voir qu'il existe un coefficient de couplage propre aux éléments piézoélectriques et un associé au dispositif complet. Or il existe autant de coefficients de couplage k^2 que de modes d'excitation et de réponses d'un échantillon piézoélectrique [1-18]. De plus, lorsqu'un échantillon piézoélectrique est intégré dans un dispositif de récupération d'énergie complexe (avec des masses additionnelles ou des systèmes de pré-chargement mécanique), il faut définir un coefficient de couplage effectif correspondant à l'ensemble du dispositif et qui est différent de celui du matériau actif [1-41] et [1-42].

La différentiation précédente entre le coefficient de couplage propre au matériau piézoélectrique et le coefficient de couplage effectif du dispositif complet met en évidence un des aspects importants concernant la définition des critères de comparaison des

performances des NGs entre eux. En lien avec ces critères de comparaison, de nombreux travaux sur les figures de mérite (FoM : Figure of Merit) ont été publiés dans la littérature [1-21], [1-43] et [1-44].

Dans le cas d'une excitation mécanique de type vibratoire, Roscow *et al.* ont envisagé un process complet (cf. Figure 24) permettant d'envisager la conversion et le transfert d'énergie en plusieurs étapes [1-44].

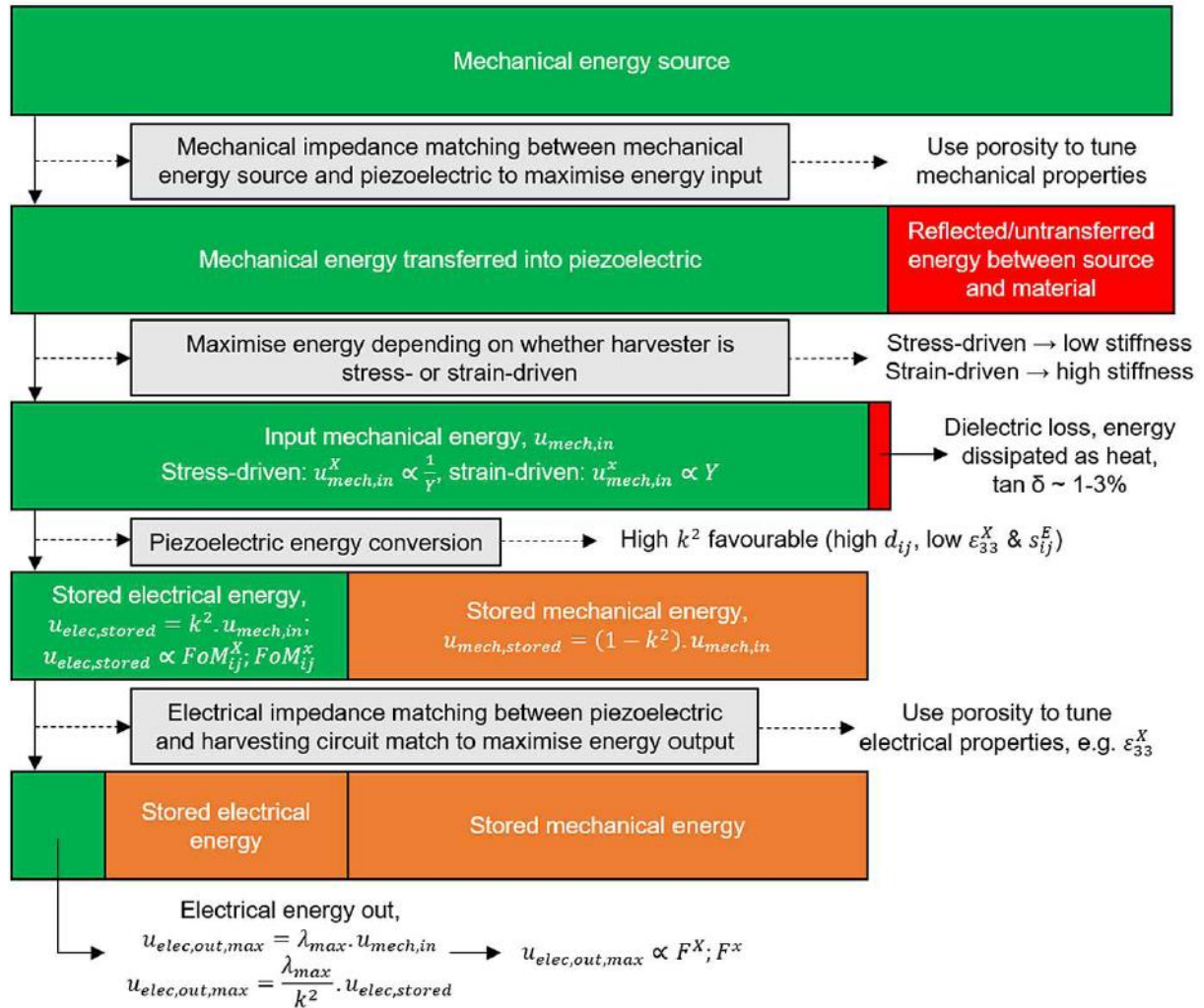


Figure 24 : Bilans énergétiques de la source mécanique au circuit électrique de récupération [1-44]

Quelle que soit la figure de mérite considérée, l'utilisation d'une structure piézocomposite 1-3 est donc intéressante pour un nanogénérateur, afin de « récupérer » plus d'énergie électrique pour une quantité égale d'énergie mécanique en entrée.

Pour ce faire, après de nombreux essais d'enrobage de différents polymères autour des NFs de ZnO, le choix du Parylène C a été fait au laboratoire pour améliorer l'enrobage et l'infiltration des NFs de ZnO [1-45] (cf. Figure 25).

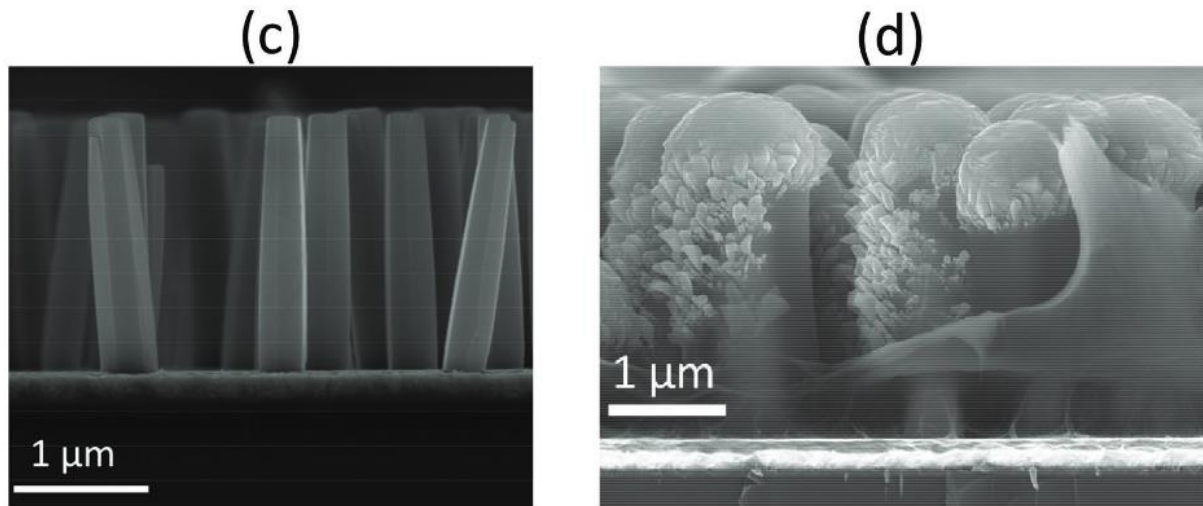


Figure 25 : Nanofils de ZnO (c) avant et (d) après enrobage de Parylène C [1-45]

En effet, ce dernier est déposé sous vide en phase gazeuse (CVD : Chemical Vapor Deposition), ce qui lui permet de s'insérer plus facilement dans le réseau nanostructuré plus ou moins dense de nanofils de ZnO.

1.4. Quel est le rôle de la couche de polymère au dessus du piézo-composite 1-3 ?

Les premiers NGs à NFs intégrés verticalement pour fonctionner en mode 33 utilisaient des contacts métalliques directs entre l'électrode inférieure et le bas des NFs (via une éventuelle couche d'ensemencement) mais également entre le haut des NFs et l'électrode supérieure dont la surface pouvait être non plane, comme une électrode en forme de zigzag [1-46] ou composée elle-même de NFs renversés recouverts d'une mince couche d'or [1-47]. En plus du fait que ces designs d'électrodes ne soient pas aisés à fabriquer, une autre contrainte majeure est à prendre en compte lors de l'utilisation de NFs SC comme ceux en ZnO, dans un NG. En effet, si l'on veut récupérer une partie de l'énergie électrique stockée dans le NG, il faut le connecter via ses électrodes à un circuit électrique extérieur. La Figure 26 montre le cas le plus

simple de chargement / déchargement mécanique d'un NG réduit à un NF (en rose) directement connecté à ses électrodes (en bleu et en jaune), le tout branché à une résistance de charge en supprimant le NF diélectrique.

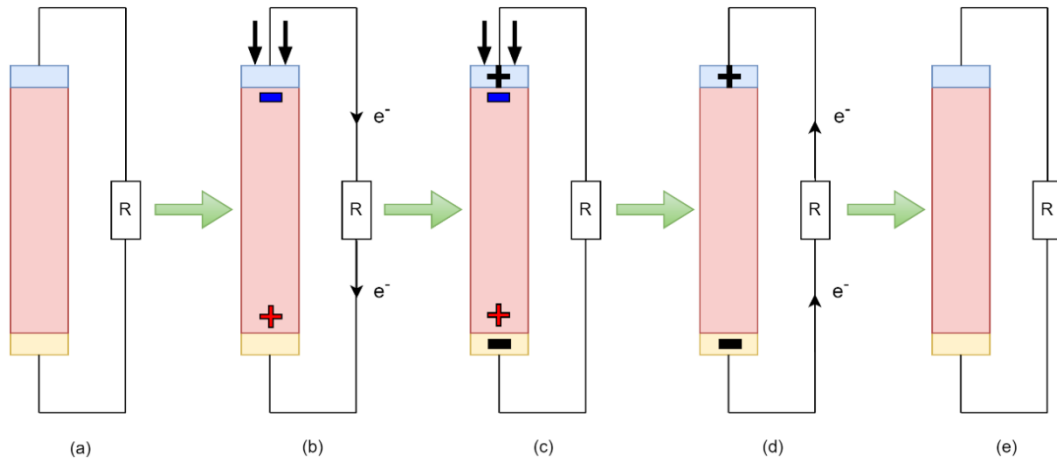


Figure 26 : Cycle électrique d'un NF branché à une résistance de charge lors d'un chargement / déchargement mécanique

Dans le cas d'un NF SC, si l'on veut que le courant électrique traverse la résistance de charge, il faut éliminer tout passage d'électrons libres de l'électrode du bas (jaune) vers le NF dans le cas (b) ou du NF vers l'électrode du haut (bleu) dans le cas (d). Or les contacts métalliques entre le NF SC et les électrodes sont des hétérojonctions qui peuvent être de type Schottky (cf. Figure 27 (a)) ou ohmique (cf. Figure 27 (b)) [1-48].

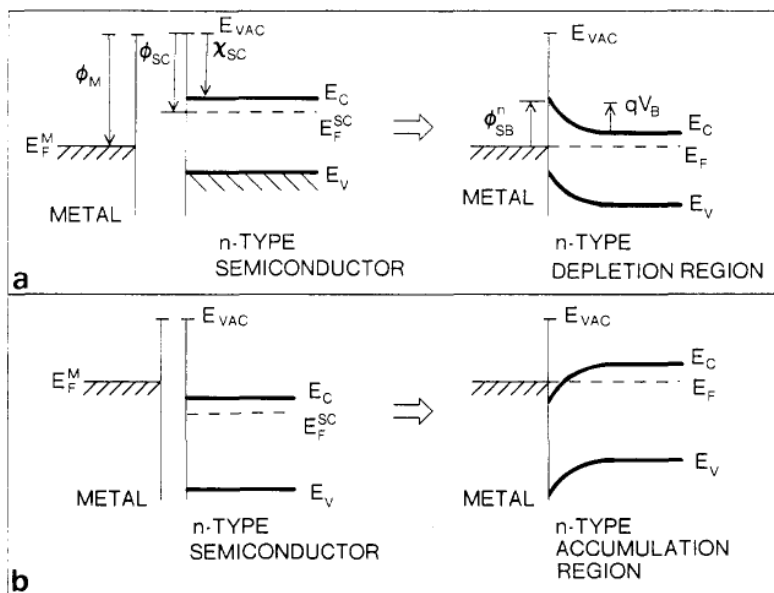


Figure 27 : Contact métallique de type Schottky (a) ou de type ohmique (b) [1-48]

Pour éviter le passage des électrons entre l'électrode métallique et le NF de ZnO dopé n, il faut donc créer des contacts Schottky et bénéficier de leur barrière énergétique. Il faut donc choisir des métaux comme l'or ayant un travail d'extraction d'électrons (ϕ_M sur la Figure 27) plus grand que celui du ZnO (ϕ_{SC} sur la Figure 27). Une difficulté supplémentaire est de conserver une hauteur de barrière Schottky suffisamment élevée pour les deux polarités de NFs [1-10] et pour des contraintes en traction ou en compression de différentes valeurs [1-49] et [1-50] (cf. Figure 28).

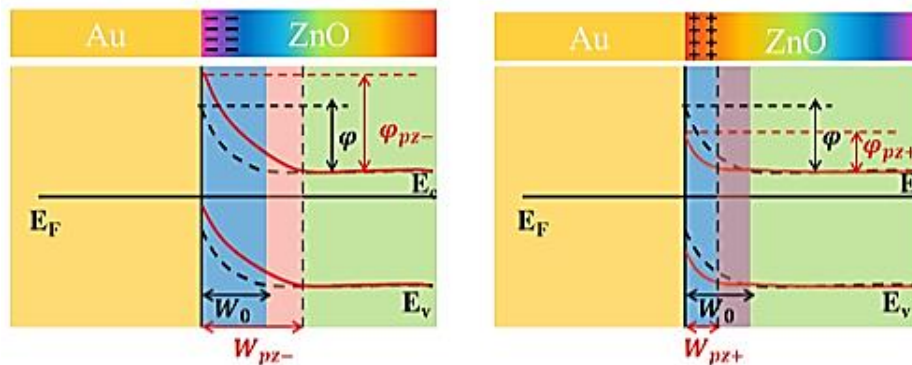


Figure 28 : Modification de la barrière Schottky dans le cas d'une contrainte en traction (a) et en compression (b) pour un NF de polarité Zn [1-49]

Du fait de toutes les contraintes précédentes, le choix de se passer d'un contact Schottky au niveau de l'électrode supérieure a été fait au laboratoire GREMAN en utilisant les NGs en mode capacitif, c'est-à-dire en déposant une couche de polymère diélectrique au dessus des NFs, ce qui les isole électriquement de l'électrode supérieure (cf. Figure 29) : il n'y a plus de passage possible des électrons libres des NFs vers l'électrode supérieure, donc plus de nécessité de contact Schottky au niveau de cette électrode.

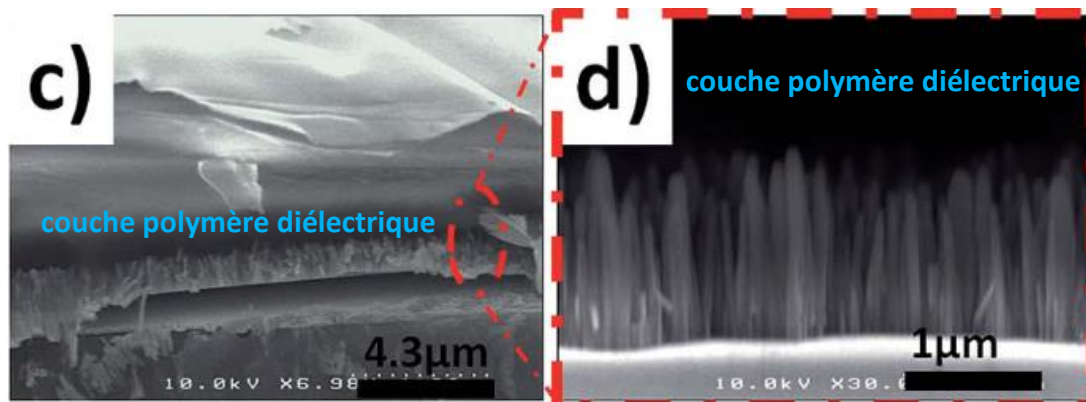


Figure 29 : Images de la couche polymère diélectrique déposée sur les NFs pour créer la couche capacitive du NG [1-5]

1.5. Quelle évolution de type de substrat et de design pour quel type d'application et quels résultats ?

Au début de la fabrication des NGs au laboratoire GREMAN, des substrats rigides, type Si, ont été utilisés permettant des étapes de post-traitement à relativement hautes températures et supportant des environnements chimiques particuliers. Néanmoins, seul le mode piézoélectrique direct de compression est possible dans ce cas. Pour pouvoir ajouter les modes de flexion et de torsion, il faut envisager des substrats souples ou flexibles. Des travaux publiés dans la littérature, montrent que le passage à des substrats souples type PDMS a permis d'améliorer le processus de récupération d'énergie [1-51] et d'envisager leur utilisation dans des textiles [1-52].

1.5.1. Fabrication des nanogénérateurs sur substrat rigide au GREMAN

Depuis 2012 et les travaux de Charles OPOKU et Abhishek Singh DAHIYA [1-5], la fabrication des NGs piézoélectriques à base de NFs de ZnO s'effectue en partie dans la salle blanche de la plateforme technologique CERTeM (Centre d'Études et de Recherches Technologiques en Microélectronique : <https://certem.univ-tours.fr/>) à Tours.

Les premiers NFs de ZnO furent effectués par synthèse hydrothermale à 100°C sur des substrats rigides en Si (100) avec une électrode inférieure/sous-couche de nucléation en Au (voir Figure 30) :

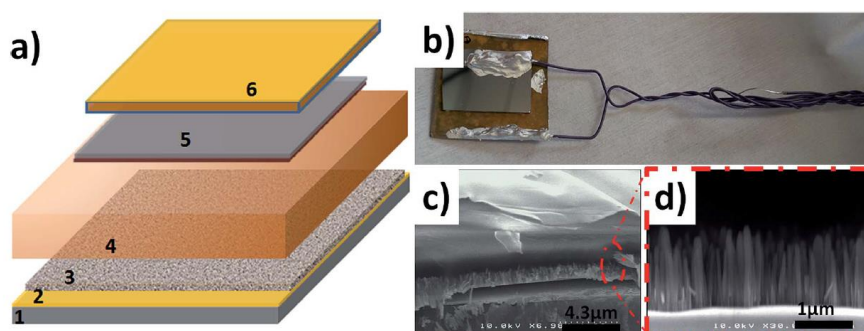


Figure 30 : a) Schéma du NG à base de NF de ZnO avec les différentes couches : 1-substrat Si (100), 2-dépôt d'au, 3-NF de ZnO, 4-polymère encapsulant PDMS, 5-électrode du haut et 6-lame de verre munie d'une couche d'Al ; b) Photographie d'un appareil NG complet ; c) et d) Images MEB en coupe des différentes couches [1-5]

Les caractéristiques géométriques moyennes du dispositif étaient les suivantes : densité surfacique de $74,5 \pm 6,5$ NFs/ μm^2 , diamètre des NFs de 115 ± 64 nm, longueur des NFs de 970 ± 340 nm et épaisseur de PDMS proche de 7 μm . Lors des tests, la contrainte mécanique en entrée était appliquée par un pot vibrant qui était piloté avec une tension crête à une fréquence de 10 Hz et avec impact. Un travail de calibration du banc de test a été lancé par la suite. Les caractéristiques électriques en sortie étaient bien meilleures si l'on effectuait le recuit thermique à 450°C : tension entre +109 et -80 mV et densité volumique de puissance multipliée par 4 et atteignant $16 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$ avec une charge résistive de 1 M Ω . Des mesures avaient été également faites au niveau SC et avaient permis d'en déduire une densité d'électrons libres proche de $3,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ après le recuit.

Lors de la thèse de Sarah BOUBENIA [1-53], les NGs sur substrat rigide de Si (dimensions 2 cm x 2 cm) contiennent du Parylène C comme nouvel encapsulant des NFs de ZnO (épaisseur 600 nm) avec toujours un effet capacitif entre les deux électrodes (celle du haut est toujours un dépôt d'Al/Ti). L'ensemble du système est ensuite protégé dans du PDMS. La caractérisation des performances de ces NGs a été réalisée sur le même banc d'essai que précédemment, mais amélioré (cf. Figure 31).

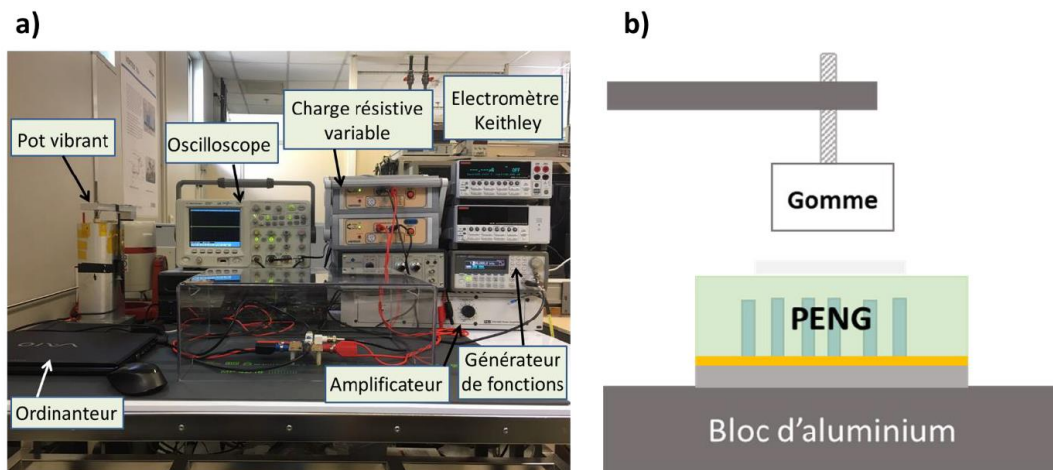


Figure 31 : a) Photo et b) schéma du banc d'essai utilisé pour mesurer les caractéristiques des NGs [1-53]

Les mesures ont été faites avec une force d'amplitude 6 N exercée toutes les 0,2 s (soit à une fréquence de 5 Hz). Les meilleures performances, tension de l'ordre de 3 V crête et densité surfacique de puissance de l'ordre de $173 \text{ nW}\cdot\text{cm}^{-2}$, ont été obtenues avec une densité de NF de $5 \cdot 10^7$ NFs/ cm^2 (soit $0,5$ NFs/ μm^2) et une charge résistive de 4 M Ω .

1.5.2. Fabrication des nanogénérateurs sur substrats souples au GREMAN

À partir de 2017, Abhishek Singh DAHIYA a mis au point de nouveaux types de NGs souples en utilisant comme substrat final le PDMS, polymère très souple et très flexible [1-45] (cf. Figure 32).

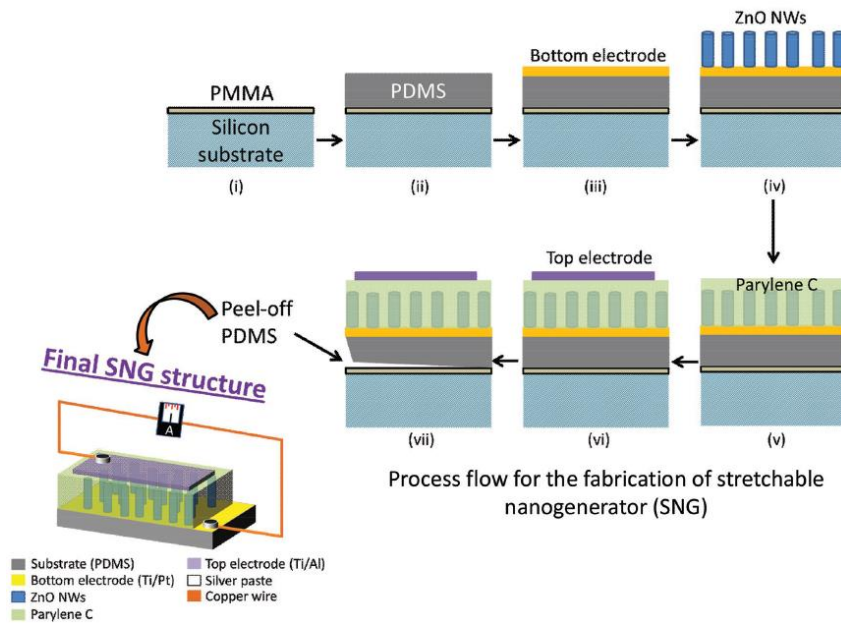


Figure 32 : Schémas du processus de fabrication pour le NG souple hybride organique/inorganique [1-45]

Dans ces NGs souples, la densité, le diamètre et la longueur des NFs ont comme valeurs moyennes respectives 100 NFs/ μm^2 , 50 nm et 500 nm. Sur le même banc d'essai que précédemment, les meilleurs paramètres électriques de sortie ont été une puissance de 580 nW à 7 Hz avec une compression de 50 kPa et une charge résistive de 10 M Ω (cf. Figure 33).

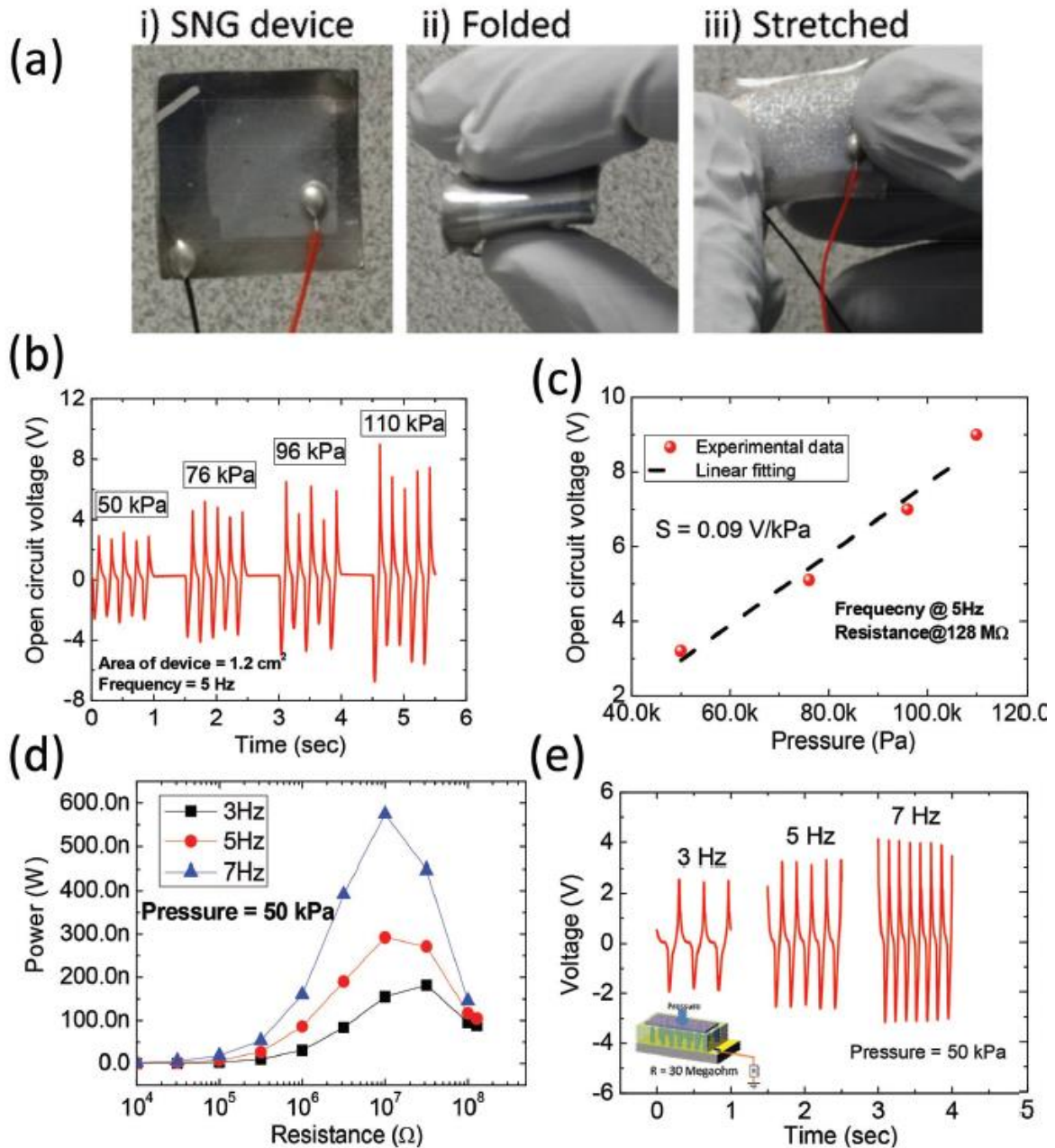


Figure 33 : Caractéristiques fonctionnelles des NGs fabriqués : a) photos d'un NG souple b) tension de sortie en circuit ouvert en fonction de la compression exercée c) tension de sortie maximale en circuit ouvert en fonction de la pression de compression exercée avec 128 M Ω et à 5 Hz d) puissance de sortie maximale en fonction de la résistance de charge à différentes fréquences e) tension de sortie maximale en circuit ouvert en fonction de la fréquence sous 50 kPa [1-45]

Lors de la thèse de Sarah BOUBENIA, des modifications et améliorations ont été apportées aux NGs souples et deux types de fabrication se distinguant par le choix de la sous-couche d'accroche des NFs de ZnO sont comparés dans le tableau sur la Figure 34.

	NFs de ZnO sur couche mince de ZnO	NFs de ZnO sur couche d'or
Substrat	PDMS	
Matrice polymère	Parylène C	
Amplitude de la force (N)	6	
Fréquence de la force (Hz)	5	
Tension crête (V)	3 (128 MΩ)	12 (128 MΩ)
Puissance crête (μW)	0,6 (10 MΩ)	2 (56 MΩ)

Figure 34 : Étude comparative entre les deux types de NGs souples [1-53]

La thèse de Camille JUSTEAU [1-4] et le travail mené avec Taoufik SLIMANI TLEMCANI ont permis de développer encore les connaissances et les essais des NGs sur substrats rigides ou souples (flexibles) et d'améliorer le procédé. Pour ces derniers, différentes sous-couches d'accroche (ou couches de croissance) des NFs de ZnO ont été testées dont deux nouvelles, l'AZO (ZnO dopé à l'Al) et l'ITO (oxyde d'indium-étain) [1-1] :

<i>NGs et couches d'ensemencement</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>V_{OC} (V)</i>	<i>I_{SC} (nA)</i>	<i>P_{pk} (nW)</i>	<i>R_{opt} (kΩ)</i>	
<i>Rigides</i>	Au (+Ti)	200 (+100)	< 0,004	< 15	-	-
	ZnO (+Ti/Au)	100 (+200/100)	0,272	214	17	562
	AZO	500	0,036	157	3	177
<i>Flexibles</i>	ZnO (+Ti/Au)	100 (+100/50)	4,7	80	225	≈ 128 000
	ITO	400	2,4	70	68	> 128 000

Figure 35 : Performances moyennes associées aux NGs rigides et flexibles fabriqués à partir de différentes électrodes/sous-couches de croissance [1-4]

Le tableau de la Figure 35 montre que les performances moyennes des NGs sur substrats flexibles sont meilleures en tension de circuit-ouvert et en puissance crête mais les deux types de NGs présentent des charges résistives optimales très différentes.

1.6. Quelles sont les sources d'énergie mécanique récupérables ?

Plusieurs types de systèmes naturels ou industriels transfèrent une partie de leur énergie dans l'environnement sous forme mécanique (vibrations, ondes de pression, forces de contact, ...) sans que celle-ci soit utilisée. Ces systèmes représentent donc de potentielles sources d'énergie mécanique récupérable pour des nanogénérateurs. De nombreux travaux ont étudié ces sources d'énergie disponibles dans le corps humain pour des mouvements localisés

comme la respiration ou les battements du cœur [1-54] et [1-55] ou globaux comme la marche et la course à pied [1-56] (cf. Figure 36).

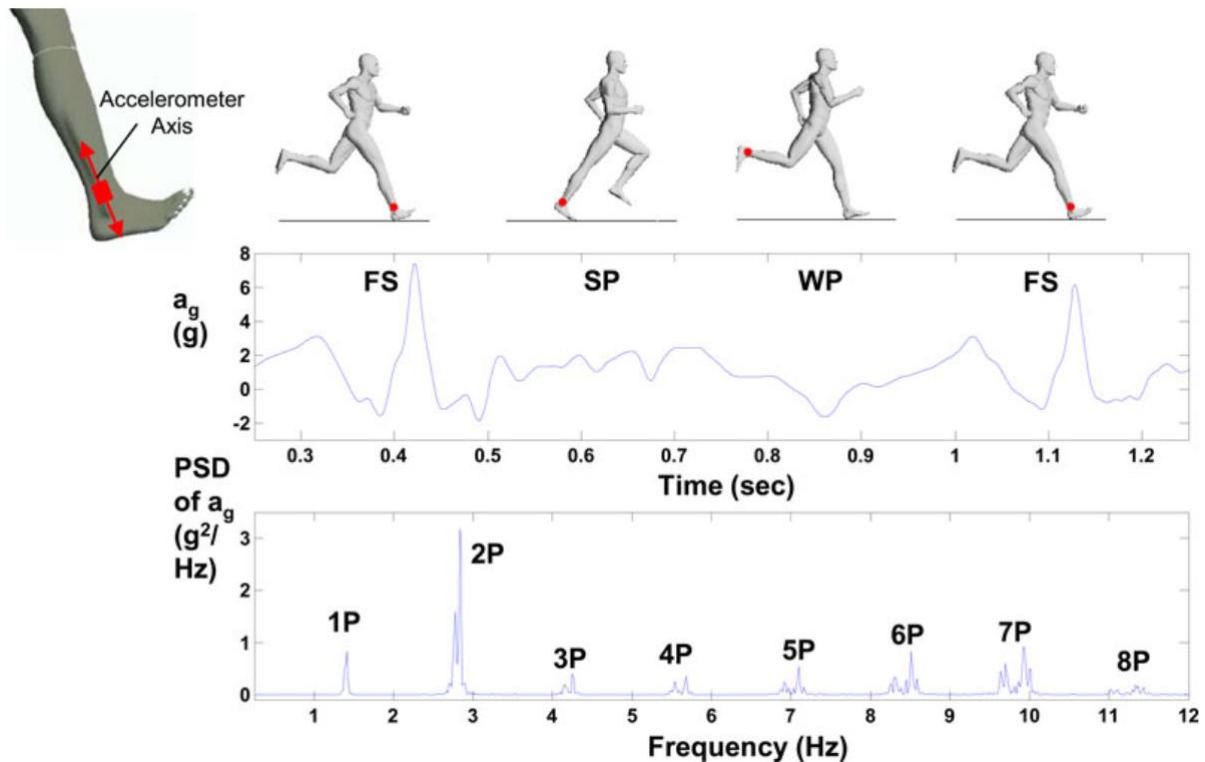


Figure 36 : Analyse temporelle et fréquentielle de l'accélération de la cheville d'un coureur [1-56]

D'autres études ont porté sur les sources d'énergie disponible au niveau des appareils du quotidien comme une machine à laver, ou industriels comme des machines tournantes générant des vibrations d'accélération comprises entre $0,1$ et 10 m.s^{-2} à des fréquences de l'ordre de la centaine de Hz [1-57].

Comme on peut le voir sur la Figure 37, l'adéquation entre la source d'énergie visée et la conception du récupérateur (fonctionnement en compression ou en flexion) va aboutir à l'un des trois régimes pour la conversion de puissance : quasi-statique, dynamique hors résonance ou dynamique à la résonance.

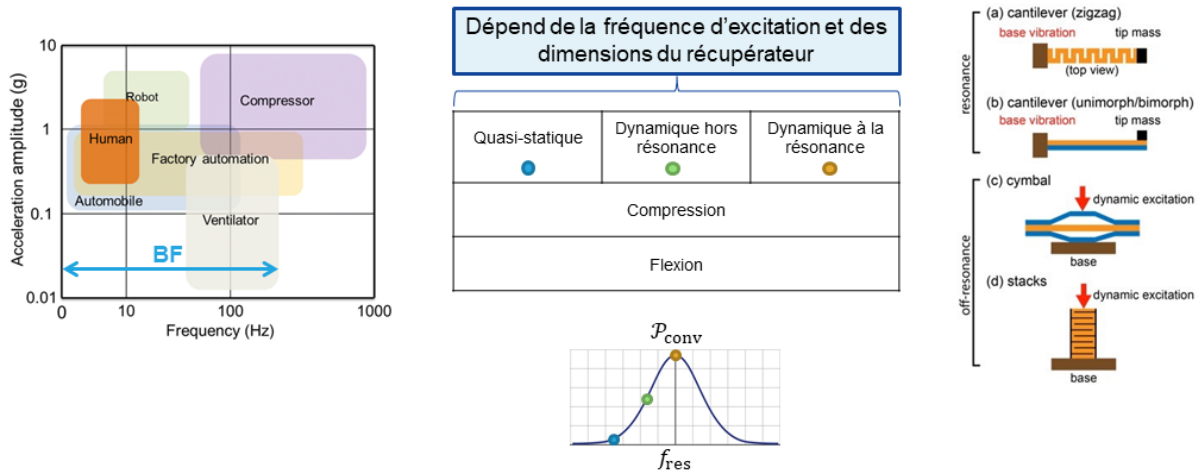


Figure 37 : Excitation mécanique ambiante [1-58] (à gauche) et design des récupérateurs d'énergie [www.americanpiezo.com] (à droite)

La plupart des travaux sur ces sources d'énergie ont pour but de récupérer une partie de leur énergie pour rendre un capteur ou un réseau de capteurs autonomes comme dans le secteur automobile [1-59], aéronautique [1-60] ou de la santé [1-61].

D'autres types de travaux ont été menés afin de pouvoir adapter des NGs et des circuits électriques d'extraction de l'énergie récupérée en fonction du type d'excitation mécanique provenant de la source d'énergie disponible [1-62].

1.7. Quels types de circuit d'extraction sont envisageables à la sortie d'un nanogénérateur ?

Le nanogénérateur n'est que la première brique d'une chaîne complète de récupération, conversion, adaptation, stockage, gestion et utilisation de l'énergie au sein par exemple d'un capteur autonome [1-63]. L'ensemble de cette architecture est représenté sur la Figure 38.

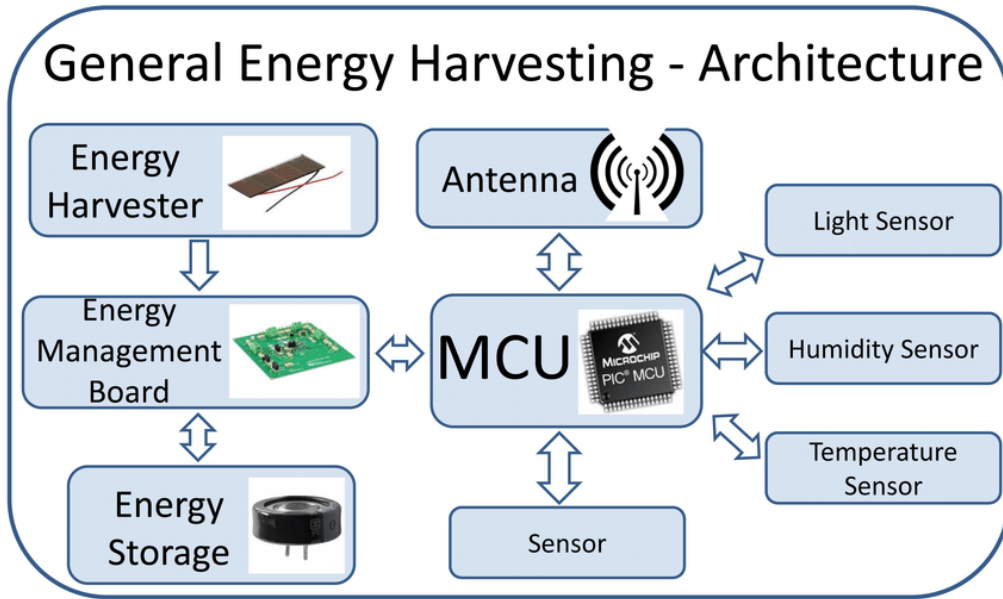


Figure 38 : Architecture globale d'un capteur autonome [1-63]

De nombreux travaux sont menés pour diminuer la consommation électrique des différentes briques de ce type de dispositif [1-64] et [1-65]. La Figure 39 représente la puissance électrique consommée (courbe rouge) pendant les différentes étapes de fonctionnement de ce dispositif ainsi que la puissance électrique récupérée en provenance de la source d'énergie mécanique ambiante (courbe verte) en supposant que cette dernière soit disponible de façon permanente. Le capteur est autonome si l'aire sous la courbe rouge est inférieure à l'aire sous la courbe verte.

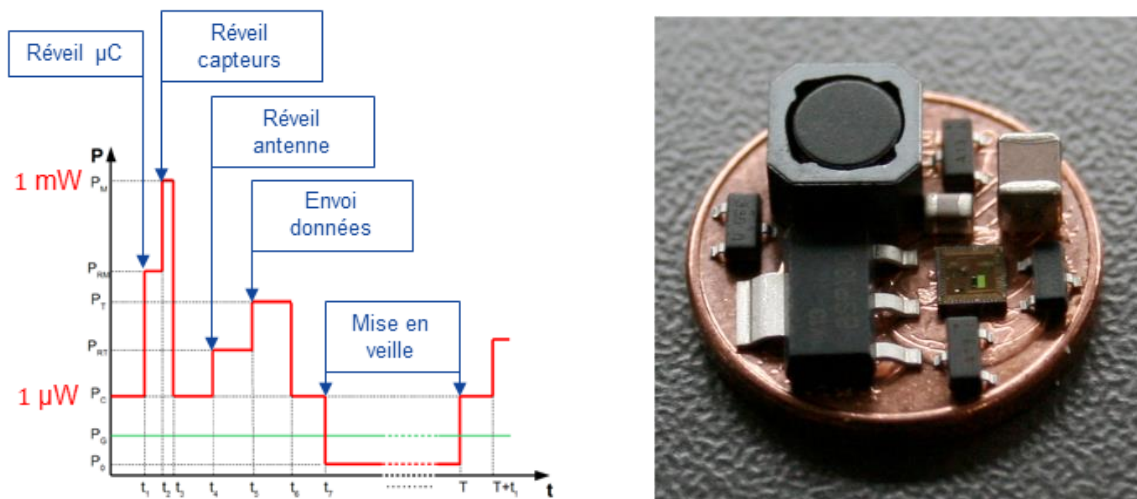


Figure 39 : Exemple de fonctionnement d'un capteur autonome [1-64] (à gauche) et circuit de récupération d'énergie complet [1-65] (à droite)

Une fois l'énergie mécanique récupérée et convertie en énergie électrique dans le NG, un des challenges importants consiste à extraire cette énergie à moindre coût (financier et énergétique) vers un circuit électrique externe. Ces circuits électriques externes peuvent être des convertisseurs AC-DC à base de ponts de diodes et de condensateurs [1-66] ou des circuits multiplieurs de tension permettant d'élever la tension obtenue en sortie des NGs [1-67] et [1-68]. Ce sont des circuits passifs dans lesquels seules les pertes dans les composants passifs peuvent diminuer l'énergie électrique utilisable dans la charge. Outre les pertes, il y a également un problème d'adaptation d'impédance entre le NG en tant que générateur réel de courant et le circuit électrique d'extraction qui lui est connecté.

D'autres circuits nécessitent une commutation synchronisée avec les signaux électriques du NG [1-69] et [1-70]. Il est donc nécessaire d'avoir des éléments actifs devant être alimentés, ce qui ajoute une perte énergétique supplémentaire par rapport aux circuits précédents. Cette perte doit être plus que compensée pour que ces circuits apportent un réel gain de puissance récupérée. Le choix du circuit électrique d'extraction de l'énergie est crucial et doit correspondre au cahier des charges de l'application visée (quel système autonome alimenter ?) et du NG utilisé (quels niveaux de tension et de puissance obtenus ?).

1.8. Quelles sont les performances atteintes par les nanogénérateurs à nanofils de ZnO intégrés perpendiculairement au substrat ?

Une étude de l'état de l'art des performances des NGs à NFs de ZnO intégrés perpendiculairement au substrat est nécessaire pour juger de l'état d'avancée technologique de ces dispositifs et juger de l'évolution chronologique des résultats.

Plusieurs études dans la littérature [1-71], [1-2], [1-72], [1-73], [1-74] et [1-75] ont permis de compléter le tableau de résultats expérimentaux suivant concernant les NGs à NFs de ZnO perpendiculaires au substrat et synthétisés par voie hydrothermale (cf. Tableau 3).

Pour pouvoir comparer plus facilement les performances de transduction des NGs, un coefficient piézoélectrique g_{33} effectif a été utilisé en divisant le champ électrique en circuit ouvert $E_{3,c0}$ par la contrainte appliquée T_3 .

Toutefois, il est important de remarquer que les dispositifs dont les résultats sont présentés dans ce tableau peuvent avoir des designs très différents, comme un NG comprenant deux réseaux de NFs séparés par une couche polymère [1-76] (cf. Figure 40 (a)), ou encore un autre NG dans lequel les NFs sont synthétisés le long d'une fibre de carbone [1-77] (cf. Figure 40 (b)).

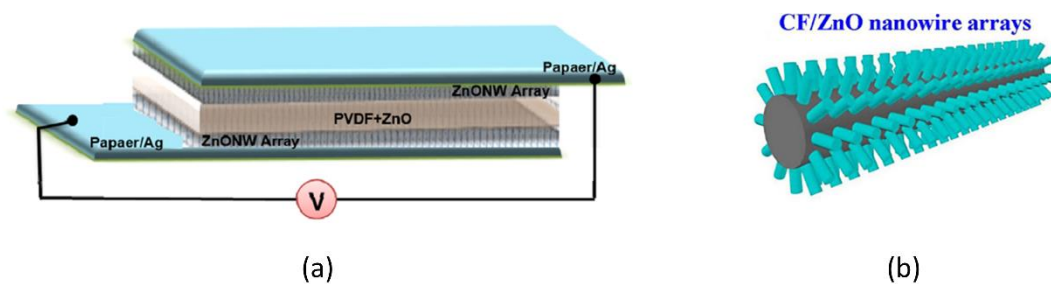


Figure 40 : Nanogénérateur piézoélectrique à base (a) de deux réseaux de NFs en vis-à-vis [1-76] (b) de NFs de ZnO entourant une fibre de carbone [1-77]

Ref.	Puissance	I_{cc} (nA)	ΔV_{co} (mV)	Longueur h_{NF} NFs (μm)	$E_{3,co} = \Delta V_{co}/h_{NF}$ (V/m)	Force \mathcal{F}_3 (N)	Surface active \mathcal{A} (m^2)	Contrainte $T_3 = \mathcal{F}_3/\mathcal{A}$ (Pa)	$g_{33}^{eff} = E_{3,co}/T_3$ (Vm/N)
[1-73]		12000	37000	10	3,7E6	100 (2 Hz)	1E-4	1E6	3,7
[1-78]	0,4 mW/cm ³	10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (flexion)	10 (flexion) 100 (vibration)	1	1E4 (flexion 1 Hz) 1E5 (vibration 100 Hz)		2E-4		
[1-79]		600	8000	6	1,3E6	Force de flexion créant une déformation de 0,12%	1,5E-4		
[1-26]	1,3 mW/mm ²	14,4E6 (100 Ω)	4800	1	4,8E6	Écriture à la main	8E-4	$\approx 1E5$	
[1-27]		333E3		0,8		Force de flexion créant une déformation de -0,55%			
[1-80]	288 nW/cm ³ (1 M Ω)	13,5 nA/cm ²	54			Flexion de 4 mm (20 Hz)			
[1-81]	4,5 μW 5,63 mW/cm ² 11,25 mW/cm ³ (50 k Ω)	100E3	1150			Flexion (75 Hz)			
[1-82]	4,68 nW/cm ²	27,5 nA/cm ²	170	2,5x2	3,4E4	49 (1 Hz)	3E-4	1,6E5	0,21
[1-83]		2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	500			Flexion (0,2 Hz)			
[1-84]		1,45E3	6800			Flexion	16E-4		
[1-85]		150		>0,1		9,8 (0,2 Hz)			
[1-86]	0,92 $\mu\text{W}/\text{cm}^3$ (9 M Ω)	12	160	2,4	6,6E5	Flexion (13 Hz)			
[1-87]	0,7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	600	9100	0,5	1,8E7	13 (5 Hz)	1,2E-4	1,1E5	164
[1-21]	17 nW (562 k Ω)	214	270	0,57	4,7E5	3 (5 Hz)	1E-4	3E4	15,7
[1-25]			4480	2.4	1,9E6	4,9 (5 Hz)	1E-3	4,9E3	388
[1-3]	64 nW (100 M Ω)	28 (RMS)	6800	0,7	9,7E6	3 (5 Hz)	1E-4	3E4	323
[1-24]	9,5 μW (4 M Ω)		< 6000	1,1	< 5,5E6	6 (9 Hz)	1E-4	6E4	< 92

Tableau 3 : Chronologie des performances des NGs piézoélectriques à base de NFs de ZnO

Ceci montre qu'il est très compliqué de comparer des performances d'un NG à un autre car les conditions d'expérience et le type de mesure peuvent être très disparates. En effet, on peut remarquer que certains travaux utilisent un niveau de force de l'ordre du N [1-1], d'autres de plusieurs dizaines de N [1-82], des résistances de charge de l'ordre de quelques dizaines de $k\Omega$ [1-81], d'autres d'une centaine de $M\Omega$ [1-2] mais aussi que les excitations mécaniques utilisées peuvent être très différentes comme de la flexion à une fréquence de 75 Hz [1-81] ou de la compression à 5 Hz [1-75].

D'autre part, depuis une dizaine d'années, malgré de nombreux travaux de recherche, la progression réelle des performances de NGs est discutable si l'on se base sur le tableau chronologique précédent (cf. Tableau 3).

De plus, comme évoqué dans la Section 1.3, les critères objectifs de comparaison que sont les figures de mérite (FoM), sont multiples car dépendant du système d'étude choisi (le matériau piézoélectrique seul ou le dispositif complet), de son mode piézoélectrique d'excitation, et de sa fréquence d'excitation (hors résonance ou à la résonance). Des travaux ont été menés sur ces derniers points sur des générateurs piézoélectriques sous forme de poutres excitées par vibration et utilisant le mode 31 pour différencier la FoM du matériau (hors résonance ou à la résonance) [1-88] et celle du dispositif [1-89]. La première FoM permet de choisir, a priori, le meilleur matériau pour l'application visée et la seconde de comparer, a posteriori, les performances des générateurs piézoélectriques entre eux.

Conclusion du Chapitre 1

Les nanogénérateurs à base de nanofils de ZnO sont des systèmes complexes assurant la transduction mécanique - électrique. Leur géométrie nanostructurée et multicouche ainsi que leurs propriétés multiphysiques impliquent l'existence de nombreux paramètres jouant un rôle important dans cette transduction. De plus, ces nanogénérateurs sont interfacés en entrée (via leur port mécanique associé aux paramètres d'entrée mécaniques) avec une source d'énergie mécanique et en sortie (via leur port électrique associé aux paramètres d'entrée électriques) avec un circuit électrique d'extraction de l'énergie électrique récupérée permettant une utilisation directe ou un stockage. Il est donc important de pouvoir contrôler tous ces paramètres (d'entrée, de transduction et de sortie) pour faire des choix de conception qui respectent au mieux un cahier des charges donné. L'objectif du travail de thèse présenté dans la suite est d'apporter des éléments de réflexion et de réponse aux problématiques soulevées précédemment tout en précisant, quand cela sera nécessaire, les domaines de validité des résultats obtenus. L'étude de la tension piézo-générée dans le cadre d'un piézocomposite 1-3 tend à alimenter la discussion au sujet des écarts entre les valeurs simulées et expérimentales (Chapitre 2). L'étude des paramètres influant sur l'énergie électrique convertie et extraite vient apporter des éléments importants pour les prises de décision lors de la conception des nanogénérateurs (Chapitre 3). Un protocole de caractérisation des nanogénérateurs permettant de comparer leurs performances afin de tendre vers une standardisation des mesures permet de vérifier expérimentalement les tendances obtenues théoriquement (Chapitre 4).

L'ensemble de ces éléments peut être résumé dans le Tableau 4 suivant :

Objectifs	Lien avec travaux équipe	Originalité
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Valider le modèle de couplage PZ-SC ✓ Vérifier l'apport de la structure piézocomposite 1-3 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Continuité dans la construction du modèle couplé ✓ Essais expérimentaux sur des NGs fabriqués au GREMAN 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Prise en compte plus rigoureuse des effets SC notamment en temporel

<ul style="list-style-type: none"> ✓ Apporter des pistes d'explication des différences entre expérience et théorie (pièges de surface, ...) ✓ Déterminer les paramètres influents pour la récupération d'énergie 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réflexion pour tendre vers une standardisation des mesures 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Niveaux d'énergie des pièges de surface modifiables ✓ Nouvelles pistes d'optimisation
--	--	--

Tableau 4 : Positionnement du travail de thèse

Références du Chapitre 1

- [1-1] C. Justeau, T. Slimani Tlemcani, G. Poulin-Vittrant, K. Nadaud, et 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*, vol. 12, n° 16, Art. n° 16, janv. 2019, <https://doi.org/10.3390/ma12162511>
- [1-2] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 6, Art. n° 6, juin 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11061433>
- [1-3] M. Todeschini, A. Bastos da Silva Fanta, F. Jensen, J. B. Wagner, et A. Han, « Influence of Ti and Cr Adhesion Layers on Ultrathin Au Films », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 42, p. 37374-37385, oct. 2017, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10136>
- [1-4] C. Justeau, « [Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques](#) », Thèse, Université de Tours, 2020
- [1-5] C. Opoku, A. S. Dahiya, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, et N. Camara, « Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 86, p. 69925-69931, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA11450K>
- [1-6] S. Boubenia, A. S. Dahiya, G. Poulin-Vittrant, F. Morini, K. Nadaud, et D. Alquier, « A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, nov. 2017, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15447-w>
- [1-7] Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 4, p. 041301, août 2005, <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [1-8] C. Klingshirn, « ZnO: Material, Physics and Applications », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 6, p. 782-803, 2007, <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>
- [1-9] T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin, et V. Consonni, « Polarity-Dependent Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition », *Langmuir*, vol. 33, n° 25, p. 6269-6279, juin 2017, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00935>
- [1-10] V. Consonni et A. M. Lord, « Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices », *Nano Energy*, vol. 83, p. 105789, mai 2021, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>
- [1-11] J. C. Phillips, « Ionicity of the Chemical Bond in Crystals », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 42, n° 3, p. 317-356, juill. 1970, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.42.317>

- [1-12] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, et A. Baldereschi, « *Ab initio* study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 15, p. 10715-10721, oct. 1994, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10715>
- [1-13] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, « Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 16, p. R10024-R10027, oct. 1997, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R10024>
- [1-14] D. Royer et E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids I: Free and Guided Propagation*, Springer Science & Business Media, 1999.
- [1-15] J.-M. Wagner et F. Bechstedt, « Properties of strained wurtzite GaN and AlN: *Ab initio* studies », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 11, p. 115202, sept. 2002, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115202>
- [1-16] W. P. Mason, *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*. New York, Van Nostrand, 1950.
- [1-17] « Publication and Proposed Revision of ANSI/IEEE Standard 176-1987 “ANSI/IEEE Standard on Piezoelectricity” », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 43, p. 717, Sept. 1996, <https://doi.org/10.1109/TUFFC.1996.535477>
- [1-18] T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*, Oxford science publications, Oxford University Press, 1996.
- [1-19] T. B. Bateman, « Elastic Moduli of Single-Crystal Zinc Oxide », *Journal of Applied Physics*, vol. 33, n° 11, p. 3309-3312, nov. 1962, <https://doi.org/10.1063/1.1931160>
- [1-20] H. Jaffe et D. A. Berlincourt, « Piezoelectric transducer materials », *Proc. IEEE*, vol. 53, n° 10, p. 1372-1386, 1965, <https://doi.org/10.1109/PROC.1965.4253>
- [1-21] K. Uchino, « Piezoelectric Energy Harvesting Systems—Essentials to Successful Developments », *Energy Technology*, vol. 6, n° 5, p. 829-848, 2018, <https://doi.org/10.1002/ente.201700785>
- [1-22] C. R. Bowen, H. A. Kim, P. M. Weaver, et S. Dunn, « Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications », *Energy Env. Sci*, vol. 7, no 1, p. 25-44, 2014, <https://doi.org/10.1039/C3EE42454E>
- [1-23] C. Klingshirn, « ZnO: From basics towards applications », *physica status solidi (b)*, vol. 244, n° 9, p. 3027-3073, 2007, <https://doi.org/10.1002/pssb.200743072>
- [1-24] A. J. Lopez Garcia, M. Mouis, V. Consonni, et G. Ardila, « Dimensional Roadmap for Maximizing the Piezoelectrical Response of ZnO Nanowire-Based Transducers: Impact of Growth Method », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 4, Art. n° 4, avr. 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11040941>

- [1-25] M. Bah *et al.*, « Assessing the electrical activity of individual ZnO nanowires thermally annealed in air », *Nanoscale Adv.*, vol. 4, n° 4, p. 1125-1135, 2022, <https://doi.org/10.1039/D1NA00860A>
- [1-26] R. Tao, M. Mouis, et G. Ardila, « Unveiling the Influence of Surface Fermi Level Pinning on the Piezoelectric Response of Semiconducting Nanowires », *Advanced Electronic Materials*, vol. 4, n° 1, p. 1700299, 2018, <https://doi.org/10.1002/aelm.201700299>
- [1-27] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Graduate Texts in Physics, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13592-7>
- [1-28] A. Soudi, C.-H. Hsu, et Y. Gu, « Diameter-Dependent Surface Photovoltage and Surface State Density in Single Semiconductor Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 10, p. 5111-5116, oct. 2012, <https://doi.org/10.1021/nl301863e>
- [1-29] Y. W. Heo *et al.*, « ZnO nanowire growth and devices », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, n° 1, p. 1-47, déc. 2004, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.09.001>
- [1-30] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang, et S. X. Mao, « Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 4, p. 587-590, avr. 2004, <https://doi.org/10.1021/nl035198a>
- [1-31] Z. Fan et J. G. Lu, « Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties », *J. Nanosci. Nanotech.*, vol. 5, n° 10, p. 1561-1573, oct. 2005, <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.182>
- [1-32] H. J. Fan *et al.*, « Template-Assisted Large-Scale Ordered Arrays of ZnO Pillars for Optical and Piezoelectric Applications », *Small*, vol. 2, n° 4, p. 561-568, 2006, <https://doi.org/10.1002/sml.200500331>
- [1-33] R. Zhu, D. Wang, S. Xiang, Z. Zhou, et X. Ye, « Piezoelectric characterization of a single zinc oxide nanowire using a nanoelectromechanical oscillator », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 28, p. 285712, juill. 2008, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/28/285712>
- [1-34] T. Jalabert, M. Pusty, M. Mouis, et G. Ardila, « Investigation of the diameter-dependent piezoelectric response of semiconducting ZnO nanowires by Piezoresponse Force Microscopy and FEM simulations », *Nanotechnology*, vol. 34, n° 11, p. 115402, janv. 2023, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acac35>
- [1-35] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, et M. Minary-Jolandan, « A Review of Mechanical and Electromechanical Properties of Piezoelectric Nanowires », *Advanced Materials*, vol. 24, n° 34, p. 4656-4675, 2012, <https://doi.org/10.1002/adma.201104810>
- [1-36] R. Hinchet *et al.*, « Scaling rules of piezoelectric nanowires in view of sensor and energy harvester integration », in *2012 International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, USA: IEEE, déc. 2012, p. 6.2.1-6.2.4, <https://doi.org/10.1109/IEDM.2012.6478988>

- [1-37] Y. Yang, W. Guo, X. Wang, Z. Wang, J. Qi, et Y. Zhang, « Size Dependence of Dielectric Constant in a Single Pencil-Like ZnO Nanowire », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 4, p. 1919-1922, avr. 2012, <https://doi.org/10.1021/nl204353t>
- [1-38] R. E. Newnham, D. P. Skinner, et L. E. Cross, « Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites », *Materials Research Bulletin*, vol. 13, n° 5, p. 525-536, mai 1978, [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7)
- [1-39] H. J. Lee, S. Zhang, Y. Bar-Cohen, et S. Sherrit, « High Temperature, High Power Piezoelectric Composite Transducers », *Sensors*, vol. 14, n° 8, Art. n° 8, août 2014, <https://doi.org/10.3390/s140814526>
- [1-40] W. A. Smith et B. A. Auld, « Modeling 1-3 composite piezoelectrics: thickness-mode oscillations », *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, vol. 38, n° 1, p. 40-47, janv. 1991, <https://doi.org/10.1109/58.67833>
- [1-41] G. A. Lesieutre et C. L. Davis, « Can a coupling coefficient of a piezoelectric device be higher than those of its active material? », *Proc. SPIE, Smart Structures and Materials 1997: Smart Structures and Integrated Systems*, juin 1997. <https://doi.org/10.1117/12.275653>
- [1-42] D. Gibus, « [Conception de dispositifs piézoélectriques fortement couplés pour la récupération d'énergie vibratoire large bande](#) », Thèse, Université Savoie Mont Blanc, 2020.
- [1-43] D. B. Deutz, J.-A. Pascoe, B. Schelen, S. van der Zwaag, D. M. de Leeuw, et P. Groen, « Analysis and experimental validation of the figure of merit for piezoelectric energy harvesters », *Mater. Horiz.*, vol. 5, n° 3, p. 444-453, 2018, <https://doi.org/10.1039/C8MH00097B>
- [1-44] J. I. Roscow, H. Pearce, H. Khanbareh, S. Kar-Narayan, et C. R. Bowen, « Modified energy harvesting figures of merit for stress- and strain-driven piezoelectric systems », *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 228, n° 7, p. 1537-1554, août 2019, <https://doi.org/10.1140/epjst/e2019-800143-7>
- [1-45] A. S. Dahiya, F. Morini, S. Boubenia, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Organic/Inorganic Hybrid Stretchable Piezoelectric Nanogenerators for Self-Powered Wearable Electronics », *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, n° 2, p. 1700249, 2018, <https://doi.org/10.1002/admt.201700249>
- [1-46] X. Wang, J. Song, J. Liu, et Z. L. Wang, « Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves », *Science*, vol. 316, n° 5821, p. 102-105, avr. 2007, <https://doi.org/10.1126/science.1139366>
- [1-47] Y. Qin, X. Wang, et Z. L. Wang, « Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging », *Nature*, vol. 451, n° 7180, Art. n° 7180, févr. 2008, <https://doi.org/10.1038/nature06601>
- [1-48] L. Brillson, « The structure and properties of metal-semiconductor interfaces », *Surface Science Reports*, vol. 2, n° 2, p. 123-326, nov. 1982, [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(82\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0167-5729(82)90001-2)

- [1-49] S. Lu *et al.*, « Piezotronic Interface Engineering on ZnO/Au-Based Schottky Junction for Enhanced Photoresponse of a Flexible Self-Powered UV Detector », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 16, p. 14116-14122, août 2014, <https://doi.org/10.1021/am503442c>
- [1-50] C. Pan, J. Zhai, et Z. L. Wang, « Piezotronics and Piezo-phototronics of Third Generation Semiconductor Nanowires », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 15, p. 9303-9359, août 2019, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00599>
- [1-51] M.-Y. Choi *et al.*, « Mechanically Powered Transparent Flexible Charge-Generating Nanodevices with Piezoelectric ZnO Nanorods », *Advanced Materials*, vol. 21, n° 21, p. 2185-2189, 2009, <https://doi.org/10.1002/adma.200803605>
- [1-52] H. Kim *et al.*, « Enhancement of piezoelectricity via electrostatic effects on a textile platform », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 10, p. 8932, 2012, <https://doi.org/10.1039/c2ee22744d>
- [1-53] S. Boubenia, « [Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo-semiconducteurs : modélisation, fabrication et caractérisation](#) », Thèse, Université de Tours, 2019
- [1-54] T. Starner et J. Paradiso, « Human Generated Power for Mobile Electronics », *Low Power Electron. Des.*, vol. 1990, nov. 2003, <https://doi.org/10.1201/9781420039559.ch45>
- [1-55] C. Dagdeviren *et al.*, « Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, n° 5, p. 1927-1932, févr. 2014, <https://doi.org/10.1073/pnas.1317233111>
- [1-56] N. G. Elvin et A. A. Elvin, « Vibrational Energy Harvesting From Human Gait », *IEEE/ASME Trans. Mechatron.*, vol. 18, n° 2, p. 637-644, avr. 2013, <https://doi.org/10.1109/TMECH.2011.2181954>
- [1-57] S. Roundy, P. K. Wright, et J. M. Rabaey, *Energy Scavenging for Wireless Sensor Networks: with Special Focus on Vibrations*. Boston, MA: Springer US, 2004, <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0485-6>
- [1-58] L. Zhang, R. Takei, J. Lu, N. Makimoto, T. Itoh, et T. Kobayashi, « Development of energy harvesting MEMS vibration device sensor with wideband response function in low-frequency domain », *Microsyst. Technol.*, vol. 28, no 6, p. 1389-1397, juin 2022, <https://doi.org/10.1007/s00542-019-04404-4>
- [1-59] J. Lee et B. Choi, « Development of a piezoelectric energy harvesting system for implementing wireless sensors on the tires », *Energy Conversion and Management*, vol. 78, p. 32-38, févr. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.054>
- [1-60] M. Q. Le *et al.*, « Review on energy harvesting for structural health monitoring in aeronautical applications », *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 79, p. 147-157, nov. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.10.001>

- [1-61] H. Zhou *et al.*, « Stretchable piezoelectric energy harvesters and self-powered sensors for wearable and implantable devices », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 168, p. 112569, nov. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112569>
- [1-62] K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, et D. Alquier, « Effect of the excitation waveform on the average power and peak power delivered by a piezoelectric generator », *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 133, p. 106278, nov. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2019.106278>
- [1-63] F. Fraternali, B. Balaji, et R. Gupta, « Scaling configuration of energy harvesting sensors with reinforcement learning », in *Proceedings of the 6th International Workshop on Energy Harvesting & Energy-Neutral Sensing Systems*, Shenzhen China: ACM, nov. 2018, p. 7-13. <https://doi.org/10.1145/3279755.3279760>
- [1-64] M. Marzencki, « [Conception de microgénérateurs intégrés pour systèmes sur puce autonomes](#) », Thèse, Université de Grenoble, 2007
- [1-65] P. Gasnier, « [Circuit de récupération d'énergie mécanique pour l'alimentation de capteurs communicants sans fil](#) », Thèse, Université de Grenoble, 2014
- [1-66] K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, et D. Alquier, « Influence of topology and diode characteristics of AC-DC converters for low power piezoelectric energy harvesting », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 330, p. 112901, oct. 2021, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112901>
- [1-67] M. Marzencki, Y. Ammar, et S. Basrour, « Integrated power harvesting system including a MEMS generator and a power management circuit », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 145-146, p. 363-370, juill. 2008, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.10.073>
- [1-68] E. Lefeuvre, S. Risquez, J. Wei, M. Woytasik, et F. Parrain, « Self-Biased Inductor-less Interface Circuit for Electret-Free Electrostatic Energy Harvesters », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 557, p. 012052, nov. 2014, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/557/1/012052>
- [1-69] G. Poulin, F. Costa, E. Sarraute, et E. Minazara, « Non linear method for the amplification of electrical power delivered by a piezoelectric generator », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 33, n° 2, p. 121-132, févr. 2006, <https://doi.org/10.1051/epjap:2006017>
- [1-70] A. Brenes, E. Lefeuvre, S. Seok, et C.-S. Yoo, « Tunable unipolar synchronized electric charge extraction strategy for piezoelectric energy harvesting », *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 30, n° 11, p. 1629-1638, juill. 2019, <https://doi.org/10.1177/1045389X19844329>
- [1-71] J. Briscoe et S. Dunn, « Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters », *Nano Energy*, vol. 14, p. 15-29, mai 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.059>

- [1-72] A. T. Le, M. Ahmadipour, et S.-Y. Pung, « A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 844, p. 156172, déc. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156172>
- [1-73] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, et Z. L. Wang, « Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 6, p. 3086-3090, juin 2012, <https://doi.org/10.1021/nl300972f>
- [1-74] L. Serairi et Y. Leprince-Wang, « ZnO Nanowire-Based Piezoelectric Nanogenerator Device Performance Tests », *Crystals*, vol. 12, n° 8, Art. n° 8, août 2022, <https://doi.org/10.3390/cryst12081023>
- [1-75] R. S. Kammel et R. S. Sabry, « Effects of the aspect ratio of ZnO nanorods on the performance of piezoelectric nanogenerators », *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 4, n° 3, p. 420-424, sept. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.08.002>
- [1-76] E. S. Nour, M. O. Sandberg, M. Willander, et O. Nur, « Handwriting enabled harvested piezoelectric power using ZnO nanowires/polymer composite on paper substrate », *Nano Energy*, vol. 9, p. 221-228, oct. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.07.014>
- [1-77] C. Liu *et al.*, « Piezoelectric nanogenerator based on a flexible carbon-fiber/ZnO–ZnSe bilayer structure wire », *Applied Surface Science*, vol. 322, p. 95-100, déc. 2014, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.081>
- [1-78] J. Briscoe, M. Stewart, M. Vopson, M. Cain, P. M. Weaver, et S. Dunn, « Nanostructured p-n Junctions for Kinetic-to-Electrical Energy Conversion », *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n° 10, p. 1261-1268, 2012, <https://doi.org/10.1002/aenm.201200205>
- [1-79] L. Lin *et al.*, « Transparent flexible nanogenerator as self-powered sensor for transportation monitoring », *Nano Energy*, vol. 2, n° 1, p. 75-81, janv. 2013, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.019>
- [1-80] C. Opoku *et al.*, « Fabrication of ZnO Nanowire Based Piezoelectric Generators and Related Structures », *Physics Procedia*, vol. 70, p. 858-862, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.176>
- [1-81] S. Stassi, V. Cauda, C. Ottone, A. Chiodoni, C. F. Pirri, et G. Canavese, « Flexible piezoelectric energy nanogenerator based on ZnO nanotubes hosted in a polycarbonate membrane », *Nano Energy*, vol. 13, p. 474-481, avr. 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.024>
- [1-82] D.-M. Shin *et al.*, « Freestanding ZnO nanorod/graphene/ZnO nanorod epitaxial double heterostructure for improved piezoelectric nanogenerators », *Nano Energy*, vol. 12, p. 268-277, mars 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.040>
- [1-83] X. Li, Y. Chen, A. Kumar, A. Mahmoud, J. A. Nychka, et H.-J. Chung, « Sponge-Templated Macroporous Graphene Network for Piezoelectric ZnO Nanogenerator », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 37, p. 20753-20760, sept. 2015, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05702>

- [1-84] G. M. H. U. Banna et I.-K. Park, « Flexible ZnO nanorod-based piezoelectric nanogenerators on carbon papers », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 44, p. 445402, oct. 2017, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa865d>
- [1-85] D. Yang *et al.*, « Patterned growth of ZnO nanowires on flexible substrates for enhanced performance of flexible piezoelectric nanogenerators », *Applied Physics Letters*, vol. 110, n° 6, p. 063901, févr. 2017, <https://doi.org/10.1063/1.4975477>
- [1-86] W. Deng *et al.*, « An enhanced low-frequency vibration ZnO nanorod-based tuning fork piezoelectric nanogenerator », *Nanoscale*, vol. 10, n° 2, p. 843-847, janv. 2018, <https://doi.org/10.1039/C7NR07325A>
- [1-87] A. S. Dahiya *et al.*, « Zinc oxide nanowire-parylene nanocomposite based stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1052, p. 012028, juill. 2018, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1052/1/012028>
- [1-88] S. Priya, « Realization of high-energy density polycrystalline piezoelectric ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 3, p. 032903, janv. 2006, <https://doi.org/10.1063/1.2166201>
- [1-89] M. Defosseux, M. Allain, E. Defay, et S. Basrour, « Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 188, p. 489-494, déc. 2012, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.07.002>

CHAPITRE 2 :
Étude numérique d'un piézocomposite
1-3 à base de nanofils de ZnO

Table des matières du Chapitre 2

<i>CHAPITRE 2 : Étude numérique d'un piézocomposite 1-3 à base de nanofils de ZnO</i>	86
<i>Introduction du Chapitre 2</i>	88
<i>2.1. Modèle couplé piézoélectrique-semiconducteur</i>	89
2.1.1. Structure du modèle	89
2.1.2. Comparaison avec le calcul analytique	90
<i>2.2. Passage du nanogénérateur à une cellule unitaire</i>	96
<i>2.3. Effet du niveau de dopage avec un nanofil seul</i>	99
<i>2.4. Effet des pièges de surface avec un nanofil seul</i>	102
<i>2.5. Effet de l'encapsulation d'un nanofil seul dans un polymère</i>	105
2.5.1. Effet de l'épaisseur du polymère au-dessus du nanofil	106
2.5.2. Effet de la largeur de polymère autour du nanofil	110
2.5.3. Effet d'une matrice polymère autour et sur un nanofil	114
<i>2.6. Effet de la densité des nanofils sur la tension aux bornes du nanogénérateur</i>	116
<i>Conclusion du Chapitre 2</i>	128
<i>Références du Chapitre 2</i>	130

Introduction du Chapitre 2

L'objectif de ce chapitre est de présenter le modèle couplé piézoélectrique et semiconducteur utilisé dans des simulations par F.E.M. en posant les bases théoriques de ce modèle et en le validant par comparaison avec un cas d'étude simple pour lequel une solution analytique est calculable. Dans la suite du chapitre, ce modèle sera utilisé pour obtenir la tension piézo-générée par différentes cellules unitaires de plus en plus complexes. La dernière simulation aboutit à une structure simulée proche de celle des nanogénérateurs fabriqués au GREMAN comportant un piézo-composite 1-3 à base de nanofils de ZnO, surmonté d'une couche de polymère pour avoir un fonctionnement en mode capacitif.

En plus de l'influence des paramètres géométriques de chaque cellule unitaire utilisée, ce chapitre sera également l'occasion de montrer l'influence majeure de certains paramètres physiques sur la tension, comme le taux de dopage n des NFs et leur densité de pièges de surface. L'effet bénéfique de ces pièges de surface sur la tension obtenue permet de rapprocher les ordres de grandeur des tensions calculées par simulation de celles mesurées expérimentalement.

Les études présentées dans ce chapitre permettent de prédire la tension générée aux bornes du NG en fonction des paramètres géométriques ou physiques afin de pouvoir adapter ensuite le circuit électrique de récupération d'énergie placé en aval du NG [\[2-1\]](#). Cette connaissance, a priori, de la tension obtenue peut permettre également de dimensionner un capteur de force auto-alimenté [\[2-2\]](#).

2.1. Modèle couplé piézoélectrique-semiconducteur

Les simulations numériques par F.E.M. ont été menées à l'aide du logiciel *COMSOL Multiphysics*[®] et c'est donc dans ce logiciel que le modèle couplé piézoélectrique-semiconducteur (PZ-SC) a été implémenté. Ce travail de modélisation fait suite à ceux d'Olivier GRATON [2-3], [2-4], [2-5] et [2-6] et plus récemment à ceux de Sarah BOUBENIA [2-7], tout en validant le modèle établi par comparaison des résultats obtenus avec des résultats analytiques.

2.1.1. Structure du modèle

Le logiciel COMSOL comporte des modules correspondant à des physiques spécifiques pouvant être couplées dans un contexte multiphysique. L'« Effet piézoélectrique » est pré-implémenté dans le logiciel en tant que contexte multiphysique et il correspond au couplage des modules « Électrostatique » et « Mécanique des solides », ce qui correspond à l'étude de matériaux piézoélectriques diélectriques et non semiconducteurs. Pour prendre en compte les propriétés semiconductrices du ZnO, il faut créer un nouveau couplage inexistant dans COMSOL entre les modules « Semiconducteur » et « Mécanique des solides » (voir [Annexe 1](#)).

Pour ce faire, les variables de sortie provenant d'un module sont injectées en tant que variables d'entrée dans l'autre module de manière que le couplage créé soit bidirectionnel comme représenté dans la Figure 41.

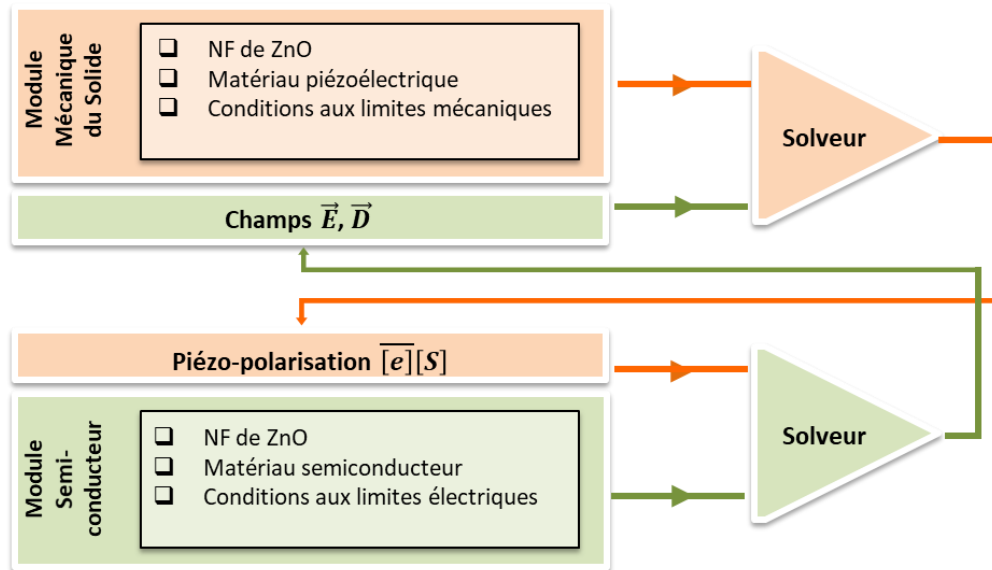


Figure 41 : Schéma de principe du modèle couplé PZ-SC

Ce modèle peut être utilisé pour n'importe quel NG piézoélectrique fabriqué avec des NFs semi-conducteurs (ZnO, GaN, ...) quelle que soit la méthode de fabrication utilisée. Parmi les paramètres matériaux à renseigner dans le modèle, le niveau de dopage ou la densité de pièges de surface sont des caractéristiques essentielles.

La façon d'ajouter des pièges de surface dans le modèle est différente de celles utilisées dans d'autres travaux [2-8] et [2-9] qui assimilaient les pièges de surface à une densité surfacique de charges (voir Section 2.4). Dans le modèle présenté ici, il est possible de spécifier le niveau d'énergie où se trouvent ces pièges de surface dans le gap du matériau SC. Ce modèle permet également de simuler la présence de contacts ohmiques ou Schottky au niveau des électrodes métalliques.

2.1.2. Comparaison avec le calcul analytique

Ce modèle de couplage multiphysique a été initialement validé en comparant ses résultats à ceux obtenus par un calcul analytique dans un cas simple où les résultats analytiques peuvent être obtenus. Ce cas est celui d'un NF de ZnO de polarité Zn, de niveau de dopage n moyen égal à $N_D^+ = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ en considérant les donneurs tous ionisés, de géométrie simplifiée et réduite à un cylindre de rayon $R_{NF} = 40 \text{ nm}$ et de hauteur $h_{NF} = 500 \text{ nm}$ (valeurs prises dans les intervalles de rayons et de hauteurs des NFs fabriqués au laboratoire GREMAN [2-10])

soumis à une compression permanente $|T_{ext}| = 1$ MPa sur ses deux extrémités. Le schéma de la structure simulée est montré sur la Figure 42.

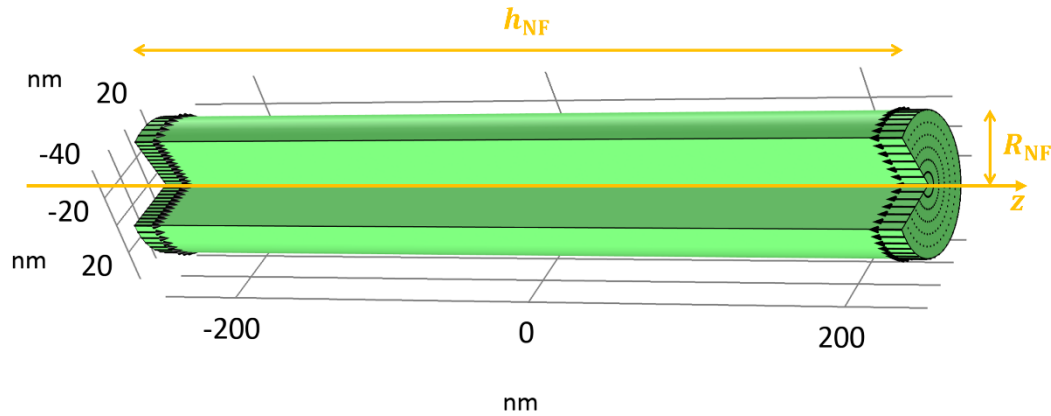


Figure 42 : Schéma du NF seul soumis à une compression (flèches noires) à ses deux extrémités

Les conditions aux limites pour cette étude sont décrites dans le Tableau 5.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du NF de ZnO	Isolée	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du NF de ZnO	Isolée	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Isolée	Charge compressive de 1 MPa

Tableau 5 : Conditions aux limites au niveau du NF pour l'étude comparative

Le rapport d'aspect h_{NF}/R_{NF} de ce NF de ZnO est suffisamment élevé pour pouvoir passer d'une étude 3D vers une étude 1D le long de l'axe z (confondu avec l'axe c) c'est-à-dire une étude du mode 33.

La charge compressive étant permanente, l'étude est stationnaire et sa résolution nécessite de chercher l'état d'équilibre statique en utilisant la 2^e loi de Newton (Équation 2-1), l'équation de Maxwell-Gauss (Équation 2-2) et l'équation de conservation de la charge électrique (Équation 2-3) en plus des équations constitutives de la piézoélectricité et des semiconducteurs :

$$\frac{\partial T_3}{\partial z} = 0 \quad \text{Équation 2-1}$$

$$\frac{\partial D_3}{\partial z} = q(-n + N_D^+) \quad \text{Équation 2-2}$$

$$\frac{\partial j_{n,3}}{\partial z} = 0 \quad \text{Équation 2-3}$$

Dans ces conditions, la 2^e loi de Newton implique que la contrainte est constante dans le NF :

$$T_3 = T_{\text{ext}} \quad \text{Équation 2-4}$$

On appelle n_0 la densité d'électrons libres du NF sans compression (cas de la répartition uniforme des électrons libre dans le volume total du NF). Du fait que l'on a considéré que tous les donneurs sont ionisés, on a :

$$n_0 = N_D^+ \quad \text{Équation 2-5}$$

Sous l'effet de la contrainte extérieure, la répartition des électrons n'est plus uniforme et on peut considérer que :

$$n = n_0 + \Delta n \quad \text{Équation 2-6}$$

avec Δn la variation locale de la densité d'électrons libres.

En considérant que Δn est très petit par rapport à n_0 [2-11], les expressions de la densité d'électrons libres n , l'amplitude du champ électrique E_3 et le piézopotential en circuit ouvert (c. o.) V dépendent seulement de z (l'origine de l'axe z est ici pris au centre du NF) et sont respectivement :

$$n(z) = n_0 \left(1 + \frac{\mu_{n,33}}{D_{n,33}} \frac{d_{33} T_{\text{ext}}}{\epsilon_{33}^T \sqrt{\frac{qn_0 \mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T D_{n,33}}}} \cosh \left(\sqrt{\frac{qn_0 \mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T D_{n,33}}} \frac{h}{2} \right) \sinh \left(- \sqrt{\frac{qn_0 \mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T D_{n,33}}} z \right) \right) \quad \text{Équation 2-7}$$

$$E_3(z) = \frac{d_{33}T_{\text{ext}}}{\epsilon_{33}^T \cosh\left(\sqrt{\frac{qn_0\mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T \mathcal{D}_{n,33}}} \frac{h}{2}\right)} \cosh\left(\sqrt{\frac{qn_0\mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T \mathcal{D}_{n,33}}} z\right) \quad \text{Équation 2-8}$$

$$V(z) = \frac{d_{33}T_{\text{ext}}}{\epsilon_{33}^T \sqrt{\frac{qn_0\mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T \mathcal{D}_{n,33}}} \cosh\left(\sqrt{\frac{qn_0\mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T \mathcal{D}_{n,33}}} \frac{h}{2}\right)} \sinh\left(-\sqrt{\frac{qn_0\mu_{n,33}}{\epsilon_{33}^T \mathcal{D}_{n,33}}} z\right) \quad \text{Équation 2-9}$$

La Figure 43, la Figure 44 et la Figure 45 représentent respectivement les courbes obtenues par résolution numérique et analytique pour la densité d'électrons libres, l'amplitude du champ électrique et le piézopotential le long de l'axe du NF.

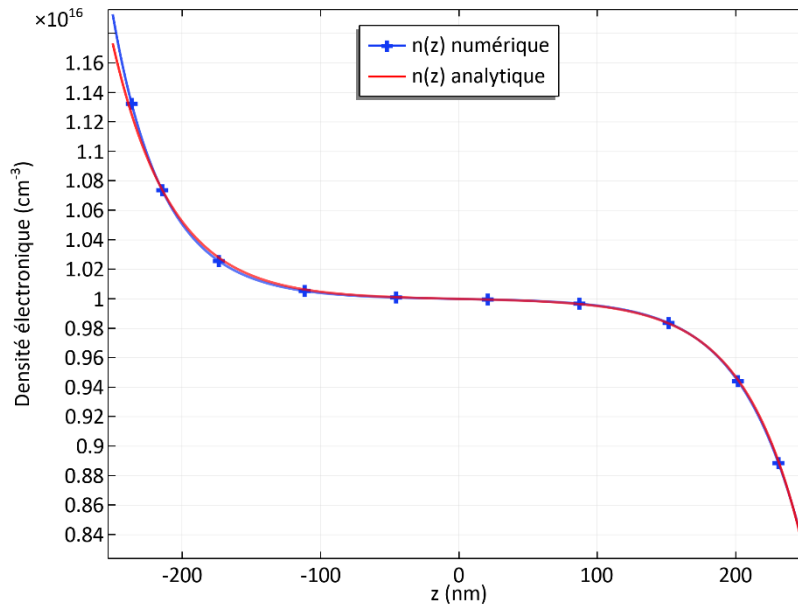


Figure 43 : Évolution de la densité électronique le long de l'axe z du NF

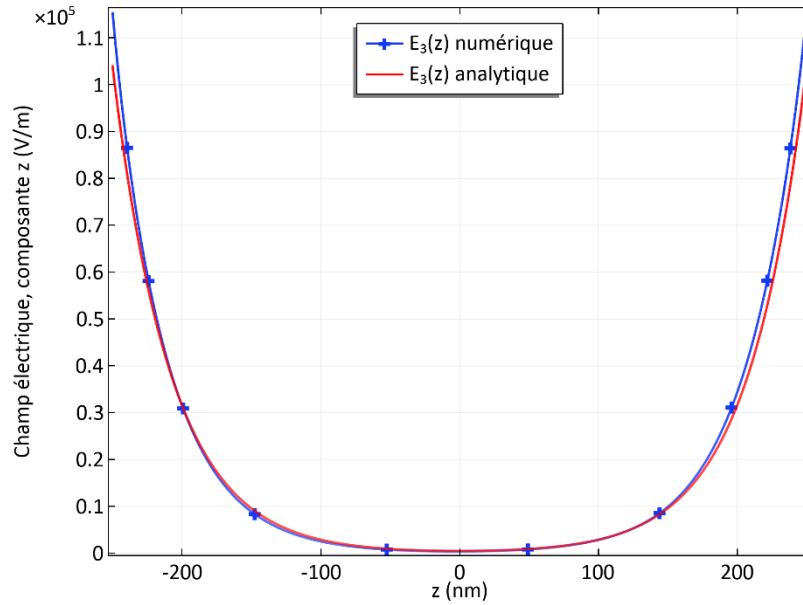


Figure 44 : Évolution de la densité électronique le long de l'axe z du NF

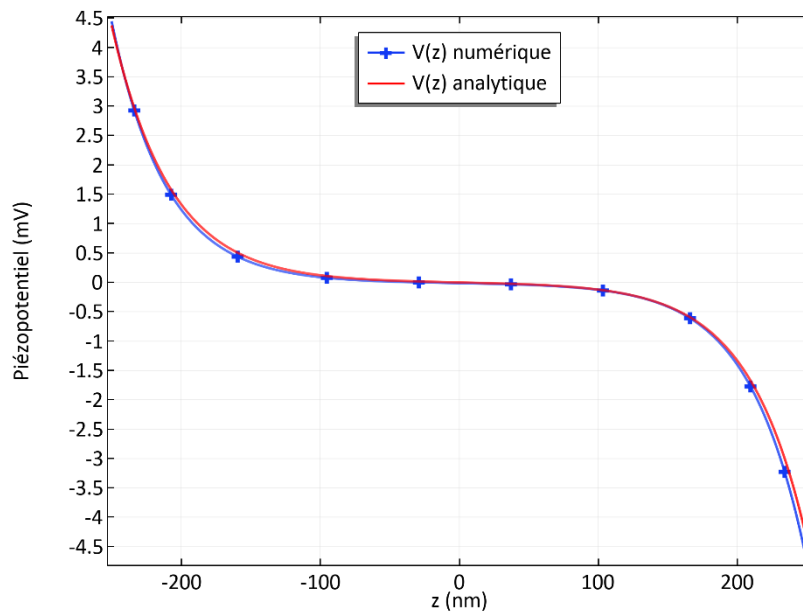


Figure 45 : Évolution du potentiel piézoélectrique le long de l'axe z du NF

Ces résultats numériques sont en accord avec ceux obtenus par le calcul analytique. En effet, les erreurs relatives sont de 2%, 11% et 8% respectivement pour la densité d'électrons libres, l'amplitude du champ électrique et le piézopotential.

Du fait que T_3 soit constant, il peut être démontré qu'il existe des relations linéaires entre le champ électrique et la déformation (cf. Équation 2-10) et entre le champ électrique et le champ de déplacement électrique (cf. Équation 2-11).

$$E_3 = \frac{1}{e_{33}} (C_{33}^E S_3 - T_{\text{ext}}) \quad \text{Équation 2-10}$$

$$E_3 = \frac{1}{\frac{e_{33}}{C_{33}^E} + \epsilon_{33}^S} \left(D_3 - \frac{e_{33}}{C_{33}^E} T_{\text{ext}} \right) \quad \text{Équation 2-11}$$

Ceci est confirmé par les résultats de la simulation qui donnent des profils similaires de ces couples de grandeurs le long de l'axe z , comme montrés sur les Figure 46 et Figure 47.

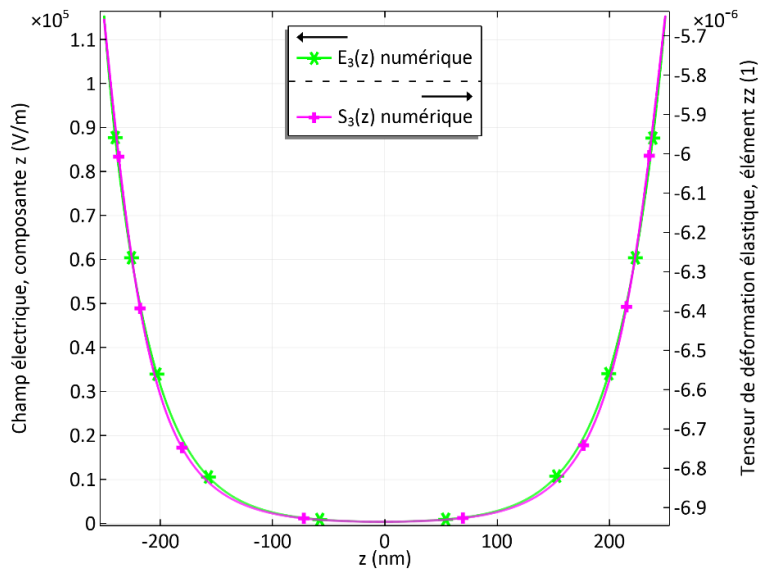


Figure 46 : Évolutions de la composante selon z du champ électrique et de l'élément 33 du tenseur de déformation élastique le long de l'axe z du NF

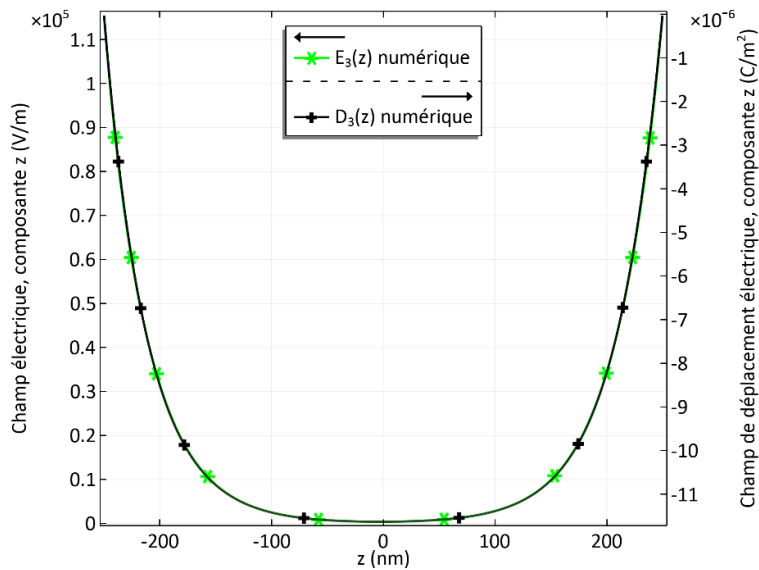


Figure 47 : Évolutions de la composante selon z du champ électrique et de la composante selon z du champ de déplacement électrique le long de l'axe z du NF

Les résultats précédents valident le modèle couplé implémenté dans le logiciel dans le cas simple étudié, pour lequel une solution analytique est possible. Toutefois, des configurations plus complexes avec des électrodes, une matrice polymère enrobant les NFs ou des pièges de surface ne pourront pas être étudiées de manière analytique. Dans la suite du chapitre, de telles configurations se rapprochant de la réalité d'un NG seront étudiées en utilisant ce modèle couplé utilisant la méthode des éléments finis.

L'ensemble des études suivantes concernent une cellule unitaire contenant un NF de ZnO avec ou sans polymère. Cette cellule unitaire n'est pas connectée à un circuit électrique externe, la tension calculée sera donc celle en circuit ouvert. Pour se rapprocher des conditions électriques expérimentales, la présence d'une électrode métallique sur la face inférieure du NF est simulée avec un « Contact métallique ». Les réalisations des NGs ne conduisant qu'à des contacts ohmiques avec les NFs très fortement dopés n, même avec une électrode inférieure en or, le type ohmique a été choisi pour les simulations dans la suite de ces travaux. Le potentiel électrique du haut et du bas de chaque cellule unitaire est obtenu en calculant la moyenne des potentiels en tout point de chaque surface. Mécaniquement, une compression uniforme de 1 MPa est appliquée sur la face supérieure de la cellule unitaire et une condition d'« Appui plan » sur sa face inférieure.

2.2. Passage du nanogénérateur à une cellule unitaire

Les NGs fabriqués au GREMAN sont des dispositifs multicouches (substrat, électrode inférieure, piézocomposite 1-3, couche capacitive, électrode supérieure), le tout protégé par une enveloppe de PDMS. En considérant une force de compression $\vec{F}(t)$ appliquée sur la face du haut du dispositif complet de façon quasi-statique, la réponse du dispositif peut être étudiée en se restreignant aux deux couches présentes entre les électrodes : le piézocomposite 1-3 et la couche capacitive. Les modèles mécaniques et électriques de ces deux couches (sans autres pertes que celles par conduction dues au dopage n) sont présentés dans la Figure 48.

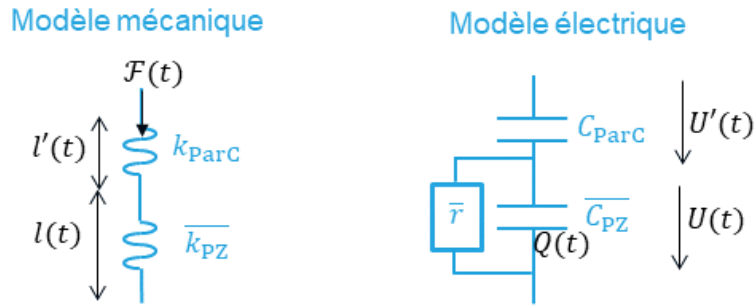


Figure 48 : Modèles mécanique et électrique d'un NG du GREMAN

Les grandeurs surmontées d'une barre sont des grandeurs homogénéisées basées sur les travaux de Smith et Auld [2-12] pour la couche piézocomposite 1-3. Pour le modèle mécanique, k_{ParC} et $\overline{k_{\text{PZ}}}$ correspondent respectivement aux raideurs de la couche capacitive et de la couche piézocomposite 1-3, l' et l à leurs épaisseurs respectives. Pour le modèle électrique, C_{ParC} et $\overline{C_{\text{PZ}}}$ correspondent respectivement aux capacités de la couche capacitive et de la couche piézocomposite 1-3, U' et U à leurs tensions respectives. Les pertes par conduction dans la couche piézocomposite 1-3 sont modélisées par une résistance \overline{r} en parallèle du condensateur équivalent à cette couche. Le choix a été pris de ne pas utiliser une source de courant pour modéliser l'effet piézoélectrique direct mais de considérer la charge variable $Q(t)$ créée par cet effet.

Afin de simplifier les simulations numériques, il est possible d'étudier les différents phénomènes au niveau d'une cellule unitaire, centrée sur un NF de ZnO, représentative de la réponse du NG à une sollicitation extérieure comme on peut le voir sur la Figure 49.

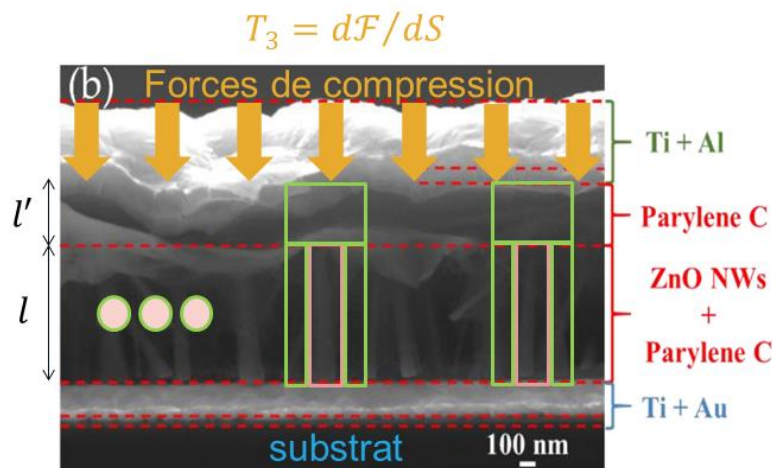


Figure 49 : Visualisation de cellules unitaires dans le NG (d'après [2-10])

On arrive donc, en considérant N cellules unitaires en parallèle au niveau de chaque couche, aux modèles électriques de la Figure 50.

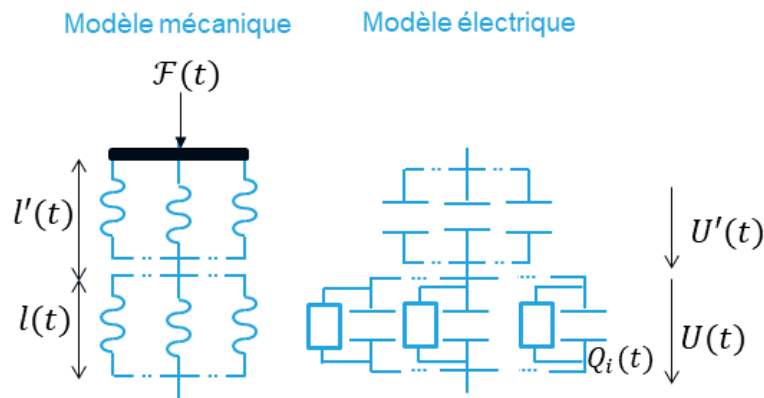


Figure 50 : Modèles mécanique et électrique utilisant N cellules unitaires

On peut donc voir que des grandeurs sont conservées lors du passage du NG à une cellule unitaire, à savoir la force appliquée \mathcal{F} , les épaisseurs des couches l et l' et les tensions aux bornes de ces couches U et U' . L'Équation 2-12 donne, quant à elle, le lien entre la charge créée au niveau du NG complet Q et celle créée au niveau d'une cellule unitaire Q_i :

$$Q = NQ_i \quad \text{Équation 2-12}$$

En appliquant les règles des associations en parallèle, on obtient les modèles mécanique et électrique associés à une cellule unitaire, représentés sur la Figure 51.

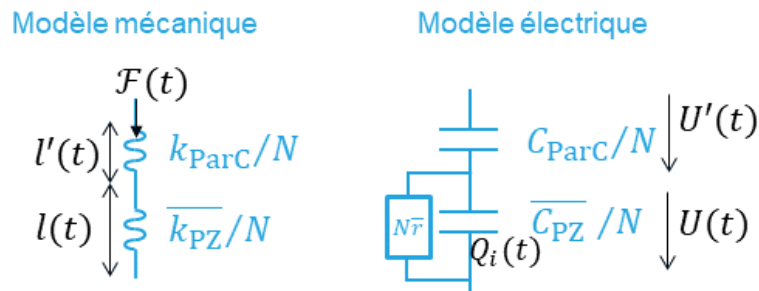


Figure 51 : Modèles mécanique et électrique d'une cellule unitaire

Il est important de préciser que l'ensemble des condensateurs utilisés pour la couche piézoélectrique 1-3 ne peuvent pas s'inscrire dans le modèle du condensateur plan du fait des effets SC qui rendent le champ électrique inhomogène le long de l'axe des NFs.

L'ordre de grandeur des capacités mesurées sur les NGs du GREMAN est de quelques nF à 100 Hz.

2.3. Effet du niveau de dopage avec un nanofil seul

Comme expliqué dans le Chapitre 1, la présence d'électrons libres dans les NFs de ZnO dopés n implique un effet d'écrantage du piézopotential (voir Figure 17 du Chapitre 1) et donc une diminution de la tension obtenue par effet piézoélectrique direct. C'est ce que nous allons confirmer en étudiant la cellule unitaire #2-1 contenant un NF de ZnO seul dont le niveau de dopage n varie.

Pour l'étude suivante, les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-1 sont décrites dans le Tableau 6.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du NF de ZnO	Isolée	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du NF de ZnO	Isolée	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 6 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-1

La condition d'« Appui plan » empêche localement tout déplacement normal à la face du bas du NF mais permet des déplacements tangents pour modéliser l'effet d'un substrat rigide fixe. Ce type de condition aux limites est plus réaliste qu'un « Encastrement » car il permet d'envisager localement des déplacements latéraux pour cette face (élongation latérale due à la compression normale). L'électrode du bas est simulée avec la condition de « Contact métallique » de type ohmique et son potentiel électrique est fixé à zéro.

La tension obtenue, différence positive des piézopotentials entre les deux extrémités du NF, est représentée en fonction du niveau de dopage sur la Figure 52.

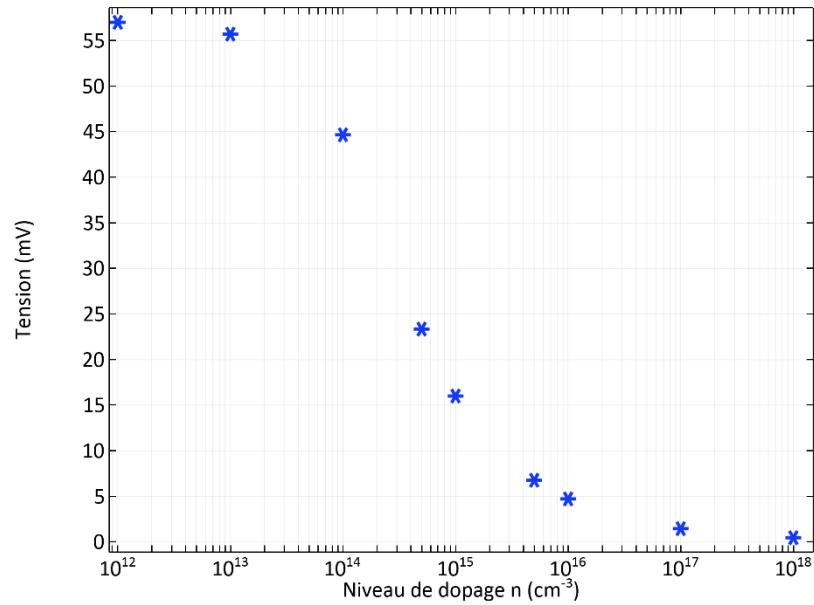


Figure 52 : Tension obtenue en fonction du niveau de dopage n du NF

On peut noter que la tension obtenue pour un très faible dopage de 10^{12} cm^{-3} est réduite d'un facteur 10 quand le niveau de dopage atteint 10^{16} cm^{-3} et devient quasi nul pour un très fort niveau de dopage de 10^{18} cm^{-3} qui correspond au niveau de dopage des NFs de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale [2-13].

Pour discuter de l'efficacité de la conversion liée à l'effet piézoélectrique direct dans le reste de ce chapitre, un coefficient piézoélectrique effectif g_{33}^{eff} incluant d'autres effets que la piézoélectricité peut être calculé.

Pour des matériaux piézoélectriques non semiconducteurs, le coefficient piézoélectrique g_{33} relie linéairement le champ électrique et la contrainte en condition de circuit ouvert ($D_3 = 0 \text{ C.m}^{-2}$) (cf. Équation 2-13)

$$E_3 = g_{33} T_3 \quad \text{Équation 2-13}$$

Pour le ZnO massif, on a $g_{33} = 0,064 \text{ V.m.N}^{-1}$ [2-14].

Pour des matériaux piézoélectriques semiconducteurs, la Figure 44 montre que le champ électrique varie le long de la l'axe du NF. En utilisant la valeur moyenne spatiale du champ électrique $\langle E_3 \rangle_z$, on peut définir un coefficient piézoélectrique effectif (cf. Équation 2-14).

$$g_{33}^{eff} = \frac{\langle E_3 \rangle_z}{T_3} \quad \text{Équation 2-14}$$

Pour évaluer les coefficients piézoélectriques effectifs de travaux pris dans la littérature, $\langle E_3 \rangle_z$ est déterminé à partir de la valeur absolue de la tension en circuit-ouvert ΔV_{oc} et de la longueur des NFs h_{NF} (cf. Équation 2-15).

$$\langle E_3 \rangle_z = \frac{\Delta V_{oc}}{h_{NF}} \quad \text{Équation 2-15}$$

Cette méthode d'estimation est appliquée aux données de la littérature obtenues par simulation numérique et les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 7.

Réf.	Dopage n (cm ⁻³)	ΔV_{oc} (mV)	h (μm)	$\langle E_3 \rangle_z$ (V.m ⁻¹)	Force \mathcal{F}_3 (N)	Aire \mathcal{A} (m ²)	T_3 (Pa)	g_{33}^{eff} (V.m.N ⁻¹)
[2-13]	1E16	60	2	3E4	442E-9	7,1E-14	6,25E6	0,0048
[2-16]	1E12	0,15	5	30	10E-6	5E-13	2E7	1,5E-6
[2-17]	1E16	20	0,6	3,3E4			1E6	0,033
[2-18]	1E16	42	4	1,05E4	442E-9	7,1E-14	6,25E6	0,0017
[2-11]	1E16	3	1,2	2,5E3	85E-9	2,6E-14	3,3E6	7,6E-4
[2-13]	5E17 ^(a)	730	5	1,5E5			1E6	0,15
[2-9]	1E16 ^(a)	66	0,6	1,1E5			1E6	0,12
Ce travail	1E18 ^(a)	5	0,5	1E4			1E6	0,01

(a) Pièges de surface pris en compte

Tableau 7 : Valeurs de g_{33} effectif extraites d'études théoriques publiées dans la littérature

La même méthode est appliquée aux résultats expérimentaux de la littérature. Le Tableau 8 liste les valeurs des coefficients piézoélectriques effectifs calculées à l'aide des Équation 2-14 et Équation 2-15.

Ref.	ΔV_{oc} (mV)	h_{NF} (μm)	$\langle E_3 \rangle_z$ (V.m ⁻¹)	Force \mathcal{F}_3 (N)	Aire \mathcal{A} (m ²)	T_3 (Pa)	g_{33}^{eff} (V.m.N ⁻¹)
[2-19]	270	0,57	4,7E5	3	1E-4	3E4	15,7
[2-20]	9100	0,5	1,8E7	13	1,2E-4	1,1E5	164
[2-10]	6800	0,7	9,7E6	3	1E-4	3E4	323
[2-21]	37000	10	3,7E6	100	1E-4	1E6	3,7
[2-22]	> 6000	1,1	> 5,5E6	6	1E-4	6E4	> 92
[2-23]	4480	2,4	1,9E6	4,9	1E-3	4,9E3	388
[2-24]	170	2,5x2	3,4E4	49	3E-4	1,6E5	0,21

Tableau 8 : Valeurs de g_{33} effectif extraites d'études expérimentales publiées dans la littérature

Le Tableau 7 et le Tableau 8 montrent une grande dispersion dans les valeurs de g_{33}^{eff} , probablement due à différents modèles de simulation et différentes configurations expérimentales. On peut également noter que toutes les valeurs expérimentales sont plus grandes que les valeurs théoriques et toutes plus grandes que la valeur du matériau massif.

Ceci signifie que de nombreux effets (pièges de surface, comportement mécanique des matériaux en excitation statique, quasi-statique ou dynamique, polarité des NFs...) doivent être ajoutés aux modèles théoriques pour avoir une meilleure convergence entre théorie et expérience.

La prochaine partie traite de l'influence des pièges de surface dans le modèle couplé PZ-SC.

2.4. Effet des pièges de surface avec un nanofil seul

Une des hypothèses permettant d'expliquer les valeurs expérimentales listées dans le Tableau 8 est de prendre en compte un important effet pour les matériaux SC, qui est directement lié aux pièges de surface [2-25]. À la fin de la synthèse hydrothermale, les NFs sont séchés à l'air libre, ce qui favorise l'adsorption de molécules de dioxygène qui jouent le rôle de défauts accepteurs d'électrons comme démontré dans la littérature (les molécules d'eau quant à elles jouent le rôle de défauts donateurs d'électrons) [2-26]. Dans cette étude, la simulation prend en compte des pièges accepteurs à un niveau d'énergie de 2,25 eV au-dessus de la limite de la bande de valence du ZnO (rappel : gap du ZnO égal à 3,40 eV). Cette valeur correspond à un niveau d'énergie de pièges d'électrons créés par les ions superoxydes O_2^- à la surface du ZnO après l'adsorption des molécules de dioxygène [2-26]. Les pièges de surface créent un courant volumique d'électrons \vec{j}_n (cf. Équation 2-16) vers l'extérieur à travers la surface

$$\vec{j}_n \cdot \vec{n}_{ext} = -qR_n \quad \text{Équation 2-16}$$

qui implique une diminution du nombre total d'électrons libres dans le NF de ZnO.

Ce courant augmente avec la valeur de R_n , le taux de recombinaison des électrons libres spécifique de ces pièges de surface, qui dépend de leur niveau d'énergie \mathcal{E}_t et de leur densité de surface N_t (cf. Équation 2-17) :

$$R_n = nC_n N_t \left[1 - f_t \left(1 + \frac{1}{g_D} \exp \left(-\frac{\mathcal{E}_{F,n} - \mathcal{E}_t}{k_B \theta} \right) \right) \right] \quad \text{Équation 2-17}$$

où C_n est la probabilité moyenne de capture d'un électron, f_t le facteur d'occupation des pièges (dans cette étude, égal à 0,5) et g_D le facteur de dégénérescence (dans cette étude, égal à 1).

Ce modèle diffère de ceux précédemment publiés dans la littérature [2-13], [2-8], [2-27] et [2-9] qui considèrent une densité de charge surfacique comme conséquence de la présence des pièges de surface.

Du fait de la nature nanostructurée du ZnO dans les nanogénérateurs qui implique un plus grand rapport surface sur volume, ces effets peuvent avoir de plus grandes conséquences que lors de l'utilisation de ZnO massif ou même en couche mince.

Dans cette étude, les pièges accepteurs sont introduits en tant que condition aux limites sur la surface latérale d'un NF de ZnO très fortement dopé n (dopage de 10^{18} cm^{-3}) ce qui constitue la cellule unitaire #2-2.

Les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-2 sont décrites dans le Tableau 9 :

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du NF de ZnO	Isolée	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du NF de ZnO	Isolée et Recombinaison assistée par pièges de surface (niveaux d'énergie discrets)	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 9 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-2

Du fait des pièges de surface, une zone de déplétion et une courbure des niveaux d'énergie du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction apparaissent à proximité de la surface latérale du NF comme on peut le voir sur la Figure 53 et la Figure 54.

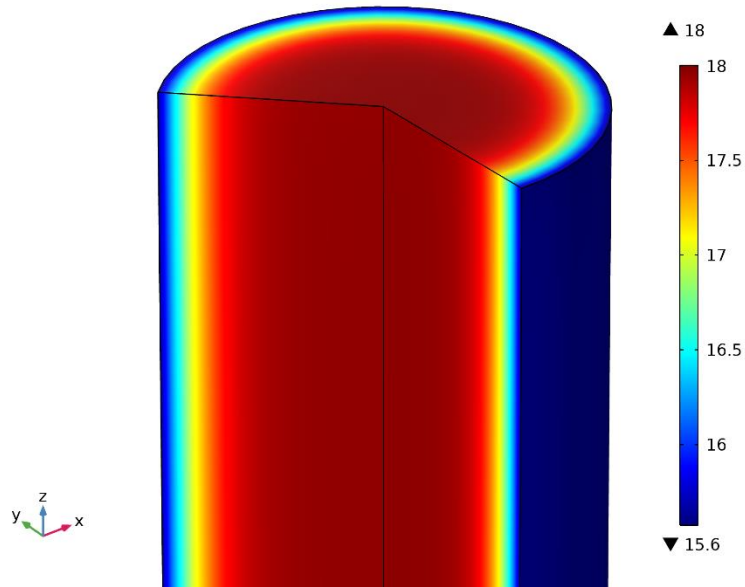


Figure 53 : Visualisation de la densité électronique exprimée en cm^{-3} et calculée en échelle log

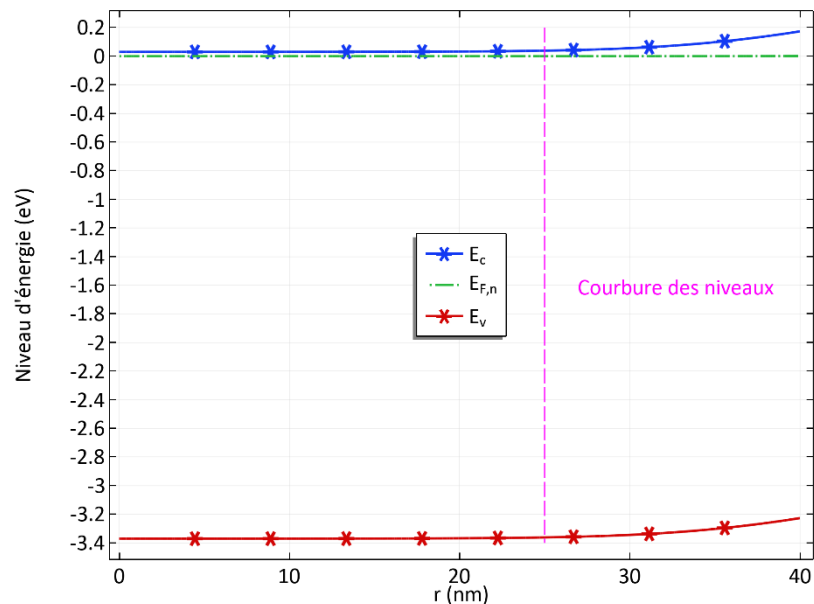


Figure 54 : Niveaux d'énergie dans le NF de ZnO en fonction de la distance radiale

Ceci a pour conséquence une diminution du nombre total d'électrons libres dans le NF et donc une diminution de l'effet d'écrantage mentionné précédemment.

Avec une densité de pièges de surface $N_t = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (ordre de grandeur pour les NFs de ZnO dans la littérature [2-28]), la tension obtenue avec un très fort dopage de 10^{18} cm^{-3} est équivalente à celle obtenue avec un faible dopage de 10^{14} cm^{-3} sans pièges de surface.

En d'autres termes, considérer des pièges de surface pour un NF fortement dopé augmente la tension générée d'un facteur 100 comme montré sur la Figure 55.

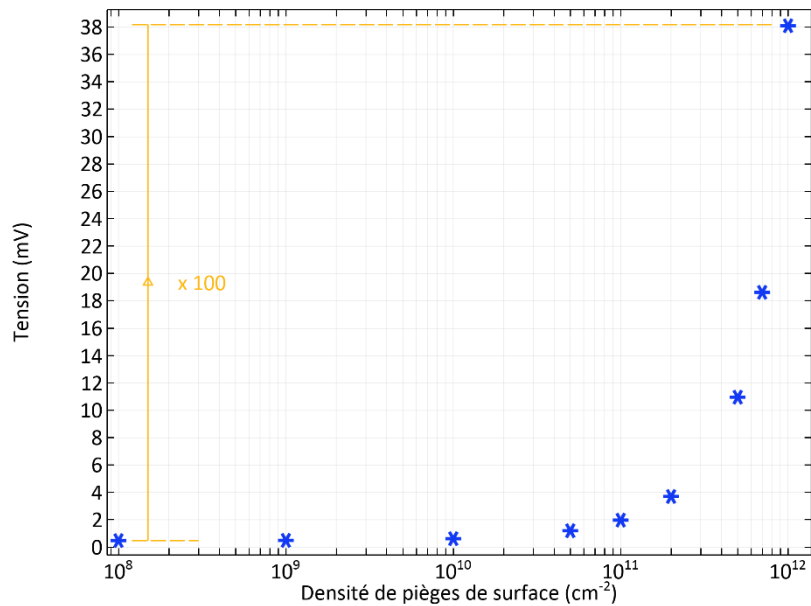


Figure 55 : Évolution de la tension générée en fonction de la densité de pièges de surface

Une étude a montré que la densité de pièges de surface augmente lorsque l'on diminue le rayon des NFs [2-28], ce qui renforce l'intérêt de la nanostructuration. Cette étude montre que l'effet des pièges de surface est une explication possible pour les valeurs de tension mesurées sur des NGs et publiées dans la littérature.

2.5. Effet de l'encapsulation d'un nanofil seul dans un polymère

Dans la plupart des NGs, les NFs de ZnO sont enrobés dans une matrice polymère qui peut être du PMMA [2-22], du PDMS [2-29] et [2-30] ou du Parylène C (ParC) [2-10] pour à la fois augmenter la résistance mécanique globale du NG et limiter les contacts directs entre NFs adjacents lors de son utilisation. De plus, ce design peut être vu comme un piézocomposite 1-3 (voir Chapitre 1, Section 3) si l'on ne tient pas compte du désalignement plus ou moins importants des NFs avec la direction perpendiculaire au substrat. De plus, pour éliminer tout contact électrique entre le haut des NFs et l'électrode supérieure et éviter la nécessité d'un contact Schottky (voir Chapitre 1, Section 4), les NGs fabriqués au laboratoire GREMAN fonctionnent en mode capacitif grâce à une couche de ParC déposée sur la structure

piézocomposite 1-3 [2-31]. Lors de la connexion avec un circuit électrique extérieur, ce condensateur peut se charger ou se décharger en fonction de la sollicitation mécanique appliquée. Toutefois, dans cette étude, aucun circuit externe n'est connecté au NG et la couche capacitive se charge lorsqu'une compression est appliquée en régime quasi-statique.

Pour montrer l'effet de la matrice polymère, on considère, dans un premier temps, le polymère déposé sur le haut du NF, ce qui induit une couche diélectrique capacitive. Ensuite, dans un second temps, on considère le dépôt de polymère sur les côtés du NF, ce qui correspond à une cellule élémentaire d'un piézo-composite 1-3. Finalement, la dernière partie étudie l'effet du polymère à la fois au-dessus et sur les côtés du NF, ce qui correspond plus à l'environnement réel d'un NF dans un NG. Pour toutes ces études, un très fort dopage de 10^{18} cm^{-3} est considéré pour le NF de ZnO et 10^{11} cm^{-2} est la valeur la plus élevée de densité de pièges de surface permettant une convergence de la simulation quand le NF est enrobé de polymère.

2.5.1. Effet de l'épaisseur du polymère au-dessus du nanofil

Dans cette partie, une couche de polymère diélectrique, le Parylène C, est ajoutée sur le dessus d'un NF. Une compression extérieure uniforme de 1 MPa est appliquée sur la surface supérieure de ce polymère. Le schéma de la structure simulée appelée cellule unitaire #2-3 est montré sur la Figure 56.



Figure 56 : Cellule unitaire #2-3 avec forces de compression (flèches noires)

Les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-3 sont décrites dans le Tableau 10.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du polymère	Charge nulle	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du polymère	Charge nulle	Libre
Face du bas du polymère et du haut du NF de ZnO	Interface isolante	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face latérale du NF de ZnO	Isolée et Recombinaison assistée par pièges de surface (niveaux d'énergie discrets)	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 10 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-3

La Figure 57 montre le champ de contrainte dans une vue en coupe dans un plan médian du haut de la cellule unitaire #2-3. On peut également visualiser qualitativement la déformation induite, pour une épaisseur de ParC de 50 nm.

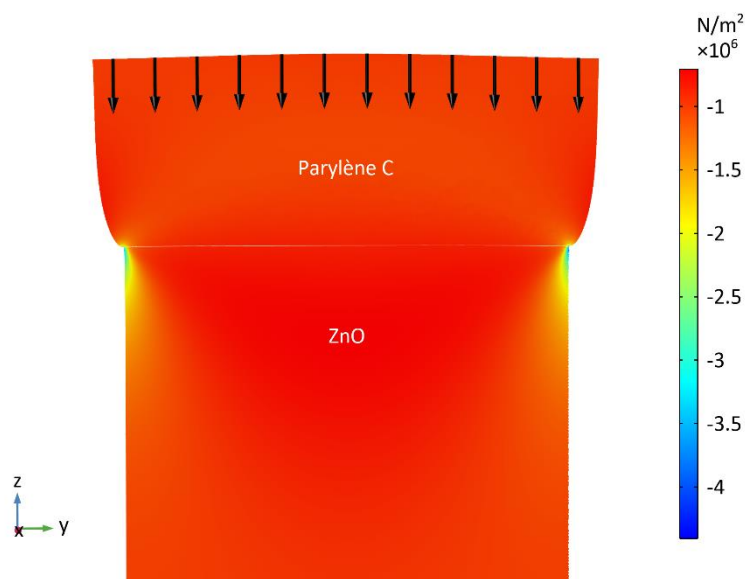


Figure 57 : Champ de contrainte en haut du NF et dans la couche polymère avec visualisation qualitative de la déformation engendrée

La Figure 57 montre bien que la compression est quasi-homogène dans le polymère et dans le NF (égale à la contrainte appliquée sur la face du haut du polymère) exceptée autour de la surface de contact entre le polymère et le NF : ceci valide bien le mode 33 en tant qu'hypothèse d'étude.

La dépendance de la tension en c. o. aux bornes de la cellule unitaire #2-3 en fonction de l'épaisseur de polymère est étudiée pour un très fort dopage n de 10^{18} cm^{-3} et différentes valeurs de densité de pièges de surface (cf. Figure 58).

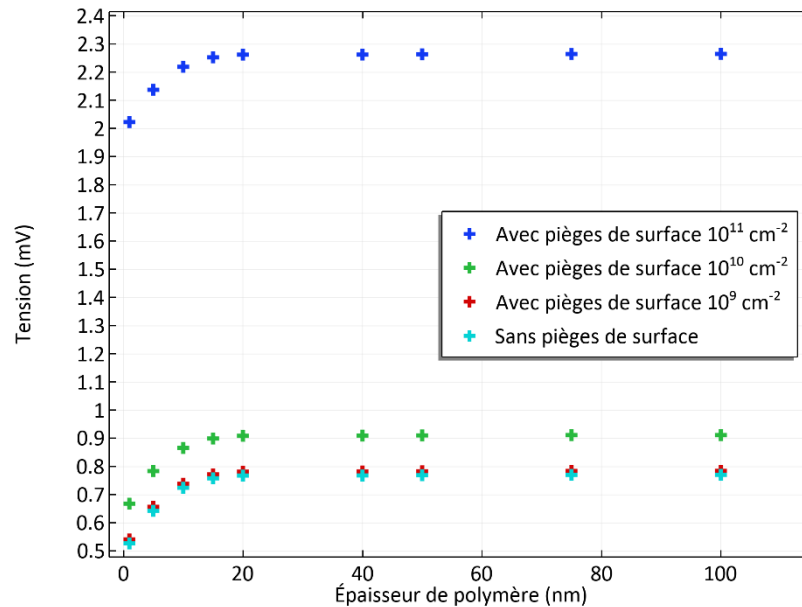


Figure 58 : Évolution de la tension générée en fonction de l'épaisseur de la couche capacitive de polymère

On peut voir, sur la Figure 58, que plus l'épaisseur de polymère est grande plus la tension est grande. De plus, les tensions sont plus élevées pour des densités de pièges de surface élevées, comme prévu dans l'étude de la Section 3. Néanmoins, cette valeur de tension sature au-delà d'une certaine épaisseur de polymère. Cette saturation apparaît du fait de deux effets opposés au niveau du champ électrique dans la couche polymère qui tendent à se compenser : d'une part, la discontinuité subie par le champ électrique augmente avec l'épaisseur du polymère mais, d'autre part, la valeur moyenne de l'amplitude du champ électrique diminue comme on peut le voir sur la Figure 59.

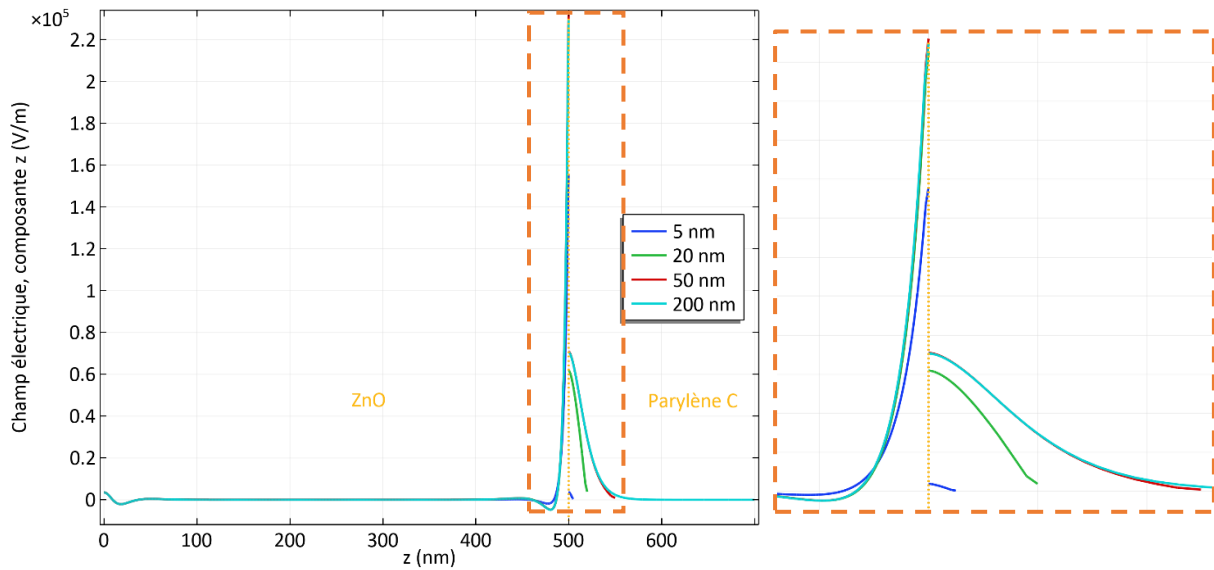


Figure 59 : Évolution de la composante z du champ électrique le long de l'axe de symétrie (zoom encadré à droite)

On peut voir, sur la Figure 59, que la discontinuité subie par le champ électrique du fait de la présence de charges surfaciques (créées par l'effet piézoélectrique direct en haut du NF) crée une amplitude de champ électrique de plus en plus grande à l'interface NF/polymère (voir courbes bleue et verte). Toutefois, cette valeur n'augmente plus beaucoup au-delà d'une certaine épaisseur alors que la valeur moyenne de l'amplitude du champ électrique le long de l'axe diminue (voir courbes rouge et cyan). Ces deux effets opposés induisent une saturation de la tension en c. o. comme on peut le voir sur la Figure 58.

En dessous de 50 nm, l'épaisseur de polymère a donc un impact sur la tension mais ce n'est pas le seul critère à prendre en compte dans le contexte de la récupération d'énergie. La quantité de charges libres accumulées sur les électrodes est également importante [2-32] car elle détermine également l'énergie électrique stockée.

Dans la littérature, des travaux expérimentaux sur les NGs ont été décrits utilisant diverses épaisseurs de polymère en tant que couche capacitive mais également différents types de polymères : 1 μm de PMMA [2-21], 7 μm de PDMS [2-30] ou 300 nm de Parylène C [2-10]. Il pourrait être intéressant d'étudier expérimentalement l'influence de l'épaisseur de la couche de polymère pour un même polymère déposé sur le même type de réseaux de NFs.

2.5.2. Effet de la largeur de polymère autour du nanofil

Cette étude montre comment le polymère qui entoure latéralement un NF peut moduler le potentiel généré par effet piézoélectrique direct qui dépend de la façon dont on applique la contrainte extérieure. Zhang *et al.* [2-2] ont décrit une étude similaire mais sans prendre en compte les propriétés semiconductrices.

Un NF de ZnO avec un très fort dopage de 10^{18} cm^{-3} et différentes densités de pièges de surface est considéré. Ce NF est entouré d'un polymère diélectrique, le Parylène C, de même hauteur que le NF tout en conservant la symétrie de révolution. Ceci constitue la cellule unitaire #2-4.

Dans un premier cas d'étude, des forces compressives uniformes sont appliquées sur la face du haut du NF seulement (flèches blanches) comme on peut le voir sur la Figure 60 qui donne également la répartition du potentiel électrique dans la cellule unitaire #2-4.

Les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-4 sont décrites dans le Tableau 11.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du polymère	Charge nulle	Libre
Face latérale du polymère	Charge nulle	Libre
Face du bas du polymère	Charge nulle	Appui plan
Face latérale interne du polymère et latérale du NF de ZnO	Interface isolante et Recombinaison assistée par pièges de surface (niveaux d'énergie discrets)	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face du haut du NF de ZnO	Isolée	Charge compressive de 1 MPa
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 11 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-4

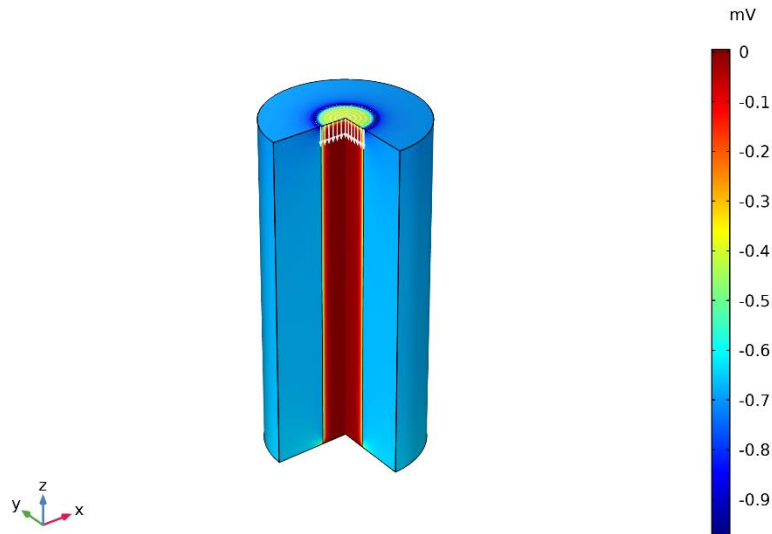


Figure 60 : Visualisation du potentiel électrique généré lors d'un appui sur le NF seul (forces compressives en blanc)

La Figure 61 montre que, si la largeur de polymère autour du NF augmente, la tension aux bornes de la cellule unitaire #2-4 diminue quelle que soit la densité de pièges de surface. L'effet bénéfique de ces pièges de surface est le même que lors des études précédentes.

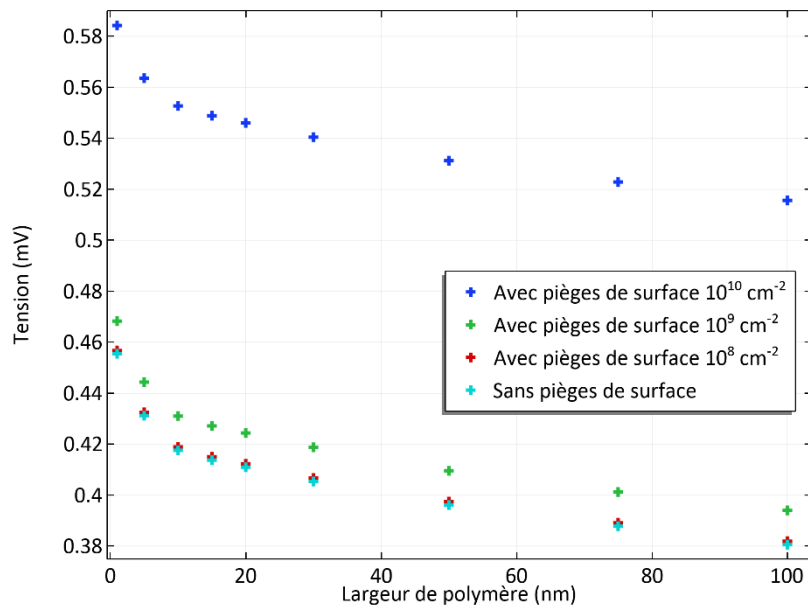


Figure 61 : Tension générée en fonction de la largeur de polymère entourant le NF lors d'un appui sur le NF seul

Dans un second cas d'étude, des forces compressives uniformes sont appliquées à la fois sur la face supérieure du NF et du polymère (flèches rouges) comme on peut le voir sur la Figure 62 qui donne également la répartition du potentiel électrique dans la cellule unitaire #2-4.

Les nouvelles conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-4 sont décrites dans le Tableau 12.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du polymère	Charge nulle	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du polymère	Charge nulle	Libre
Face du bas du polymère	Charge nulle	Appui plan
Face latérale interne du polymère et latérale du NF de ZnO	Interface isolante et Recombinaison assistée par pièges de surface (niveaux d'énergie discrets)	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face du haut du NF de ZnO	Isolée	Charge compressive de 1 MPa
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 12 : Nouvelles conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-4

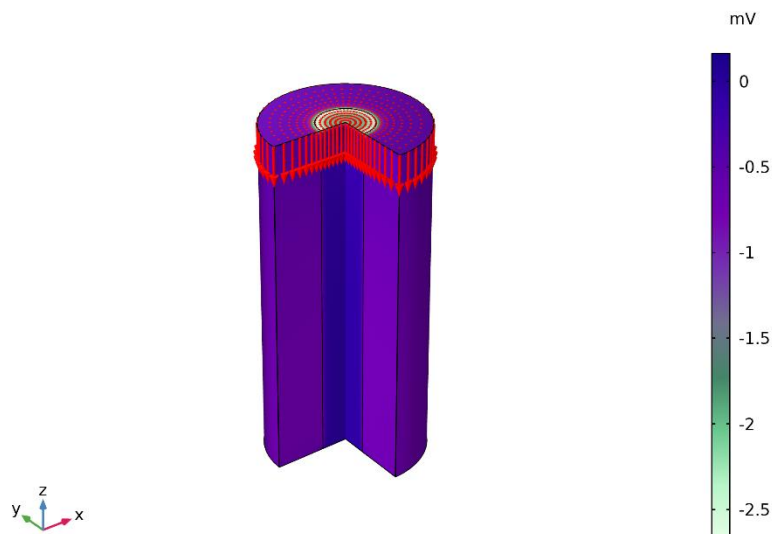


Figure 62 : Visualisation du potentiel électrique généré lors d'un appui sur le NF et le polymère (forces compressives en rouge)

La Figure 63 montre que si la largeur du polymère augmente, la tension aux bornes de la cellule unitaire #2-4 augmente également quelle que soit la densité de pièges de surface. L'effet bénéfique de ces pièges de surface est le même que lors des études précédentes.

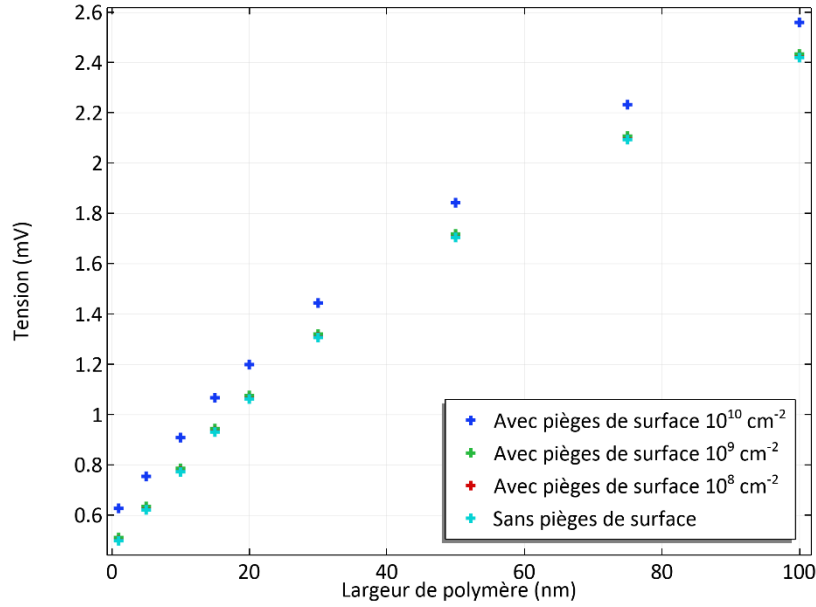


Figure 63 : Tension générée en fonction de la largeur de polymère entourant le NF lors d'un appui sur le NF et le polymère

Dans les deux cas d'étude, la situation correspond, en première approximation, à une association parallèle de deux milieux élastiques 1D ayant la même déformation à leur interface du fait des forces d'adhésion entre ces deux matériaux qui empêchent tout glissement relatif. Dans le cadre de l'équilibre statique des forces, la contrainte moyenne dans le NF peut être calculée par l'Équation 2-18

$$\langle |T_3| \rangle_z = |T_{\text{ext}}| \mathcal{A}_{\text{tot}} \frac{c_{33}^E}{E^Y \mathcal{A}_{\text{poly}} + c_{33}^E \mathcal{A}_{\text{NF}}} \quad \text{Équation 2-18}$$

avec $|T_{\text{ext}}| = 1 \text{ MPa}$ la compression axiale appliquée, E^Y le module d'Young du polymère, \mathcal{A}_{tot} la surface totale sur laquelle on appuie, $\mathcal{A}_{\text{poly}}$ la surface du haut du polymère et \mathcal{A}_{NF} la surface du haut du NF de ZnO.

Dans le premier cas, $\mathcal{A}_{\text{tot}} = \mathcal{A}_{\text{NF}}$ ce qui implique que plus la largeur de polymère est grande, plus la compression moyenne dans le NF diminue. Cette diminution de la compression moyenne implique une diminution de la valeur moyenne du champ électrique dans le NF et donc une diminution de la tension moyenne aux bornes de la cellule unitaire #2-4.

Dans le second cas, $\mathcal{A}_{\text{tot}} = \mathcal{A}_{\text{NF}} + \mathcal{A}_{\text{poly}}$ ce qui implique que plus la largeur de polymère est grande, plus la compression moyenne dans le NF augmente. Cette augmentation de la compression moyenne implique une augmentation de la valeur moyenne du champ électrique

dans le NF et donc une augmentation de la tension moyenne aux bornes de la cellule unitaire #2-4.

Deux comportements diamétralement opposés sont donc observés quand on comprime uniformément soit seulement la surface du haut du NF, soit toute la surface supérieure composée du NF et du polymère.

Dans le contexte d'un NG, la compression est appliquée par l'action d'un corps de dimension centimétrique voire plus : un doigt, un bouton poussoir, une touche de clavier ou une partie intermédiaire d'un banc de test [2-2]. Comme la surface active d'un NG est de l'ordre du cm^2 , on peut considérer, en première approximation, que la compression s'applique de façon uniforme sur toute la surface des NFs de ZnO et du polymère qui les enrobe, ce qui valide le second cas d'étude de la simulation précédente.

2.5.3. Effet d'une matrice polymère autour et sur un nanofil

Dans cette partie, la cellule unitaire #2-5 est constituée d'un NF entouré autour et au-dessus de lui par un polymère, ici le Parylène C. On applique une compression uniforme de 1 MPa sur la face supérieure du polymère (flèches noires sur la Figure 64) formant la couche capacitive d'épaisseur donnée, ici 50 nm. La largeur totale de cette cellule unitaire est la somme du diamètre du NF de ZnO et de deux fois la largeur du polymère sur le côté du NF, comme on peut le voir sur la Figure 64 qui représente la répartition du potentiel électrique dans la cellule unitaire #2-5. Pour cette étude, on considère un NF très fortement dopé n (10^{18} cm^{-3}) et différentes valeurs de densités de pièges de surface.

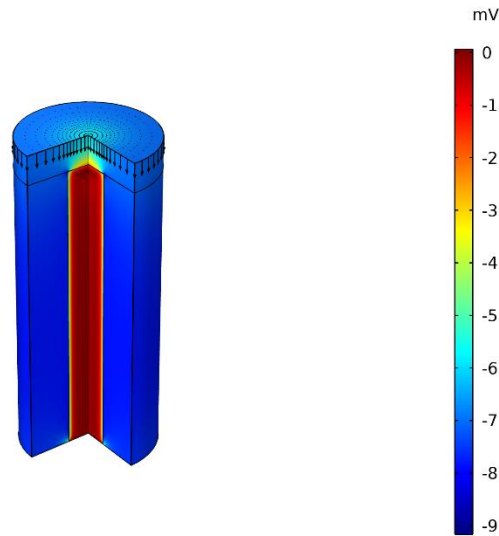


Figure 64 : Visualisation du potentiel électrique généré lors d'un appui sur la couche capacitive de polymère (forces compressives en noir)

Les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-5 sont décrites dans le Tableau 13.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du polymère	Charge nulle	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du polymère	Charge nulle	Libre
Face du bas du polymère	Charge nulle	Appui plan
Face latérale interne du polymère et latérale du NF de ZnO	Interface isolante et Recombinaison assistée par pièges de surface (niveaux d'énergie discrets)	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face du bas interne du polymère et du haut du NF de ZnO	Interface isolante	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 13 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-5

L'évolution de la tension obtenue aux bornes de cette cellule unitaire est étudiée en fonction de la largeur du polymère autour du NF et est représentée sur la Figure 65.

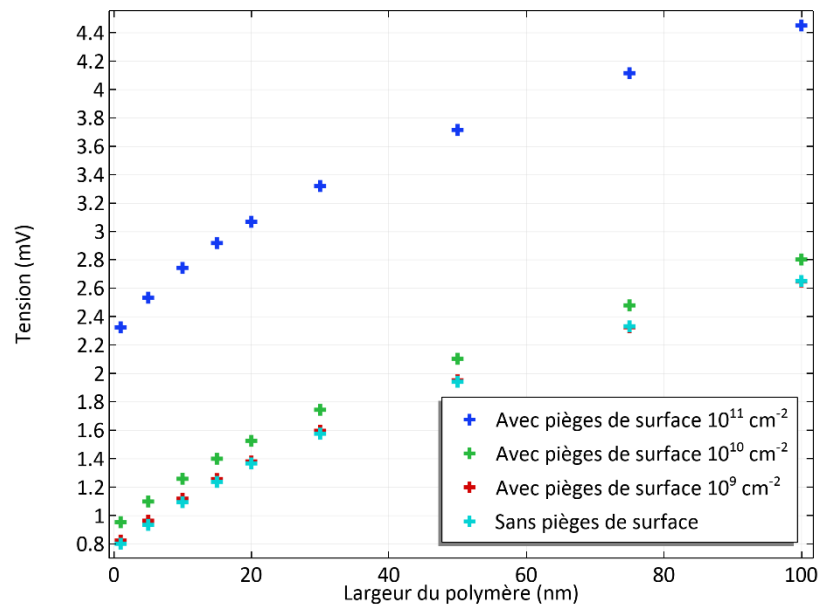


Figure 65 : Tension générée en fonction de la largeur de polymère entourant le NF lors d'un appui sur la couche capacitive de polymère

On peut voir sur la Figure 65 que l'ajout d'une couche capacitive de polymère diélectrique sur un NF de ZnO enrobé latéralement par ce même polymère ne modifie pas le profil de tension. Il est le même que celui obtenu aux bornes de la cellule unitaire #2-4 sans couche capacitive (voir Figure 63 pour comparaison). L'effet bénéfique des pièges de surface est le même que lors des études précédentes.

Néanmoins, cette simulation correspond à un NF seul sans tenir compte de l'effet de ses voisins à l'intérieur du NG. Pour être plus réaliste et prédire au mieux le comportement d'un réseau de NFs, le modèle de simulation doit prendre en compte les NFs voisins de la cellule unitaire, et cela nécessite de modifier les conditions aux limites latérales, comme nous allons le voir dans la section suivante.

2.6. Effet de la densité des nanofils sur la tension aux bornes du nanogénérateur

Dans le cas d'un NG réel, la déformation sur la face latérale du polymère de la cellule unitaire précédente n'est pas libre car elle dépend des autres cellules unitaires environnantes. Il en est de même pour le potentiel électrique sur cette surface qui dépend également de celui créé

par les cellules unitaires environnantes. On peut donc s'interroger sur l'influence de nanofils voisins plus ou moins rapprochés.

Ainsi, cette étude propose d'étudier l'effet de la densité surfacique des NFs (nombre de NFs par unité de surface) sur la tension d'un NG. L'objectif sous-jacent de cette étude est d'établir si la structure piézocomposite 1-3 bénéficie toujours d'un meilleur couplage électromécanique qu'une couche homogène, même en prenant en compte les propriétés SC du ZnO.

Pour démontrer le meilleur couplage des piézocomposites 1-3, une méthode simple consiste à homogénéiser leurs propriétés électromécaniques, comme cela a été précédemment établi par Smith et Auld [2-12]. Malgré tout, ces calculs ne prennent pas en compte les propriétés SC et ne peuvent donc pas s'appliquer directement au ZnO. En considérant que les grandeurs homogénéisées sont notées avec une barre sur le dessus, le champ électrique s'exprime, en c. o., à l'aide de l'Équation 2-19 en introduisant un coefficient piézoélectrique « g » homogénéisé noté \overline{g}_{33} :

$$E_3 = \overline{g}_{33} T_3 \quad \text{Équation 2-19}$$

La Figure 66 présente le coefficient \overline{g}_{33} calculé en utilisant l'Équation 2-18 pour une fraction volumique variant de 0 (absence de ZnO) à 1 (absence de polymère ou ZnO massif) quand les propriétés SC du ZnO ne sont pas prises en compte. Cette courbe montre bien le bénéfice de la structure piézocomposite 1-3 sur une grande plage de fraction volumique de ZnO comparé au ZnO massif.

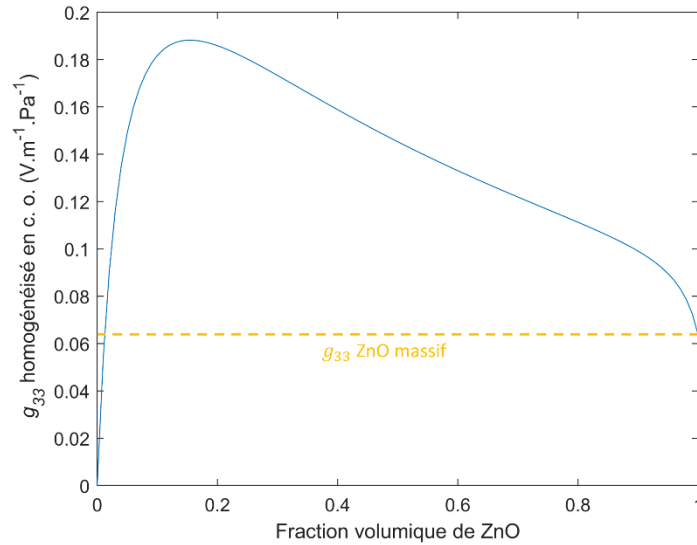


Figure 66 : Coefficient piézoélectrique g_{33} homogénéisé en fonction de la fraction volumique de ZnO

Hinchet *et al.* [2-32] ont démontré que ce bénéfice existait au niveau des NGs complets avec des propriétés PZ seulement. Le but de cette nouvelle étude est, ici, de vérifier qu'il y a toujours un optimum de densité de NFs quand les propriétés SC sont ajoutées au ZnO grâce au modèle couplé présenté dans la Section 2.1.1 même en ajoutant des pièges de surface.

En utilisant ce modèle, une étude 3D est réalisée en simulant un réseau de NFs enrobés dans une matrice polymère, ici en Parylène C. Ces NFs sont perpendiculaires au substrat et espacés périodiquement pour définir une densité surfacique de NFs donnée. Pour cela, on utilise des conditions aux limites périodiques électriques (nécessite l'ajout du module « Électrostatique » de *COMSOL Multiphysics*® et son couplage avec les deux autres modules du modèle) et mécaniques appliquées à une cellule unitaire #2-6 de forme parallélépipédique (cf. Figure 67) contenant un NF de ZnO dopé n avec ou sans pièges de surface.

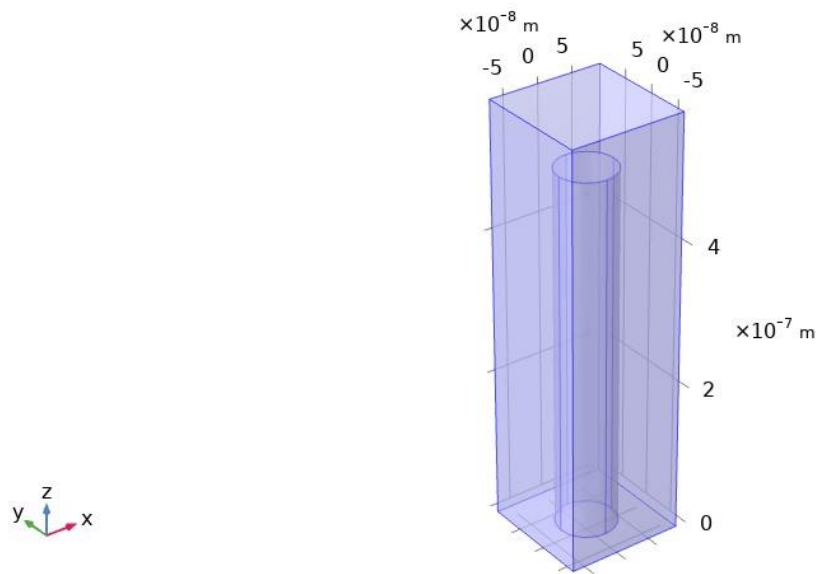


Figure 67 : Cellule unitaire #2-6

La périodicité mécanique utilisée considère une face latérale du polymère (par exemple bord gauche) du NG et applique la condition périodique au niveau du déplacement de la face opposée comme dans l'Équation 2-20 et représentée sur la Figure 68.

$$\vec{u}_{\text{dest}} = \vec{u}_{\text{srce}} \quad \text{Équation 2-20}$$

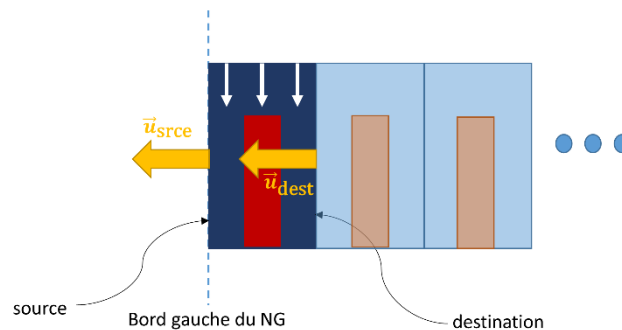


Figure 68 : Exemple de périodicité mécanique au niveau de la cellule unitaire #2-6

Cette condition de périodicité permet de simuler la présence des autres cellules unitaires à droite de celle étudiée. La périodicité électrique utilisée concerne le potentiel électrique qui est défini comme égal sur les bords opposés de la cellule unitaire comme décrit dans l'Équation 2-21.

$$V_{\text{dest}} = V_{\text{srce}} \quad \text{Équation 2-21}$$

Les électrodes du haut et du bas sont simulées en imposant des surfaces équipotentiels sur la face du haut du polymère et la face du bas du NF et du polymère.

Les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #2-6 sont décrites dans le Tableau 14.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du polymère	Potentiel flottant	Charge compressive de 1 MPa
Faces latérales du polymère	Condition périodique	Condition périodique
Face du bas du polymère	Potentiel flottant (même potentiel que celui du Contact métallique sur la face du bas du NF de ZnO)	Appui plan
Face latérale interne du polymère et latérale du NF de ZnO	Interface isolante et Recombinaison assistée par pièges de surface (niveaux d'énergie discrets)	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face du bas interne du polymère et du haut du NF de ZnO	Interface isolante	Par défaut (continuité des champs et des flux)
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (type ohmique)	Appui plan

Tableau 14 : Conditions aux limites au niveau de la cellule unitaire #2-6

La Figure 69 montre les résultats donnés par la simulation pour la tension générée aux bornes de la cellule unitaire #2-6 en fonction de la fraction volumique de ZnO pour différents niveaux de dopage n sans pièges de surface. On voit, qu'avec cette nouvelle géométrie de cellule unitaire et ces conditions périodiques, il apparaît un maximum de tension pour une valeur donnée de fraction volumique de ZnO correspondant à une densité surfacique de NFs optimale. L'effet bénéfique de la structure piézocomposite 1-3 est donc toujours présent même lorsque l'on prend en compte les propriétés SC du ZnO.

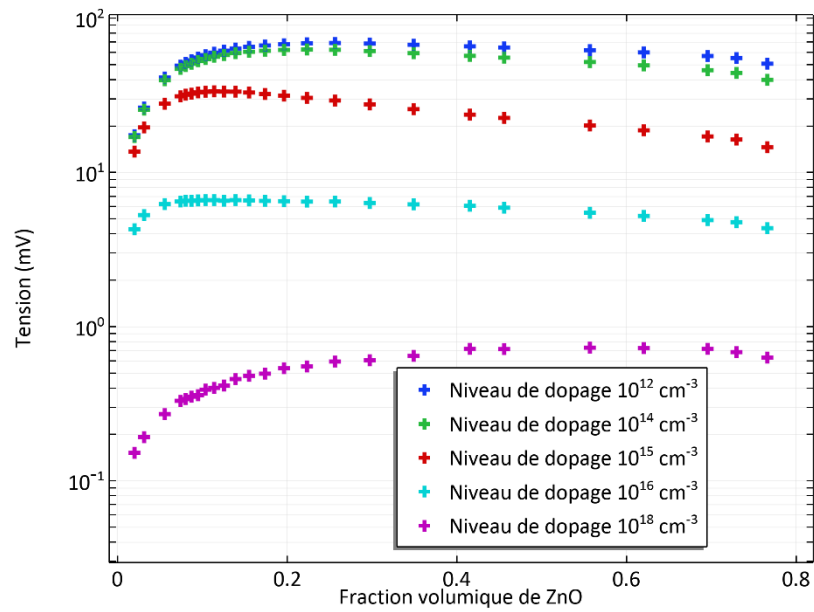


Figure 69 : Tension générée en fonction de la fraction volumique de ZnO pour différents niveaux de dopage n sans pièges de surface

On peut voir sur la Figure 70 que l'optimum de fraction volumique de ZnO et donc de densité surfacique de NFs dépend du niveau de dopage des NFs de ZnO.

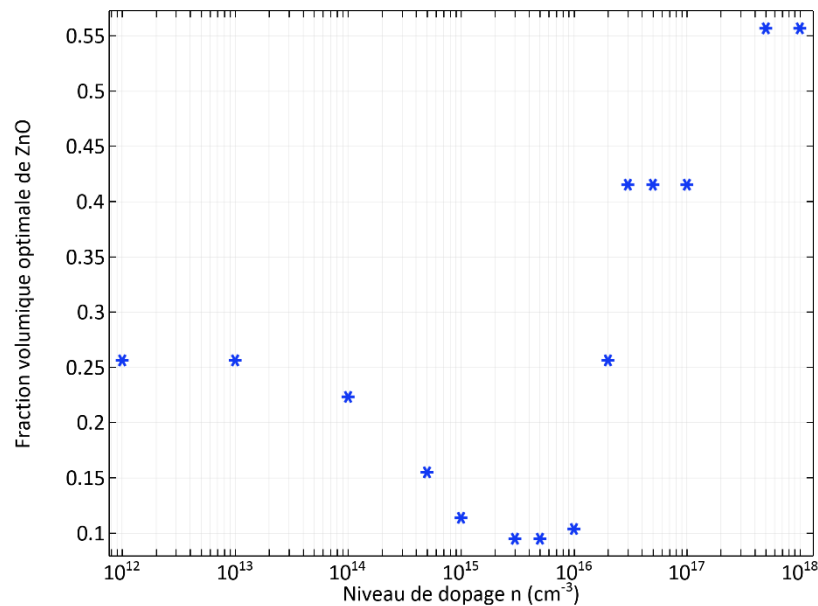


Figure 70 : Fraction volumique de ZnO optimale pour différents niveaux de dopage n sans pièges de surface

Des vues en coupe dans le plan médian de la cellule unitaire #2-6 montrant la répartition du potentiel électrique sont représentées sur la Figure 71 pour différentes fractions volumiques de ZnO et différents niveaux de dopage n .

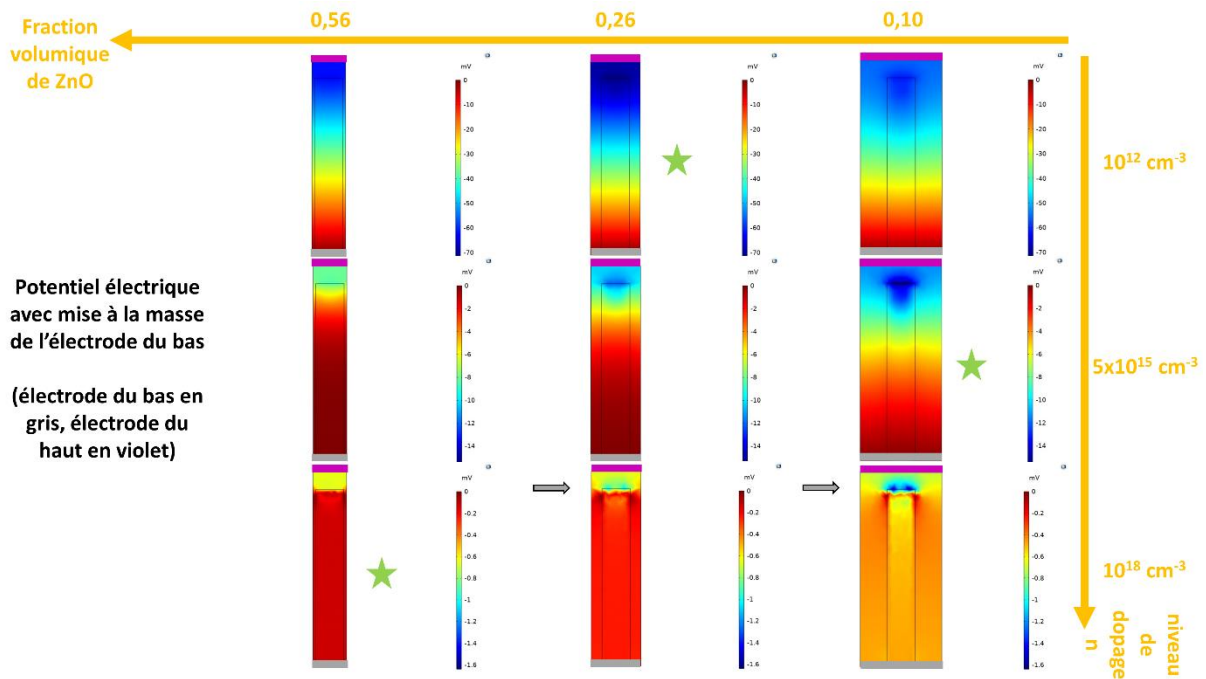


Figure 71 : Vues en coupe de la cellule unitaire avec la distribution de potentiel électrique pour différents niveaux de dopage n et différentes fractions volumiques de ZnO sans pièges de surface (étoiles vertes : cas optimaux)

Il peut être vu dans cette Figure 71 que l'effet bénéfique du polymère dans la structure piézocomposite 1-3 est modulé par les électrons libres dus aux propriétés SC du ZnO. Pour des forts niveaux de dopage n et une largeur de polymère élevée, le potentiel électrique varie beaucoup entre la partie haute du NF et l'électrode du haut (voir les flèches grises). Ces variations importantes dans le profil de potentiel électrique sont dues en particulier à des discontinuités du champ électrique. Ces discontinuités apparaissent dans la partie haute du NF de ZnO où il y a une forte densité électronique et à l'interface ZnO/polymère où des charges surfaciques de polarisation sont présentes.

On peut voir ces phénomènes sur la Figure 72, la Figure 73 et la Figure 74 qui représentent l'évolution du potentiel électrique (sans aucune mise à la masse sur les électrodes de la cellule unitaire #2-6) le long de l'axe de symétrie de révolution du NF de ZnO pour différents niveaux de dopage et pour différentes fractions volumiques de ZnO. Sur ces figures, la ligne continue grise représente l'électrode du bas, la ligne discontinue orange l'interface ZnO/polymère et la ligne continue violette l'électrode du haut.

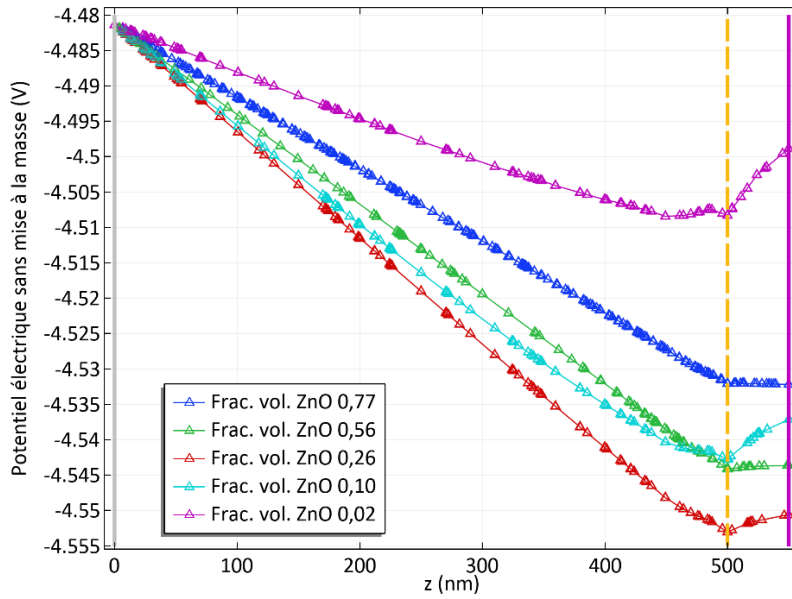


Figure 72 : Évolution du potentiel électrique le long de l'axe de la cellule unitaire pour différentes fractions volumiques et pour un faible dopage n sans pièges de surface

On peut voir, sur la Figure 72, que, pour un faible dopage n, les profils de potentiel dans le NF sont quasiment linéaires (comme pour un matériau PZ sans propriétés SC) et que la réponse piézoélectrique dans le ZnO est maximale pour une fraction volumique de 26%. Dans la couche capacitive de polymère, la pente du potentiel change du fait de la discontinuité à l'interface ZnO/polymère (présence des charges de surface de polarisation piézoélectriques) mais les courbes pour différentes fractions volumiques de ZnO ne se croisent pas.

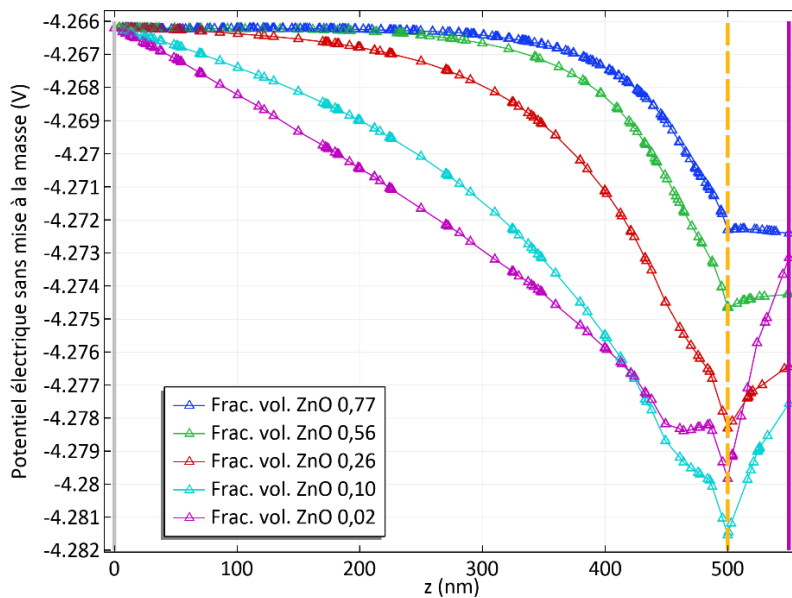


Figure 73 : Évolution du potentiel électrique le long de l'axe de la cellule unitaire pour différentes fractions volumiques et pour un dopage n moyen sans pièges de surface

Sur la Figure 73, qui correspond à un dopage n moyen de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, les profils de potentiel dans le NF ressemblent à ceux de la Figure 45 dans la Section 2.1.2 (non linéarité due aux effets SCs). La réponse piézoélectrique dans le ZnO est maximale pour une fraction volumique de 10%. La même évolution de potentiel est obtenue dans la couche capacitive de polymère que sur la Figure 72 mais certaines courbes se croisent (plus la fraction volumique de ZnO est faible plus la pente du potentiel est élevée dans le polymère).

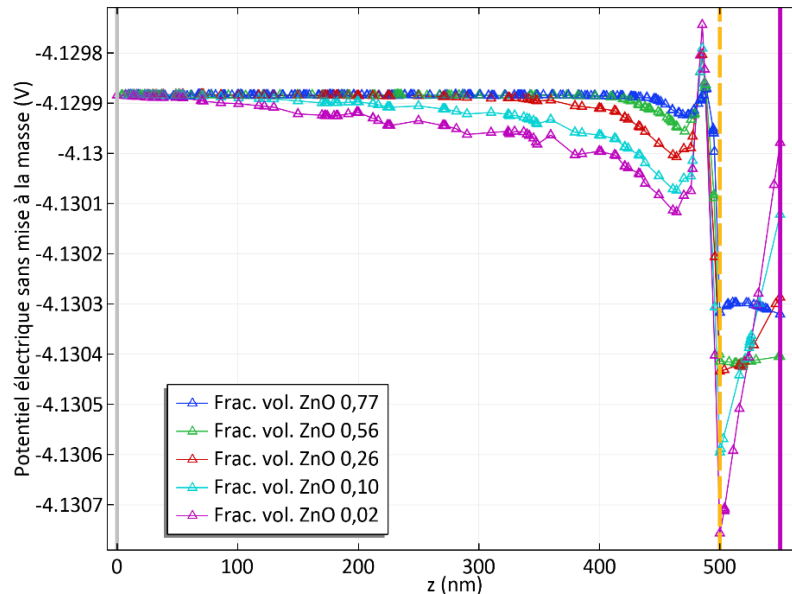


Figure 74 : Évolution du potentiel électrique le long de l'axe de la cellule unitaire pour différentes fractions volumiques et pour un dopage n très élevé sans pièges de surface

Sur la Figure 74, qui correspond à un dopage très élevé de 10^{18} cm^{-3} , pour $z < 450 \text{ nm}$, les profils de potentiel dans le NF sont similaires des profils obtenus sur la Figure 73 avec un dopage moyen : la réponse piézoélectrique est maximale dans le ZnO pour une fraction volumique de ZnO de 2%. Plus le niveau de dopage n est élevé, plus la fraction volumique optimale de ZnO est faible car il faut plus de souplesse élastique dans le piézocomposite 1-3 pour compenser l'effet d'écrantage du piézopotential par les électrons libres. La présence de la couche capacitive de polymère influence l'évolution du potentiel du NF pour $z > 450 \text{ nm}$. Comme précédemment, l'inversion de pente est plus importante pour des faibles valeurs de fraction volumique de ZnO.

Dans cette étude sur la tension générée par un NG piézocomposite 1-3 en mode capacitif à base de NFs de ZnO étudié à l'aide du modèle couplé PZ et SC, on voit apparaître un compromis au niveau de l'utilisation du polymère entre les effets mécaniques de la matrice et

les effets électriques induits à la fois par la matrice polymère et par la couche capacitive au dessus des NFs.

Il semble très difficile de valider par l'expérience cette tendance sur la densité surfacique de NFs optimale en fonction du niveau de dopage des NFs de ZnO. En effet, faire varier la densité de NFs sur un même type de substrat modifierait également leur morphologie (longueur, rayon) et donc leur réponse piézoélectrique individuelle.

Pour finir, les pièges de surfaces sont maintenant pris en compte sur les courbes de la Figure 75 qui représente la tension générée aux bornes de la cellule unitaire #2-6 en fonction de la fraction volumique de ZnO, pour différentes valeurs de densité de pièges de surface et la même valeur très élevée de dopage n de 10^{18} cm^{-3} .

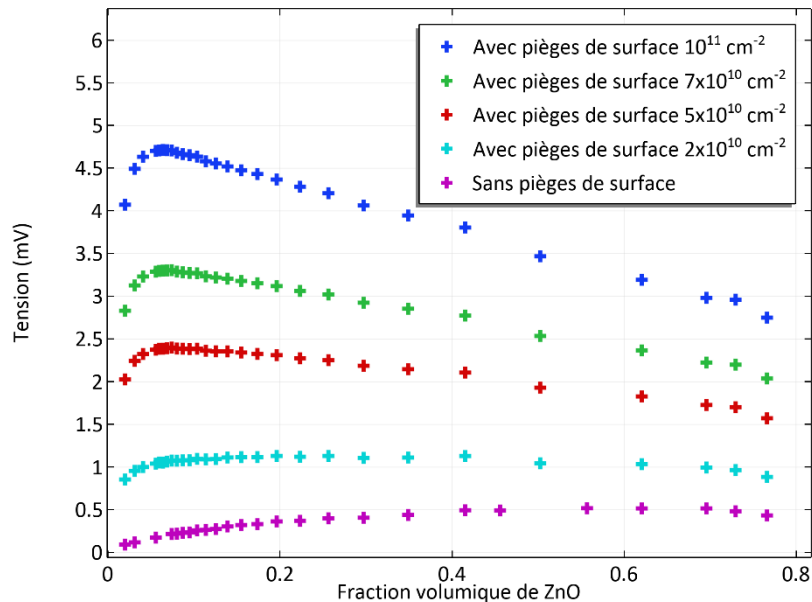


Figure 75 : Tension générée en fonction de la fraction volumique de ZnO pour un dopage n très élevé et pour différentes densités de pièges de surface

On peut voir sur cette Figure 75 que l'effet bénéfique de la structure piézocomposite 1-3 crée un optimum qui se décale progressivement vers 6% de fraction volumique de ZnO quand la densité de pièges de surface augmente. Cet optimum est beaucoup plus marqué pour des densités de pièges de surface élevées. Cela semble cohérent avec les caractéristiques d'un piézocomposite 1-3 sans propriétés SC (voir Figure 66) : l'effet d'écrantage est réduit du fait de la présence des pièges de surface qui captent une partie des électrons libres du ZnO et créent une zone de déplétion sous la surface latérale du NF (voir Figure 53).

Dans le cas d'un très fort dopage de 10^{18} cm^{-3} et d'une densité de pièges de surface de 10^{11} cm^{-2} , comme montré sur la Figure 75, une tension maximale de 5 mV est atteinte pour une fraction volumique de ZnO optimale égale à 6%. Or en se référant à la Figure 55 de la Section 2.4, la tension générée est encore multipliée par 20 quand la densité de pièges de surface augmente de 10^{11} à 10^{12} cm^{-2} . En suivant cette tendance, la tension obtenue pour cette dernière valeur de densité de pièges de surface, qui est l'ordre de grandeur déduit de mesures expérimentales sur des NFs de ZnO [2-28], serait de 100 mV, ce qui se rapproche des valeurs expérimentales (voir Tableau 8).

La Figure 76 montre que l'optimum de fraction volumique de ZnO diminue lorsque la densité de pièges de surface augmente : plus la zone de déplétion créée est grande, moins l'écrantage est important et donc moins il y a besoin de matériau actif.

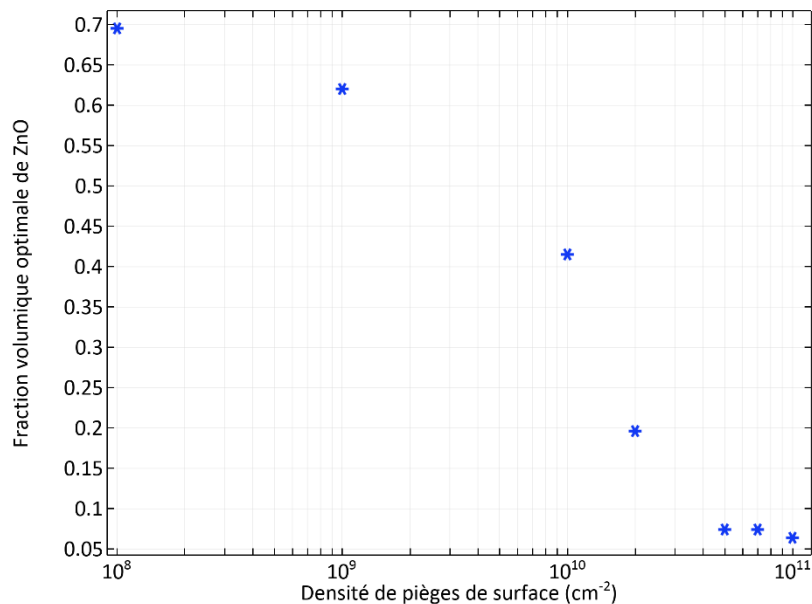


Figure 76 : Fraction volumique de ZnO optimale pour différentes densités de pièges de surface et pour un dopage n très élevé

Ces deux dernières études montrent que viser une densité surfacique de NFs optimale dans le cadre d'un processus de fabrication de NGs requiert de connaître deux propriétés SC majeures des NFs de ZnO : leur niveau de dopage n et leur densité de pièges de surface. Ces grandeurs sont difficiles à contrôler et peuvent varier de façon significative d'une fabrication à une autre, même avec le même procédé et les mêmes matériaux.

Pour les NGs fabriqués au laboratoire GREMAN avec des couches d'ensemencement Au/ZnO ou ITO/ZnO, la densité surfacique des NFs est de l'ordre de 40 NFs/ μm^2 pour un rayon moyen de NF de 35 nm [2-10]. Ces valeurs expérimentales donnent une fraction volumique de ZnO légèrement supérieure à 15%, qui est plus élevée que la valeur optimale estimée par la simulation pour le niveau de dopage de 10^{18} cm^{-3} et la densité de pièges de surface de 10^{12} cm^{-2} de nos NFs de ZnO. Si nous voulions prouver expérimentalement la présence d'un optimum de densité, il faudrait être capable de fabriquer un ensemble d'échantillons de densités croissantes sur une gamme suffisamment large. Or, le procédé actuel ne permet pas d'obtenir des faibles densités de NFs bien orientés et homogènes en formes et dimensions [2-33] et [2-34].

***Certaines sections de ce chapitre ont fait l'objet d'un oral aux 10^e JNRSE (Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage de l'Énergie) en Juin 2021.
L'ensemble de ce chapitre a fait l'objet d'un article dans la revue « Advanced Theory and Simulations » de Wiley en Août 2023 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300369>)***

Conclusion du Chapitre 2

Dans ce chapitre, un couplage entre les propriétés piézoélectriques et semiconductrices pour des simulations FEM a été présenté pour prédire la tension générée par des nanogénérateurs à base de nanofils piézo-semiconducteurs en ZnO, GaN ou tout autre matériau III-N dans le contexte de la récupération d'énergie mécanique ou des capteurs de force auto-alimentés.

Nous avons montré les effets majeurs dus à ces propriétés SC sur la tension générée par des NFs de ZnO enrobés dans une matrice polymère (Parylène C) dans des conditions de compression permanente. En particulier, nous avons étudié l'influence du niveau de dopage des NFs ainsi que leur densité de pièges de surface. La prise en compte de ces pièges de surface peut multiplier jusqu'à 100 la tension générée. Maximiser cette densité de pièges de surface en diminuant le diamètre des NFs [2-28] ou en contrôlant l'environnement lors de la fabrication des NFs [2-26] est une piste intéressante pour augmenter les performances d'un tel dispositif. Le chapitre suivant confirmera l'intérêt de ces pistes en se basant sur des études énergétiques en régime dynamique.

L'influence de la matrice polymère autour des NFs, créant une structure piézocomposite 1-3 surmonté d'une couche capacitive, implique l'existence d'un optimum de densité surfacique de NFs qui dépend du niveau de dopage n et de la densité des pièges de surface. Ces deux grandeurs étant difficiles à contrôler, il est difficile d'ajuster la densité de NFs pour obtenir cet optimum qui semble pourtant être un paramètre stratégique dans le design de NGs efficaces.

Néanmoins, il y a toujours un gap entre les valeurs de tension expérimentales et simulées. Plus précisément, ce gap dépend du type d'expériences menées sur les NGs testés. Il existe de grandes disparités dans les conditions expérimentales entre par exemple des modes d'excitation dynamique en impact [2-21] qui peuvent donner une tension jusqu'à 37 V et des modes d'excitation dynamique en contact [2-24] qui donnent une tension de 170 mV pour une compression annoncée similaire. D'autres phénomènes comme la triboélectricité peuvent également grandement affecter la tension obtenue car il est connu que ce phénomène apparaît de manière beaucoup plus importante lors d'une excitation en impact qu'en contact [2-35].

L'apport du modèle couplé PZ-SC développé dans ce travail est présenté dans le Tableau 15.

	[2-36]	[2-32]	[2-16]	[2-8]	[2-27]	Mon travail	Remarques
Couplage PZ-SC bidirectionnel en temporel (variables identiques dans les deux modules)	✗*	✓*	✓**	✓***	✓***	✓	*seulement effet PZ direct en statique *dopage modélisé par charge volumique cste **aucune explication ***dopage modélisé par charge volumique en lien avec effets SC
Prise en compte des pièges de surface (recombinaison porteurs de charges libres avec des pièges de densité surfacique spécifique et à des niveaux d'énergie spécifiques)	✗	✗	✗	✓☐	✓☐	✓	☐pièges de surface modélisés par charge surfacique indépendante des niveaux d'énergie
Prise en compte de la nature des contacts métalliques (type ohmique ou Schottky)	✗	✗	✓**	✗	✗	✓	**aucune explication
Possibilité de connecter un circuit électrique externe	✗	✗	✓**	✗	✗	✓	**aucune explication

Tableau 15 : Apport du modèle couplé

Références du Chapitre 2

- [2-1] E. Lefeuvre, G. Sebald, D. Guyomar, M. Lallart, et C. Richard, « Materials, structures and power interfaces for efficient piezoelectric energy harvesting », *J Electroceram*, vol. 22, n° 1, p. 171-179, févr. 2009, <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9361-6>
- [2-2] X. Zhang *et al.*, « Characterizing and Optimizing Piezoelectric Response of ZnO Nanowire/PMMA Composite-Based Sensor », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 7, Art. n° 7, juill. 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11071712>
- [2-3] O. Graton, « [Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils d'Oxyde de Zinc](#) », Thèse, Université François Rabelais, Tours, 2012.
- [2-4] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, A. S. Dahiya, N. Camara, L.-P. Tran Huu Hue, et M. Lethiecq, « Evaluation of the performance of a piezoelectric nanowire-based composite microgenerator », in *2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)*, juill. 2013, p. 298-301. <https://doi.org/10.1109/ISAF.2013.6748701>
- [2-5] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, L. P. T. H. Hue, et M. Lethiecq, « Strategy of modelling and simulation of electromechanical conversion in ZnO nanowires », *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, n° 2, p. 85-90, févr. 2013, <https://doi.org/10.1179/1743676112Y.0000000029>
- [2-6] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, A. S. Dahiya, N. Camara, L.-P. T. H. Hue, et M. Lethiecq, « Equivalent circuit model of a nanogenerator based on a piezoelectric nanowire–polymer composite », *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 7, n° 10, p. 915-918, 2013, <https://doi.org/10.1002/pssr.201308017>
- [2-7] S. Boubenia, « [Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo-semiconducteurs : modélisation, fabrication et caractérisation](#) », Thèse, Université de Tours, 2019.
- [2-8] R. Tao, M. Mouis, et G. Ardila, « Unveiling the Influence of Surface Fermi Level Pinning on the Piezoelectric Response of Semiconducting Nanowires », *Advanced Electronic Materials*, vol. 4, n° 1, p. 1700299, 2018, <https://doi.org/10.1002/aelm.201700299>
- [2-9] A. J. Lopez Garcia, M. Mouis, A. Cresti, R. Tao, et G. Ardila, « Influence of slow or fast surface traps on the amplitude and symmetry of the piezoelectric response of semiconducting-nanowire-based transducers », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 55, n° 40, p. 405502, oct. 2022, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac8251>
- [2-10] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 6, Art. n° 6, juin 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11061433>
- [2-11] C. Zhang, X. Wang, W. Chen, et J. Yang, « An analysis of the extension of a ZnO piezoelectric semiconductor nanofiber under an axial force », *Smart Mater. Struct.*, vol. 26, n° 2, p. 025030, janv. 2017, <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa542e>

- [2-12] W. A. Smith et B. A. Auld, « Modeling 1-3 composite piezoelectrics: thickness-mode oscillations », *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, vol. 38, n° 1, p. 40-47, janv. 1991, <https://doi.org/10.1109/58.67833>
- [2-13] A. J. Lopez Garcia, M. Mouis, V. Consonni, et G. Ardila, « Dimensional Roadmap for Maximizing the Piezoelectrical Response of ZnO Nanowire-Based Transducers: Impact of Growth Method », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 4, Art. n° 4, avr. 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11040941>
- [2-14] D. Royer et E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids I: Free and Guided Propagation*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [2-15] R. Araneo, G. Lovat, P. Burghignoli, et C. Falconi, « Piezo-Semiconductive Quasi-1D Nanodevices with or without Anti-Symmetry », *Advanced Materials*, vol. 24, n° 34, p. 4719-4724, 2012, <https://doi.org/10.1002/adma.201104588>
- [2-16] R. Dauksevicius, R. Gaidys, E. P. O'Reilly, et M. Seifikar, « Multiphysics Model of Encapsulated Piezoelectric-semiconducting Nanowire with Schottky Contacts and External Capacitive Circuit », *Procedia Engineering*, vol. 120, p. 896-901, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.777>
- [2-17] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, et Z. L. Wang, « Performance Optimization of Vertical Nanowire-based Piezoelectric Nanogenerators », *Advanced Functional Materials*, vol. 24, n° 7, p. 971-977, 2014, <https://doi.org/10.1002/adfm.201302157>
- [2-18] G. Romano, G. Mantini, A. Di Carlo, A. D'Amico, C. Falconi, et Z. Wang, « Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators », *Nanotechnology*, vol. 22, p. 465401, nov. 2011, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/46/465401>
- [2-19] C. Justeau, T. Slimani Tlemcani, G. Poulin-Vittrant, K. Nadaud, et 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*, vol. 12, n° 16, Art. n° 16, janv. 2019, <https://doi.org/10.3390/ma12162511>
- [2-20] A. S. Dahiya *et al.*, « Zinc oxide nanowire-parylene nanocomposite based stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1052, p. 012028, juill. 2018, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1052/1/012028>
- [2-21] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, et Z. L. Wang, « Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 6, p. 3086-3090, juin 2012, <https://doi.org/10.1021/nl300972f>
- [2-22] L. Serairi et Y. Leprince-Wang, « ZnO Nanowire-Based Piezoelectric Nanogenerator Device Performance Tests », *Crystals*, vol. 12, n° 8, Art. n° 8, août 2022, <https://doi.org/10.3390/cryst12081023>
- [2-23] R. S. Kammel et R. S. Sabry, « Effects of the aspect ratio of ZnO nanorods on the performance of piezoelectric nanogenerators », *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 4, n° 3, p. 420-424, sept. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.isamd.2019.08.002>

- [2-24] D.-M. Shin *et al.*, « Freestanding ZnO nanorod/graphene/ZnO nanorod epitaxial double heterostructure for improved piezoelectric nanogenerators », *Nano Energy*, vol. 12, p. 268-277, mars 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.040>
- [2-25] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. in Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13592-7>
- [2-26] J. A. Röhr, J. Sá, et S. J. Konezny, « The role of adsorbates in the green emission and conductivity of zinc oxide », *Commun Chem*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, mai 2019, <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0153-0>
- [2-27] A. J. Lopez Garcia, M. Mouis, T. Jalabert, A. Cresti, et G. Ardila, « Length and polarity dependent saturation of the electromechanical response of piezoelectric semiconducting nanowires », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2023, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acbc86>
- [2-28] A. Soudi, C.-H. Hsu, et Y. Gu, « Diameter-Dependent Surface Photovoltage and Surface State Density in Single Semiconductor Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 10, p. 5111-5116, oct. 2012, <https://doi.org/10.1021/nl301863e>
- [2-29] M. R. Hasan, S.-H. Baek, K. S. Seong, J. H. Kim, et I.-K. Park, « Hierarchical ZnO Nanorods on Si Micropillar Arrays for Performance Enhancement of Piezoelectric Nanogenerators », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 10, p. 5768-5774, mars 2015, <https://doi.org/10.1021/am5085379>
- [2-30] C. Opoku, A. S. Dahiya, F. Cayrel, G. Poulin-Vittrant, D. Alquier, et N. Camara, « Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 86, p. 69925-69931, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA11450K>
- [2-31] A. S. Dahiya, F. Morini, S. Boubenia, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Organic/Inorganic Hybrid Stretchable Piezoelectric Nanogenerators for Self-Powered Wearable Electronics », *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, n° 2, p. 1700249, 2018, <https://doi.org/10.1002/admt.201700249>
- [2-32] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montes, M. Mouis, et Z. L. Wang, « Design and Guideline Rules for the Performance Improvement of Vertically Integrated Nanogenerator », *Journal of Energy and Power Engineering*, vol. 7, p. 1816-1820, 2013.
- [2-33] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, et D. Alquier, « Deposition Time and Annealing Effects of ZnO Seed Layer on Enhancing Vertical Alignment of Piezoelectric ZnO Nanowires », *Chemosensors*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, <https://doi.org/10.3390/chemosensors7010007>
- [2-34] K. Sekar *et al.*, « Low-Temperature Hydrothermal Growth of ZnO Nanowires on AZO Substrates for FACsPb(IBr)3 Perovskite Solar Cells », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 12, Art. n° 12, janv. 2022, <https://doi.org/10.3390/nano12122093>
- [2-35] A. Šutka, P. C. Sherrell, N. A. Shepelin, L. Lapčinskis, K. Mālnieks, et A. V. Ellis, « Measuring Piezoelectric Output—Fact or Friction? », *Adv. Mater.*, p. 2002979, juill. 2020, <https://doi.org/10.1002/adma.202002979>

- [2-36] Y. Gao et Z. L. Wang, « Equilibrium Potential of Free Charge Carriers in a Bent Piezoelectric Semiconductive Nanowire », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 3, p. 1103-1110, mars 2009, <https://doi.org/10.1021/nl803547f>

CHAPITRE 3 :

Bilan d'énergie convertie et récupérée, paramètres influents

Table des matières du Chapitre 3

<i>CHAPITRE 3 : Bilan d'énergie convertie et récupérée, paramètres influents</i>	134
<i>Introduction du Chapitre 3</i>	136
3.1. Étude énergétique avec effet piézoélectrique seul	137
3.1.1. Remarques préliminaires sur les propriétés semiconductrices du ZnO	137
3.1.2. Modèle utilisé pour le nanogénérateur	137
3.1.3. Effet de dépolarisation du cristal	139
3.1.4. Aspects énergétiques généraux.....	140
3.1.5. Étude du système {nanofil de ZnO ; résistance externe} lors d'une « décharge » électrique ..	143
3.1.5.1. Cas de la « décharge » électrique à déformation constante	145
3.1.5.2. Cas de la « décharge » électrique à déformation variable	147
3.1.6. Étude du système {nanofil de ZnO ; résistance externe} lors d'un cycle mécanique	148
3.2. Étude énergétique avec effets piézoélectrique et semiconducteur couplés	150
3.2.1. Ajout d'une couche capacitive : comparaison avec ou sans propriétés semiconductrices	151
3.2.1.1. Influence du dopage sur l'énergie récupérée.....	153
3.2.1.2. Influence des pièges de surface sur l'énergie récupérée	155
3.2.1.3. Influence de la permittivité diélectrique des nanofils de ZnO sur l'énergie récupérée	156
3.2.1.4. Influence des propriétés de la couche de polymère sur l'énergie récupérée	158
3.2.1.4.1. Influence de l'épaisseur de la couche de polymère sur l'énergie récupérée.....	158
3.2.1.4.2. Influence de la permittivité diélectrique du polymère sur l'énergie récupérée	160
3.2.1.4.3. Influence du module d'Young du polymère sur l'énergie récupérée.....	161
3.2.1.5. Adaptation de la résistance de charge en fonction du temps caractéristique de l'excitation mécanique	162
3.2.2. Choix différencié pour la matrice et la couche capacitive	164
3.2.3. Étude du choix d'un polymère semiconducteur de type p pour la matrice polymère	165
<i>Conclusion du Chapitre 3</i>	169
<i>References du Chapitre 3</i>	171

Introduction du Chapitre 3

L'objectif de ce chapitre est d'étudier, grâce à la simulation et d'un point de vue énergétique, la conversion de l'énergie mécanique, reçue lors d'une sollicitation mécanique extérieure, en énergie électrique par effet piézoélectrique direct dans une cellule unitaire issue d'un NG à base de NFs de ZnO. L'extensivité de l'énergie permet de généraliser ces bilans énergétiques au NG complet en multipliant la quantité d'énergie récupérée par cellule unitaire par le nombre de cellules unitaires présentes dans le dispositif complet.

Dans la première partie de ce chapitre, seul le phénomène piézoélectrique est considéré (pas de propriétés SC prises en compte) pour poser les bases énergétiques de ces mécanismes de conversion et de transfert vers un circuit électrique extérieur. Les propriétés SC sont ensuite ajoutées dans la seconde partie en utilisant le modèle couplé décrit au chapitre précédent. Ceci permet ensuite d'étudier les paramètres influents sur la récupération d'énergie, qu'ils soient intrinsèques aux matériaux (comme la piézoélectricité ou les propriétés semiconductrices) ou en lien avec le circuit électrique de récupération (comme la valeur de la résistance de charge).

Nous avons étudié, dans le chapitre précédent, l'intérêt de la structure piezocomposite 1-3 que nous ne considérerons pas ici dans le but de simplifier les études.

3.1. Étude énergétique avec effet piézoélectrique seul

3.1.1. Remarques préliminaires sur les propriétés semiconductrices du ZnO

Comme évoqué au chapitre précédent, les propriétés semiconductrices du ZnO inhibent en partie l'effet piézoélectrique direct utilisé dans la récupération d'énergie du fait de la présence d'électrons libres (très nombreux dans le cas du ZnO synthétisé par voie hydrothermale [3-1]). Ces électrons écrantent les charges liées obtenues par polarisation et entraîne une diminution de la tension générée mais également de l'énergie électrique récupérée.

Néanmoins, cette modulation à la baisse laisse inchangés les fondements de cet effet piézoélectrique direct, à savoir la déformation des mailles cristallines entraînant la séparation des barycentres des charges liées positives (cations Zn^{2+}) et négatives (anions O^{2-}).

Dans la première partie de ce chapitre, seules les propriétés piézoélectriques du ZnO seront prises en compte dans les simulations numériques par F.E.M. du logiciel *COMSOL Multiphysics*® par soucis de simplification. Dans la seconde partie du chapitre, nous utiliserons le modèle de couplage piézo-semiconducteur mis au point à l'aide de ce logiciel [3-2] et [3-3]. Les résultats obtenus lors de cette première partie seront donc complétés dans la seconde partie pour se rapprocher de la réalité des phénomènes présents dans les NGs piézoélectriques fabriqués au GREMAN.

3.1.2. Modèle utilisé pour le nanogénérateur

Dans cette première partie, nous étudions, avec l'aide du logiciel *COMSOL Multiphysics*®, une cellule unitaire d'un nanogénérateur piézoélectrique à base de nanofils de ZnO sans prendre en compte les propriétés semiconductrices de ce dernier afin de discuter du mécanisme de récupération d'énergie.

Cette cellule unitaire #3-1 correspond à un nanofil de ZnO placé entre une électrode inférieure mise à la masse et une électrode supérieure. Le tout est soumis à des forces compressives qui s'appliquent sur l'électrode supérieure comme indiqué sur la Figure 77. On considère que le NF de ZnO (monocristal de forme wurtzite (classe 6mm) obtenu par croissance hydrothermale

sur une sous-couche de nucléation en ZnO) a une polarité Zn [3-4]. De plus, on considère dans toutes les simulations que la géométrie de ce NF reste dans une même approximation : cylindrique d'axe de révolution z confondu avec l'axe c du cristal, de rayon $R_{NF} = 40$ nm et de hauteur $h_{NF} = 500$ nm (mêmes valeurs qu'au Chapitre 2).

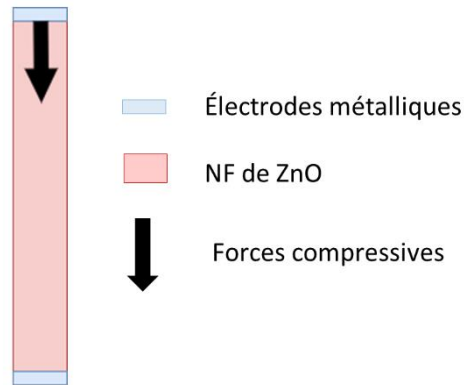


Figure 77 : Cellule unitaire #3-1 soumise à des forces de compression uniformes

Au niveau des phénomènes mécaniques, on considère que le matériau ZnO reste dans un domaine élastique linéaire vu les faibles contraintes mécaniques appliquées au système.

Le facteur de forme h_{NF}/R_{NF} du NF de ZnO est suffisamment élevé pour pouvoir simplifier l'étude 3D en étude 1D le long de l'axe z .

En reprenant les équations constitutives de la piézoélectricité linéaire (en notation contractée de Voigt) en mode 33, nous avons, pour le NF de ZnO étudié en prenant comme variables d'état indépendantes S_3 et E_3 :

$$T_3 = c_{33}^E S_3 - e_{33} E_3 \quad \text{Équation 3-1}$$

$$P_3 = e_{33} S_3 + \epsilon_0 \chi_{el,33}^S E_3 \quad \text{Équation 3-2}$$

L'Équation 3-2 permet de mettre en évidence un terme de polarisation d'origine mécanique $e_{33} S_3$ qui correspond au terme de couplage de l'effet piézoélectrique direct et un terme de polarisation d'origine électrique $\epsilon_0 \chi_{el,33}^S E_3$ qui découle de la polarisabilité du cristal de ZnO sous l'effet d'un champ électrique.

3.1.3. Effet de dépolarisation du cristal

On considère un opérateur extérieur qui appuie sur la face supérieure de la cellule unitaire #3-1. On considère également dans ce contexte de sollicitation mécanique extérieure, que ces forces de compression sont réparties de façon homogène sur cette face et que leurs normes sont égales. Ceci entraîne l'apparition d'un champ de déformation S_3 négatif en lien avec la compression globale. Dans le cas du NF de ZnO de polarité Zn, le coefficient piézoélectrique e_{33} est positif [3-4] et [3-5] ce qui implique que le terme de polarisation d'origine mécanique $e_{33}S_3$ suite à une compression est négatif (voir Chapitre 1). Cet effet piézoélectrique direct crée l'apparition d'un champ électrique E_3 qui est lui positif comme indiqué sur la Figure 78.

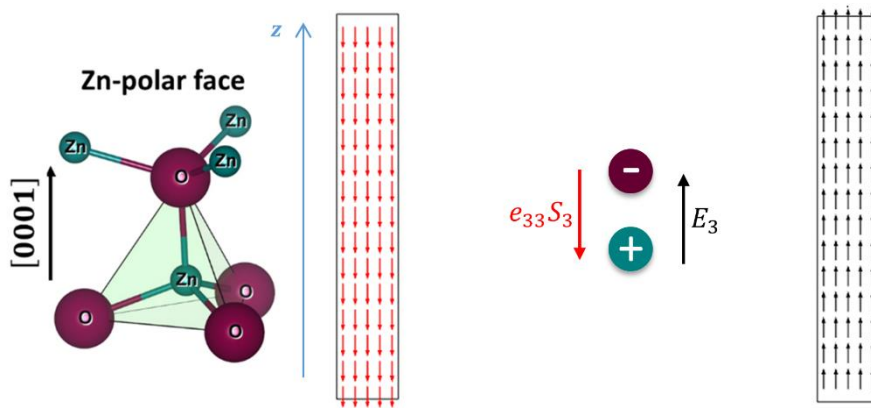


Figure 78 : Effet piézoélectrique direct pour un NF de ZnO comprimé de polarité Zn (image de gauche d'après [3-4])

L'apparition de ce champ électrique E_3 dans le cristal entraîne un réarrangement des charges liées de ce dernier en lien avec sa polarisabilité. En effet, un cristal iono-covalent comme le ZnO peut être vu comme un ensemble de charges reliées entre elles par des forces de rappel élastiques. On distingue habituellement la polarisation ionique et la polarisation électronique mais elles sont la plupart du temps couplées. Dans la suite de l'article, nous ne ferons pas cette distinction et nous considérerons l'ensemble de la polarisation d'origine électrique dans le terme $\epsilon_0 \chi_{el,33}^S E_3$ en utilisant la susceptibilité électrique du ZnO à déformation constante en mode 33. À l'aide de la Figure 79, nous pouvons voir que cette polarisation d'origine électrique s'oppose à la polarisation d'origine mécanique qui lui a donné naissance. Ces deux contributions opposées s'ajoutent pour donner la polarisation P_3 à l'intérieur du ZnO (Équation 3-2).

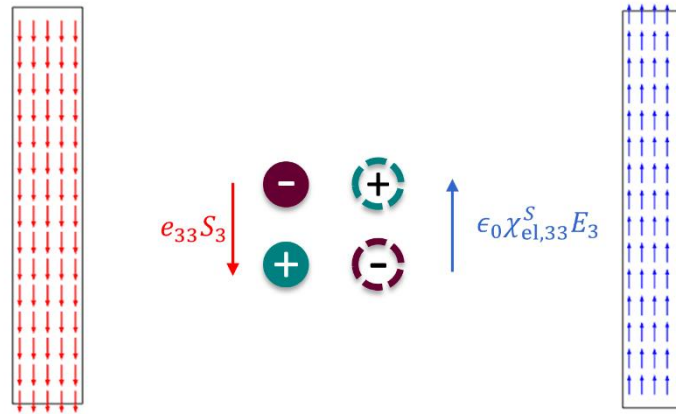


Figure 79 : Polarisation électrique d'origine mécanique et électrique

Ceci peut être vu comme une rétroaction négative de la part du cristal qui implique un effet de dépolérisation. Néanmoins cette dépolérisation d'origine électrique est d'amplitude plus faible que la polarisation d'origine mécanique ce qui implique que la polarisation totale P_3 est dans le sens de la polarisation d'origine mécanique $e_{33}S_3$.

3.1.4. Aspects énergétiques généraux

Dans toutes les études de ce chapitre, la sollicitation extérieure est toujours la même du point de vue des forces appliquées. Néanmoins, l'énergie mécanique apportée au système n'est pas la même car elle dépend de la déformation créée et donc du comportement rhéologique des matériaux utilisés. Toutefois, en considérant le milieu extérieur comme un opérateur délivrant une force (ou une accélération) connue et maîtrisée (exemple de la marche sur des dalles piézoélectriques), la quantité d'énergie électrique convertie puis transférée au circuit électrique extérieur ne dépend que de l'efficacité du système complet à effectuer cette conversion.

Afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans ce processus, nous séparerons celui-ci en deux parties : conversion d'énergie mécanique en énergie électrique par effet piézoélectrique direct dans le NF de ZnO au sein de la cellule unitaire et transfert de cette énergie électrique créée vers le circuit électrique extérieur.

En considérant une transformation réversible d'un système piézoélectrique, le premier principe de la thermodynamique écrit sous forme élémentaire et volumique (avec la température Θ et l'entropie volumique σ^{vol}) est :

$$dU^{\text{vol}} = \delta W_m^{\text{vol}} + \delta W_{\text{el}}^{\text{vol}} + \delta Q^{\text{vol}} \quad \text{Équation 3-3}$$

avec U^{vol} l'énergie interne volumique, W_m^{vol} le travail mécanique élastique par unité de volume, $W_{\text{el}}^{\text{vol}}$ le travail électrique de polarisation par unité de volume et Q^{vol} la chaleur par unité de volume.

Sachant que

$$\delta W_m^{\text{vol}} = T_{ij} dS_{ij} \quad \text{Équation 3-4}$$

$$\delta W_{\text{el}}^{\text{vol}} = E_i dD_i \quad \text{Équation 3-5}$$

$$\delta Q^{\text{vol}} = \Theta d\sigma^{\text{vol}} \quad \text{Équation 3-6}$$

on obtient :

$$dU^{\text{vol}} = T_{ij} dS_{ij} + E_i dD_i + \Theta d\sigma^{\text{vol}}. \quad \text{Équation 3-7}$$

En utilisant la définition de l'énergie libre volumique F^{vol}

$$F^{\text{vol}} = U^{\text{vol}} - \Theta \sigma^{\text{vol}} \quad \text{Équation 3-8}$$

on obtient :

$$dF^{\text{vol}} = T_{ij} dS_{ij} + E_i dD_i - \sigma^{\text{vol}} d\Theta \quad \text{Équation 3-9}$$

La durée des transformations étant très grande devant les constantes de temps des phénomènes, ces transformations peuvent être considérées comme quasi-statiques ce qui permet de considérer des transformations isothermes ($d\Theta = 0$), on a donc :

$$dF^{\text{vol}} = T_{ij} dS_{ij} + E_i dD_i \quad \text{Équation 3-10}$$

L'Équation 3-10 donne en notation de Voigt et pour le mode 33 :

$$dF^{\text{vol}} = T_3 dS_3 + E_3 dD_3 \quad \text{Équation 3-11}$$

Afin d'utiliser les variables d'état S_3 et E_3 , il est nécessaire d'introduire l'enthalpie libre électrique volumique G_{el}^{vol} [3-6] :

$$G_{el}^{vol} = F^{vol} - E_3 D_3 \quad \text{Équation 3-12}$$

On obtient ainsi :

$$dG_{el}^{vol} = T_3 dS_3 - D_3 dE_3 \quad \text{Équation 3-13}$$

En utilisant l'identité thermodynamique obtenue à l'Équation 3-13 et les équations constitutives de la piézoélectricité, à savoir l'Équation 3-1 et l'Équation 3-14,

$$D_3 = e_{33} S_3 + \epsilon_{33}^S E_3 \quad \text{Équation 3-14}$$

on obtient pour l'enthalpie libre électrique volumique d'un système piézoélectrique comme le nanofil de ZnO :

$$G_{el}^{vol} = \frac{1}{2} c_{33}^E S_3^2 - e_{33} S_3 E_3 - \frac{1}{2} \epsilon_{33}^S E_3^2 \quad \text{Équation 3-15}$$

On considère qu'en absence de sollicitation mécanique ou électrique extérieure, l'enthalpie libre électrique volumique est nulle.

L'Équation 3-15 permet de mettre en évidence trois termes pour cette enthalpie libre électrique volumique : un terme purement mécanique $\frac{1}{2} c_{33}^E S_3^2$, un terme lié au couplage piézoélectrique $e_{33} S_3 E_3$ et un terme purement électrique $\frac{1}{2} \epsilon_{33}^S E_3^2$ [3-7].

Il est néanmoins intéressant de remarquer que si l'on utilise l'Équation 3-14 et l'Équation 3-15 dans l'Équation 3-12, on obtient :

$$F^{vol} = \frac{1}{2} c_{33}^E S_3^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{33}^S E_3^2 \quad \text{Équation 3-16}$$

L'Équation 3-16 montre que l'énergie libre volumique correspondant à la part de l'énergie interne volumique récupérable macroscopiquement est la somme de deux termes quadratiques correspondant à une énergie potentielle libre d'origine mécanique F_m^{vol} (due à

l'élasticité du matériau) et à une énergie potentielle libre d'origine électrique F_e^{vol} (due à la polarisation du matériau) [3-8] :

$$F_m^{vol} = \frac{1}{2} c_{33}^E S_3^2 \quad \text{Équation 3-17}$$

$$F_{el}^{vol} = \frac{1}{2} \epsilon_{33}^S E_3^2 \quad \text{Équation 3-18}$$

On obtient donc l'équation :

$$F^{vol} = F_m^{vol} + F_{el}^{vol} \quad \text{Équation 3-19}$$

Le bilan d'énergie libre volumique de l'Équation 3-16 montre que le terme de couplage apparaissant dans l'Équation 3-15 permet de mettre en évidence l'effet piézoélectrique en tant que phénomène de conversion d'énergie mais ne peut pas être considéré comme un « réservoir » d'énergie.

3.1.5. Étude du système {nanofil de ZnO ; résistance externe} lors d'une « décharge » électrique

Nous considérons que la cellule unitaire #3-1 est branchée via un interrupteur à un circuit électrique externe qui correspond dans cette étude à une résistance électrique R (voir Figure 80). Les conditions aux limites appliquées sur cette cellule unitaire #1 sont présentées dans le Tableau 16.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du NF de ZnO	Terminal (connection au circuit externe)	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale du NF de ZnO	Zéro charge	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Masse	Appui plan

Tableau 16 : Conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-1

Pour la suite du chapitre, les bilans d'énergie obtenus via les simulations seront effectués à l'aide d'un calcul intégral sur le volume \mathcal{V}_{NF} du NF pour passer des grandeurs locales

volumiques aux grandeurs globales. On considèra ensuite le passage de l'énergie libre d'une cellule unitaire F à celle du NG complet F_{NG} à l'aide de l'Équation 3-20 :

$$F_{NG} = NF$$

Équation 3-20

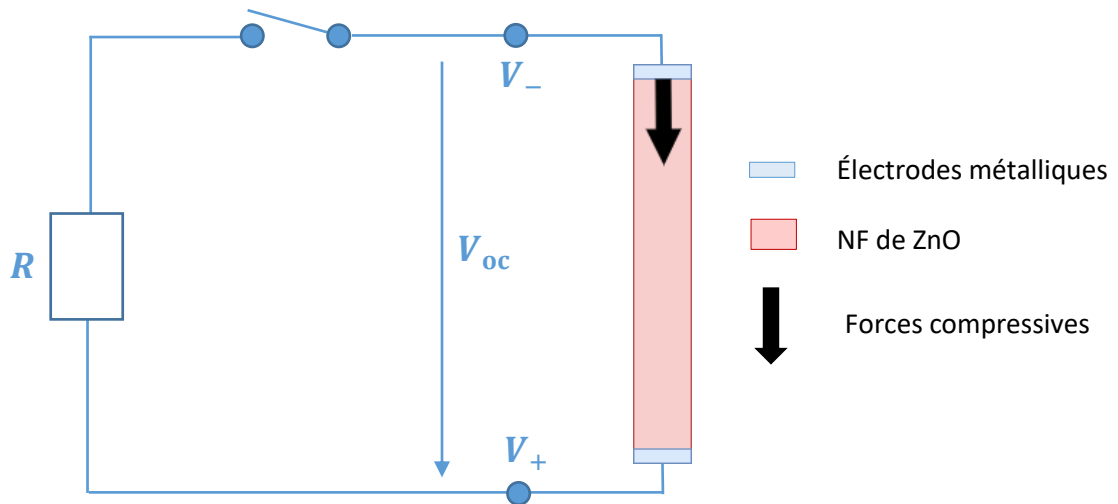


Figure 80 : Circuit électrique de récupération d'énergie avec NF de ZnO seul

Les électrodes métalliques ne correspondent pas à des domaines dans les modèles de simulation mais leur fonctionnalité électrique apparaît pour connecter le circuit externe aux différentes cellules unitaires utilisées dans ce chapitre.

Dans le cas de la Figure 80, les forces compressives (compression de 1 MPa) sont présentes en permanence et entraînent, par effet piézoélectrique direct, l'apparition d'une polarisation dans le NF de ZnO. Si l'on considère le NF et les électrodes métalliques aux extrémités de ce dernier, l'ensemble est équivalent à un condensateur chargé. Si l'on ferme l'interrupteur, ce condensateur va se « décharger » électriquement dans la résistance R du fait de l'apparition progressive de charges libres sur les électrodes métalliques. Ces charges libres proviennent du circuit électrique extérieur.

Cette « décharge » électrique transfère l'énergie électrique stockée dans le sous-système {NF de ZnO} vers le sous-système {résistance externe R } sous forme de travail électrique $W_{el,R} > 0$. Cet apport d'énergie électrique est en fait dissipé sous forme thermique dans la résistance par effet Joule.

L'évolution de la tension aux bornes du NF lors de cette « décharge » électrique est représentée dans la Figure 81 et elle est comparée à celle obtenue lors de la décharge d'un condensateur équivalent. La valeur de la résistance R a été choisie pour que le temps de « décharge » de la cellule unitaire soit de l'ordre de quelques secondes ($R = 10^{18} \Omega$). Les densités de NFs des NGs fabriqués au GREMAN sont la plupart du temps comprises entre 1 et 100 NFs μm^{-2} [3-9] et [3-10] ce qui correspond à un nombre moyen de NFs, $N = 10^9$ pour une surface active de 1 cm^{-2} . En considérant les NFs connectés en parallèle [3-11], on obtient une résistance équivalente plus réaliste pour le NG complet :

$$R_{\text{NG}} = \frac{R}{N} \quad \text{Équation 3-21}$$

En utilisant l'Équation 3-21, on obtient une résistance équivalente de $1 \text{ G}\Omega$ connectée au NG en utilisant la résistance de $10^{18} \Omega$ connectée à la cellule unitaire.

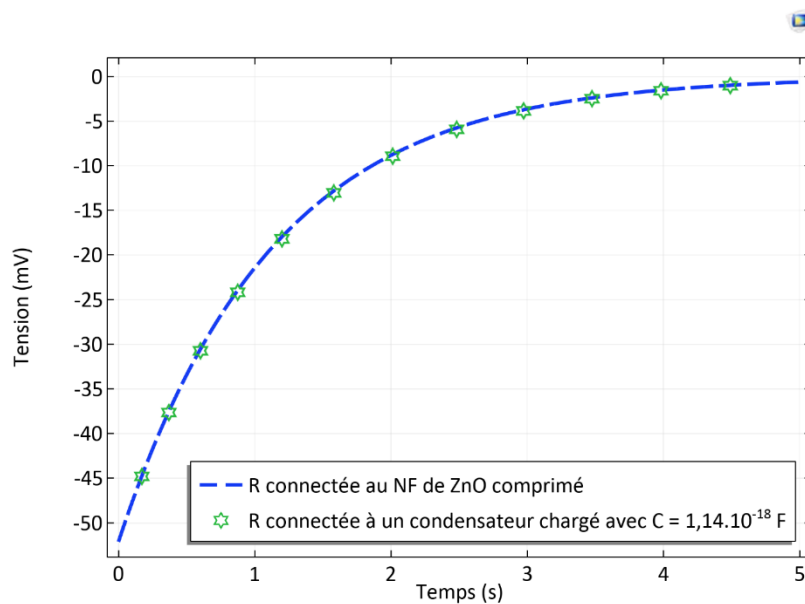


Figure 81 : "Décharge" électrique du NF dans la résistance de $10^{18} \Omega$

3.1.5.1. Cas de la « décharge » électrique à déformation constante

Une première étude énergétique de la décharge dans la résistance R est réalisée en considérant une déformation S_3 maintenue constante dans le NF afin de simplifier l'analyse des résultats. Cette hypothèse est évidemment irréaliste mais elle permet de conserver les

paramètres mécaniques constants au cours de la « décharge » électrique. L'énergie libre présente initialement dans le NF (au départ en circuit ouvert $D_3 = 0$) provient du travail mécanique fourni par l'opérateur $W_{m,op}(0)$ via les forces de compression qui génèrent une contrainte extérieure constante $|T_3| = T_{ext}$ et qui se calcule [3-12] à l'aide de :

$$F_{NF}(0) = W_{m,op}(0) = \iiint_{V_{NF}} \frac{1}{2} s_{33}^D T_{ext}^2 dV \quad \text{Équation 3-22}$$

La Figure 82 montre l'évolution de différentes énergies présentes dans le NF de ZnO et du travail électrique transféré à la résistance R lors de la « décharge » électrique à déformation constante. On définit l'énergie totale du système {NF de ZnO ; résistance externe} :

$$F_{tot}(t) = F_{NF}(t) + W_{el,R}(t) \quad \text{Équation 3-23}$$

Si l'on décompose l'énergie libre du NF de ZnO à l'aide de l'Équation 3-20, on obtient :

$$F_{tot}(t) = F_{m,NF}(t) + F_{el,NF}(t) + W_{el,R}(t) \quad \text{Équation 3-24}$$

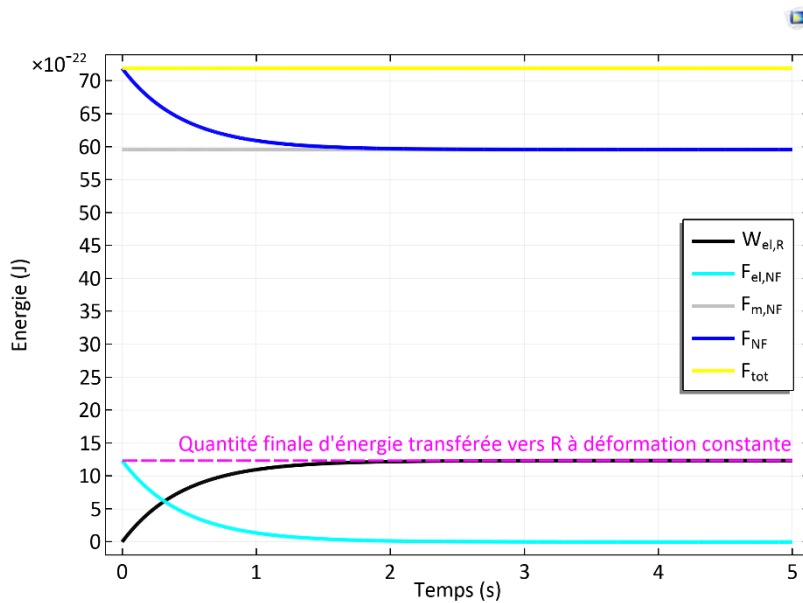


Figure 82 : Évolution de différentes énergies lors de la “décharge” électrique à déformation constante

En utilisant l'hypothèse simplificatrice de la déformation constante du NF, on remarque que la quantité finale d'énergie transférée vers la résistance correspond à la quantité d'énergie libre stockée initialement sous forme électrique dans le NF. En effet, malgré le fait que

l'opérateur continue à exercer des forces compressives sur le NF durant la « décharge », celui-ci ayant sa déformation bloquée, l'énergie totale apportée au système {NF ; résistance} est une constante (courbe jaune).

3.1.5.2. Cas de la « décharge » électrique à déformation variable

Si l'on considère maintenant le cas plus réaliste d'une déformation du NF qui va varier lors de la « décharge » électrique, on obtient les évolutions d'énergie suivantes de la Figure 83.

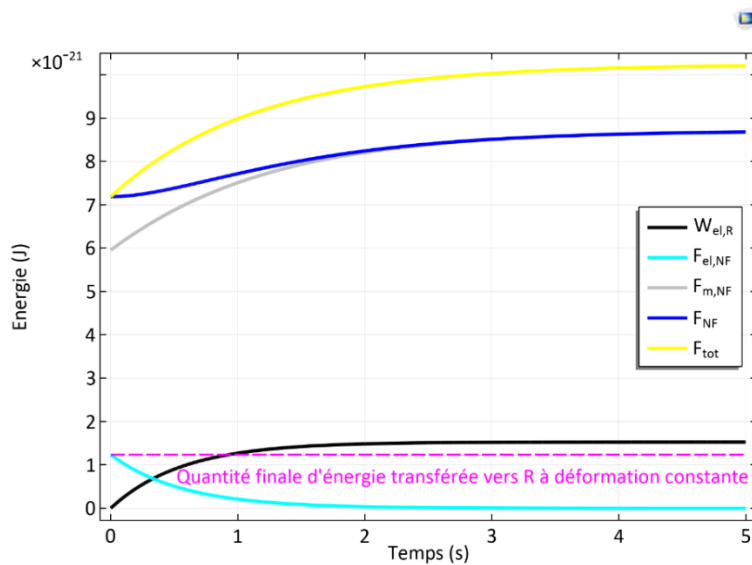


Figure 83 : Évolution de différentes énergies lors de la "décharge" électrique à déformation variable

On voit sur la Figure 83 que la quantité finale d'énergie transférée vers la résistance dans le cas d'une déformation laissée libre est plus élevée que celle transférée dans le cas où l'on bloque artificiellement la déformation. La « décharge » électrique entraîne une baisse du champ électrique dans le NF soumis de façon permanente à la contrainte T_{ext} . À l'aide de l'Équation 3-1, on voit que pour maintenir cette contrainte constante, il faut que la déformation augmente en valeur absolue ce qui implique un travail mécanique supplémentaire fourni au système {NF ; résistance}. Cela implique un surplus d'énergie mécanique venant de l'opérateur en partie convertie en surplus d'énergie électrique. C'est la raison pour laquelle, on peut voir sur la Figure 83 que l'énergie totale du système augmente.

Certaines des sections 3.1.5.x ont fait l'objet d'un oral à la conférence ISAF (International Symposium on Applications of Ferroelectrics) organisée par IEEE en Juin 2022.

3.1.6. Étude du système {nanofil de ZnO ; résistance externe} lors d'un cycle mécanique

On considère le même système que dans le paragraphe 3.1.5 (voir Figure 80) avec, pour cette étude, des forces compressives variables telles que la contrainte extérieure $T_{\text{ext}}(t)$ appliquée sur la face supérieure du NF ait le profil temporel de la Figure 84.

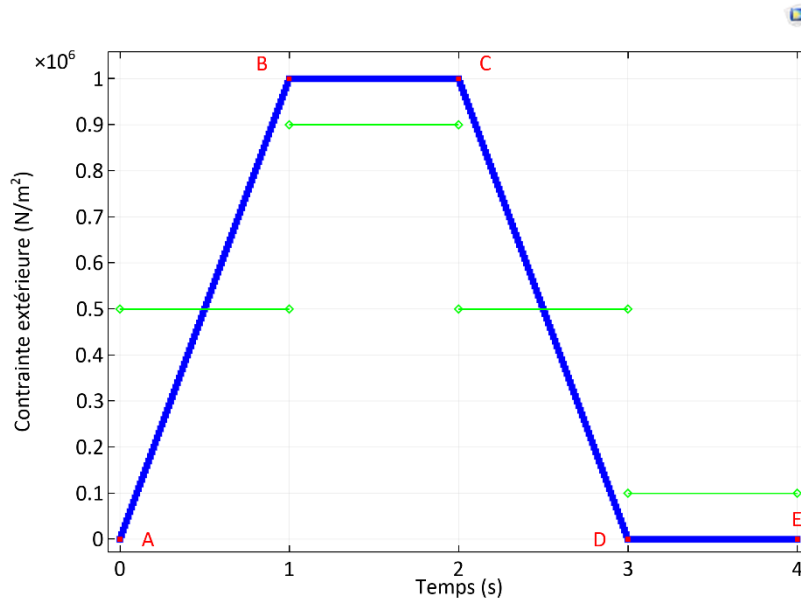


Figure 84 : Profil temporel de la contrainte extérieure appliquée par l'opérateur avec temps caractéristique en vert

Ce profil temporel correspond à un cycle en quatre transformations de chargement / déchargement mécaniques de la part d'un opérateur extérieur. Le temps caractéristique de sollicitation mécanique est choisi arbitrairement pour chaque étape égal à $\tau_m = 1$ s permettant de considérer l'ensemble des transformations quasi-statiques et donc isothermes.

Ce cycle a été choisi pour étudier distinctement le « chargement » et le « déchargement » mécaniques en laissant un temps de retour à l'équilibre à la suite de ces deux transformations. Il est possible d'envisager le passage de cette étude temporelle à une étude périodique en enchaînant plusieurs cycles successivement.

Les nouvelles conditions aux limites pour cette étude temporelle sont données dans le Tableau 17.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du NF de ZnO	Terminal (connection au circuit externe)	Charge variable selon un cycle de quatre transformations
Face latérale du NF de ZnO	Zéro charge	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Masse	Appui plan

Tableau 17 : Nouvelles conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-1

La Figure 85 représente les évolutions des énergies pour une valeur de résistance R égale à $10^{17} \Omega$ (équivalent à $100 \text{ M}\Omega$ pour la connection avec le NG) permettant de visualiser au mieux les quatre transformations.

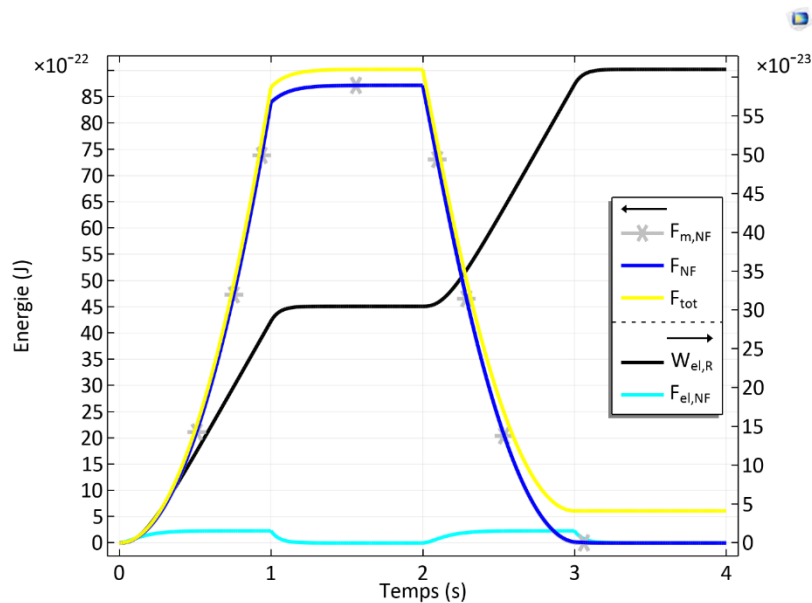


Figure 85 : Évolution de différentes énergies lors du cycle de quatre transformations ($R = 10^{17} \Omega$)

On peut constater sur la Figure 85 que l'énergie transférée à la résistance augmente surtout lors des transformations pendant lesquelles la contrainte extérieure varie. Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature [3-13] qui montrent que le courant électrique généré dans le circuit électrique est proportionnel à la dérivée temporelle de la contrainte appliquée. La part électrique de l'énergie libre dans le NF diminue lors des transformations pendant lesquelles la contrainte extérieure est constante comme dans l'étude du paragraphe 3.1.5.

Il peut également être intéressant de regarder l'évolution du champ électrique et du champ de déplacement électrique dans le NF de ZnO. La Figure 86 représente l'évolution de ces deux

grandeurs sous la forme d'un cycle électrique (E_z, D_z) dans le cas étudié où l'état final E correspond à l'état initial A.

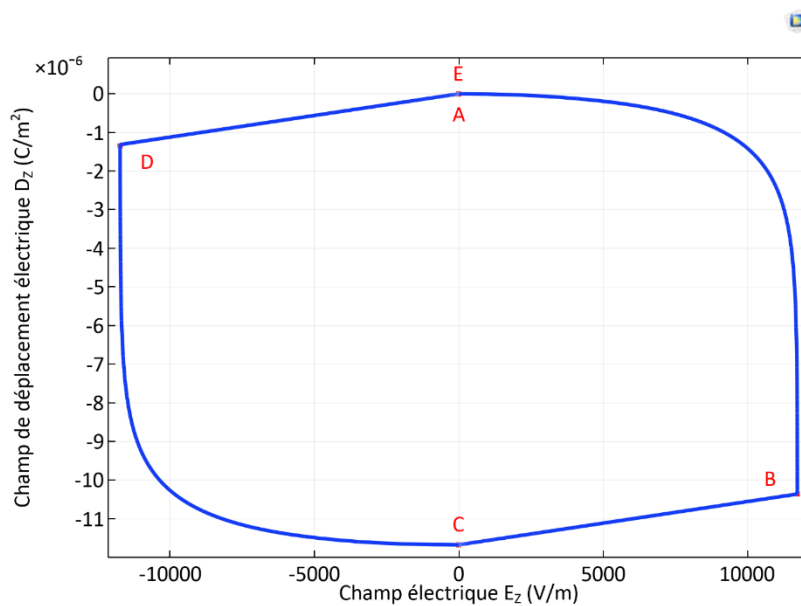


Figure 86 : Cycle électrique (E_z, D_z) décrivant les quatre transformations ($R = 10^{17} \Omega$)

Il est possible de faire un lien quantitatif entre l'aire à l'intérieur de ce cycle et l'énergie transférée vers la résistance externe : plus l'aire dans le cycle est grande, plus l'énergie transférée vers la résistance externe est importante. Dans la suite du chapitre, seules les évolutions temporelles des énergies seront présentées.

3.2. Étude énergétique avec effets piézoélectrique et semiconducteur couplés

En utilisant le modèle couplé explicité dans le Chapitre 2, l'étude énergétique précédente est de nouveau réalisée mais en incluant les effets semiconducteurs dus au dopage n des NFs de ZnO. De plus, pour se rapprocher de la réalité d'un NG avec couplage capacitif comme ceux fabriqués au GREMAN, une couche de polymère est ajoutée entre la face supérieure du NF de ZnO et l'électrode supérieure (cf. Figure 87). Le Parylène C (ParC) est utilisé car c'est le polymère qui a été choisi en pratique pour ses qualités d'infiltration à l'intérieur du réseau des NFs [3-14].

Cette étude permet de mettre en évidence, de façon plus réaliste, les paramètres internes (en lien avec le NF de ZnO ou la couche de polymère) et externes (en lien avec le circuit électrique de charge) qui influent sur la quantité d'énergie récupérée, et de rechercher des voies d'optimisation.

Une première étude permet de comparer les bilans énergétiques de la nouvelle cellule unitaire {NF+couche ParC} avec ou sans propriétés semi-conductrices du ZnO.

3.2.1. Ajout d'une couche capacitive : comparaison avec ou sans propriétés semiconductrices

Nous considérons que la nouvelle cellule unitaire #3-2 {NF ; couche ParC} est branchée via un interrupteur à un circuit électrique externe qui correspond dans cette étude à une résistance R (cf. Figure 87). Les conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-2 sont présentées dans le Tableau 18.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du polymère	Terminal (connection au circuit externe)	Charge variable selon un cycle de quatre transformations
Face latérale du polymère	Zéro charge	Libre
Face latérale du NF de ZnO	Isolation	Libre
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (ohmique)	Appui plan

Tableau 18 : Conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-2

Cette cellule unitaire est soumise sur sa face supérieure au même profil de force que celui de la Figure 84.

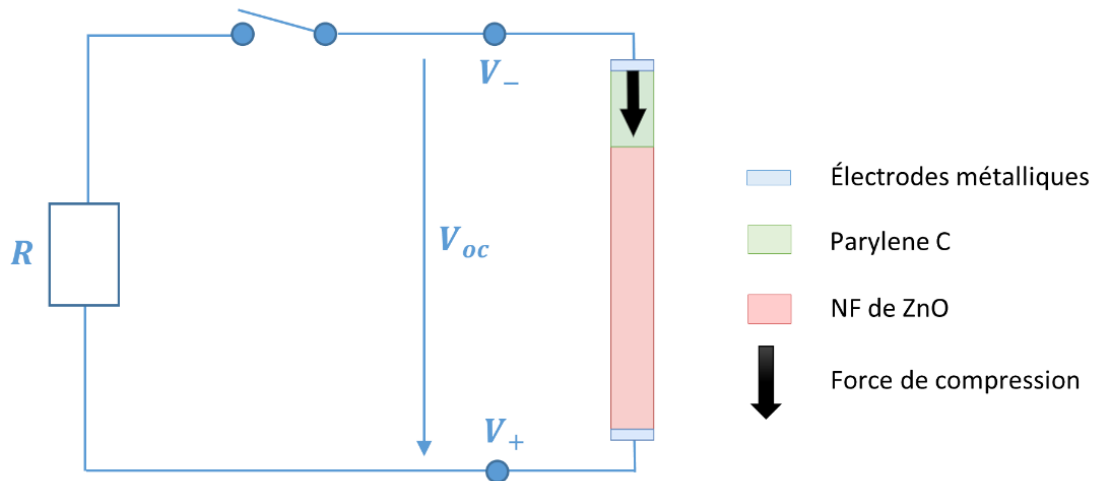


Figure 87 : Circuit électrique de récupération d'énergie avec NF de ZnO et couche de polymère

Nous pouvons observer, sur la Figure 88, les évolutions de la tension aux bornes de R avec ou sans prise en compte des effets SC du ZnO. Comme évoqué dans le Chapitre 2, dans le cas de la prise en compte des effets SC, nous retrouvons une diminution de l'amplitude de la tension générée par effet piézoélectrique direct. En régime dynamique, il a été démontré que le temps caractéristique d'écrantage des électrons libres du ZnO est inférieur à la microseconde (en se basant sur la mobilité électronique) [3-15], valeur très inférieure au temps caractéristique de l'excitation mécanique. Nous pouvons donc considérer que l'effet de l'écrantage est permanent dans cette étude dynamique.

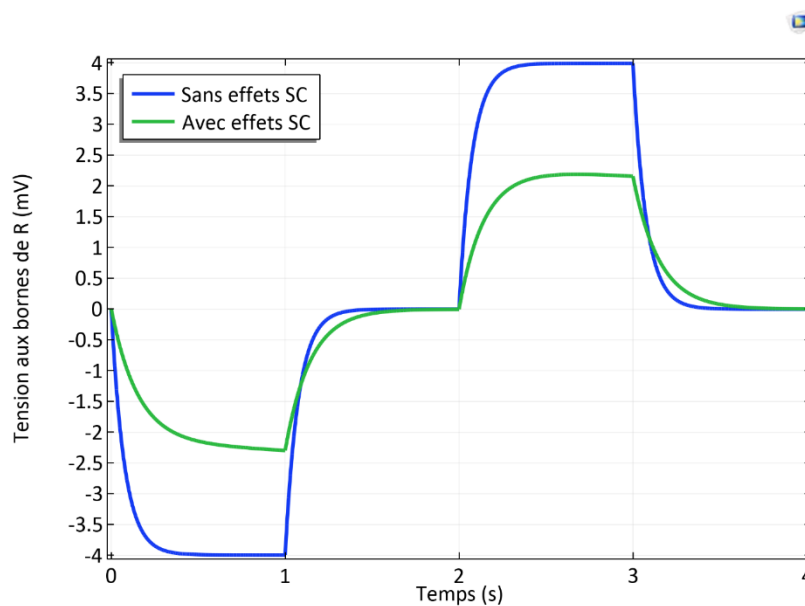


Figure 88 : Évolutions temporelles de la tension aux bornes de R avec ou sans effet SC pour le NF de ZnO

Sur la Figure 88, nous pouvons voir également une modification de la constante de temps électrique. La capacité équivalente de la nouvelle cellule unitaire semble plus élevée avec la prise en compte des effets SC.

Si nous comparons maintenant les énergies récupérées dans la résistance externe R , l'effet SC entraîne également une diminution de cette énergie comme la Figure 89 le montre.

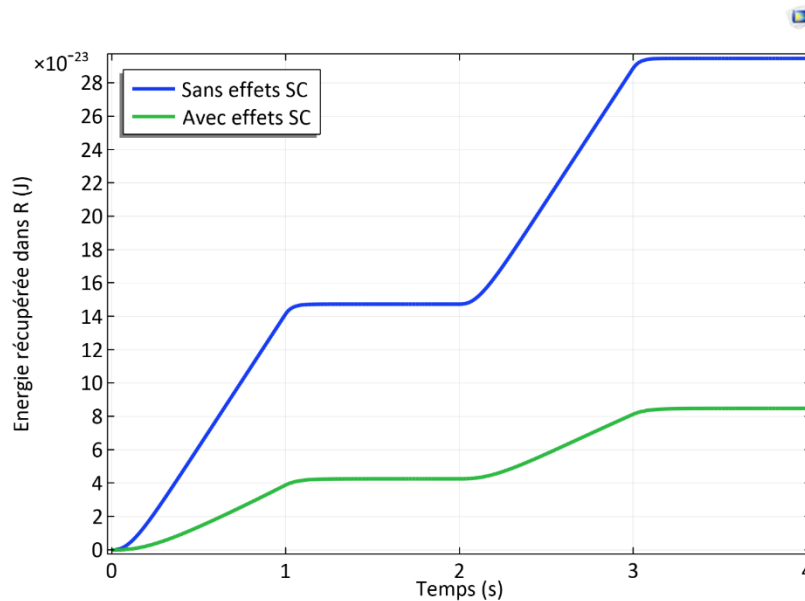


Figure 89 : Évolution de l'énergie récupérée dans R avec ou sans effet SC pour le NF de ZnO

Dans la suite de ce chapitre, les propriétés SCs seront toujours prises en compte.

3.2.1.1. Influence du dopage sur l'énergie récupérée

Le taux de dopage n des NFs de ZnO dépend fortement de la manière dont ils ont été synthétisés et influe de façon très significative sur la tension piézo-générée comme vu dans le Chapitre 2. Ce taux de dopage influe également sur l'énergie récupérée dans la résistance R comme le montre la Figure 90.

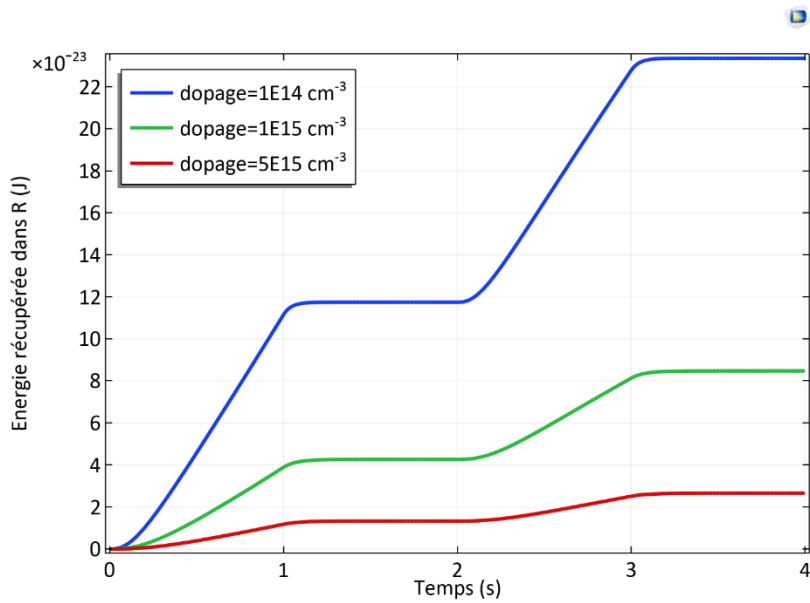


Figure 90 : Évolution de l'énergie récupérée dans R en fonction du taux de dopage du ZnO

Si l'on s'intéresse à la valeur d'énergie récupérée à la fin du cycle en fonction du dopage, on voit sur la Figure 91 que le profil de cette évolution est similaire à celui de la tension piézo-générée en fonction du dopage obtenue dans le Chapitre 2.

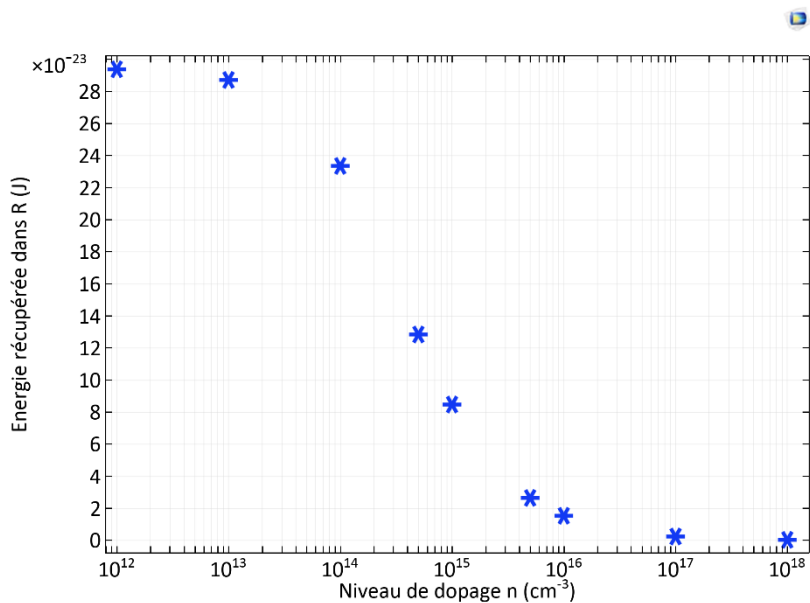


Figure 91 : Énergie récupérée dans R en fonction du niveau de dopage n

Cette diminution significative de l'énergie récupérée lorsque le niveau de dopage atteint celui des NFs de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale (10^{18} cm^{-3}) renforce l'intérêt de trouver des stratégies allant à l'encontre de cet effet. Dans la suite des études, le niveau de dopage n des NFs de ZnO sera pris égal à 10^{18} cm^{-3} .

Comme pour la tension générée étudiée au Chapitre 2, il est intéressant de regarder l'effet des pièges de surface sur l'énergie récupérée.

3.2.1.2. Influence des pièges de surface sur l'énergie récupérée

Dans cette étude, des pièges de surface accepteurs ont été ajoutés sur la surface latérale du NF de ZnO. Leur densité surfacique N_t peut varier soit en fonction du diamètre des NFs synthétisés [3-16] soit en fonction des conditions d'environnement des NGs [3-17] tel que mis en évidence sur la Figure 92. Dans le premier cas, les auteurs expliquent que c'est l'augmentation de la densité des états de surface (jouant le rôle de pièges accepteurs d'électrons libres) lors de la nanostructuration qui est mis en jeu alors que dans le second cas, c'est l'adsorption des molécules gazeuses (comme N_2 et surtout O_2) présentes dans l'environnement qui diminue la conductivité du ZnO nanostructuré en piégeant une partie de ses électrons libres.

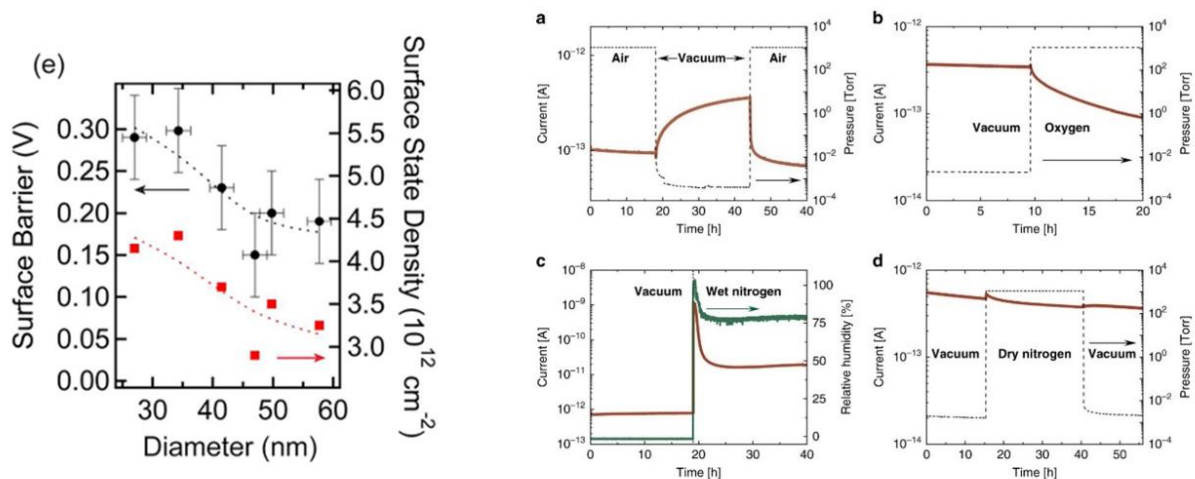


Figure 92 : (a) Influence du diamètre d'un NF de ZnO sur sa densité de pièges de surface [3-16] ; (b) Influence des conditions d'environnement sur la conductivité du ZnO nanostructuré [3-17]

Quelle que soit l'origine de ces pièges de surface, l'effet de cette densité de pièges de surface sur l'énergie récupérée est mis en évidence sur la Figure 93.

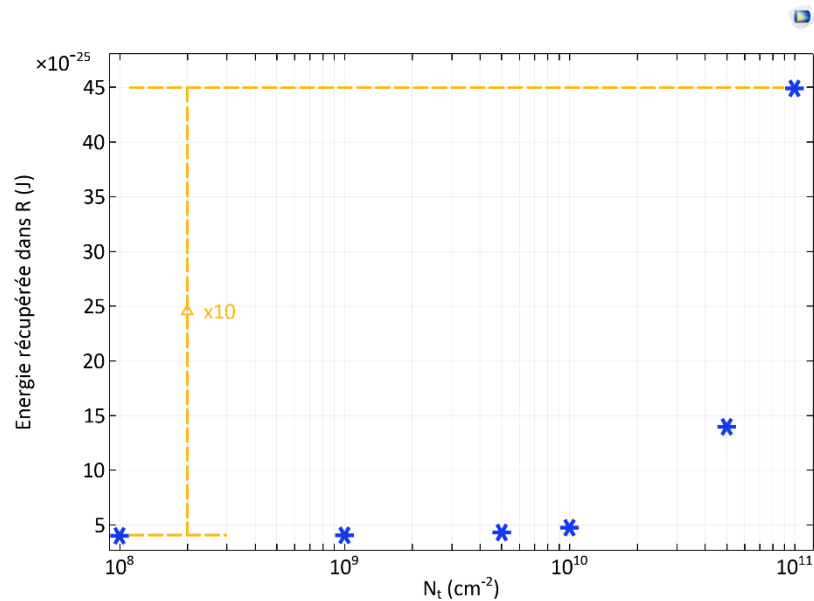


Figure 93 : Énergie récupérée dans R en fonction de la densité de pièges de surface

Il semble donc intéressant de synthétiser des NFs de faible diamètre et dans un environnement riche en oxygène pour augmenter la densité de pièges de surface et donc augmenter l'énergie récupérée par le NG. A contrario, comme le montre le travail de Röhr *et al.* [3-17], il faut s'assurer d'éliminer au maximum l'eau dans le dispositif car cela augmente la conductivité électrique des NFs, c'est-à-dire le nombre d'électrons libres.

3.2.1.3. Influence de la permittivité diélectrique des nanofils de ZnO sur l'énergie récupérée

La permittivité diélectrique d'un matériau comme le ZnO est une propriété intrinsèque en lien avec la capacité du matériau à se polariser sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Pour un matériau massif, cette grandeur est une constante dans le cas isotrope ou une matrice à éléments constants dans le cas anisotrope. Yang *et al.* [3-18] ont montré que du fait de la nanostructuration des NFs de ZnO, leur permittivité peut être diminuée en abaissant leur diamètre.

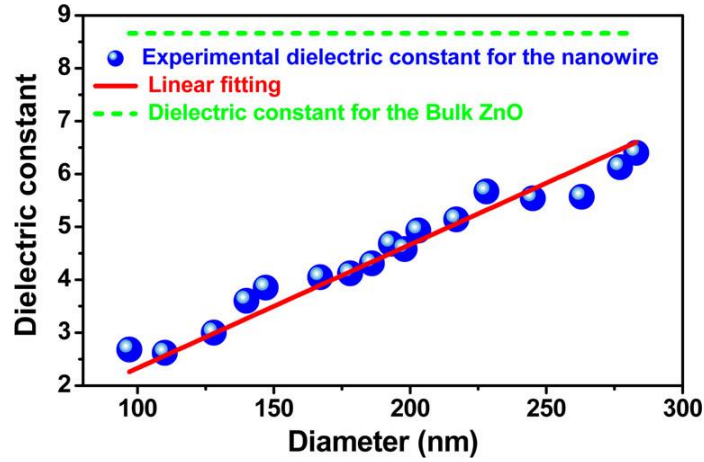


Figure 94 : Influence du diamètre d'un NF de ZnO sur sa permittivité diélectrique relative [3-18]

Le fait de pouvoir diminuer la permittivité des NFs de ZnO a pour conséquence de diminuer la polarisation d'origine électrique et donc de diminuer l'effet de dépolarisation qui s'en suit (voir 3.1.3). La Figure 95 montre bien l'effet bénéfique, sur l'énergie récupérée, de diminuer la permittivité des NFs de ZnO en diminuant leur diamètre. Pour la simulation qui suit, la diminution de la permittivité des NFs de ZnO a été effectuée en multipliant par un facteur $\alpha \leq 1$ la matrice des permittivités du matériau tel que :

$$\epsilon_{33}^S(\text{NF de ZnO}) = \alpha \epsilon_{33}^S(\text{ZnO massif}) \quad \text{Équation 3-24}$$

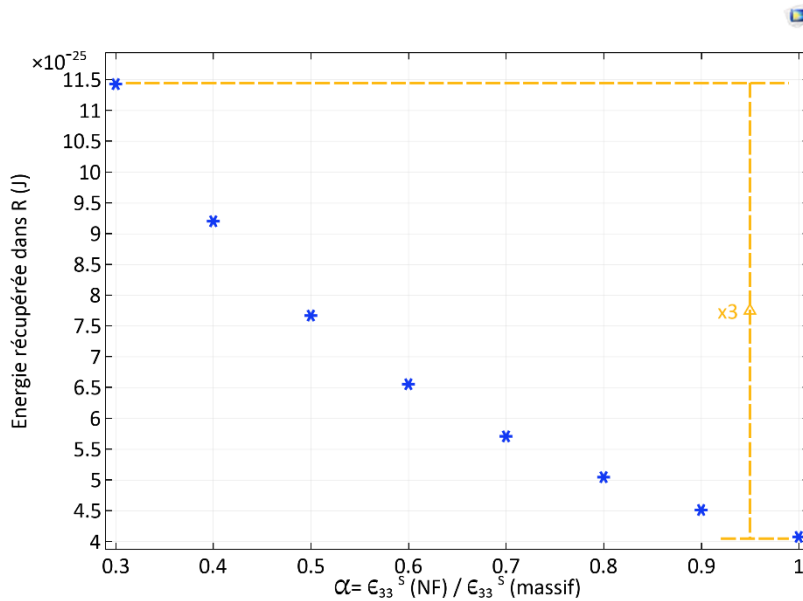


Figure 95 : Énergie récupérée dans R en fonction de la permittivité diélectrique des NFs de ZnO

Afin de comparer avec les résultats expérimentaux de Yang *et al.*, la valeur minimale de α a été prise à 0,3. Il est intéressant de noter que la nanostructuration du ZnO et l'utilisation de

NFs de diamètre proche de 100 nm (ce qui est le cas au GREMAN) permet de multiplier par 3 l'énergie récupérée dans la résistance. La diminution du diamètre des NFs de ZnO doit également tenir compte de l'évolution de leurs propriétés mécaniques et notamment de leur résistance à la rupture [3-19]. Comme souvent, le choix du diamètre des NFs est donc un compromis entre un faible diamètre permettant de diminuer la permittivité du ZnO et un diamètre suffisant pour assurer la résistance du ZnO aux efforts mécaniques subis.

3.2.1.4. Influence des propriétés de la couche de polymère sur l'énergie récupérée

Parmi les matériaux polymères les plus fréquemment utilisés dans le design des NGs, on trouve le PDMS, le Parylène C et le PMMA. Leur module d'Young et leur permittivité diélectrique relative sont rappelés dans le Tableau 19 [3-20].

Matériau polymère	PDMS	Parylène C	PMMA
Module d'Young E^Y	360-870 kPa	2,4-4 GPa	2-4,5 GPa
Permittivité diélectrique relative ϵ_r	2,5-3	2,7-6	2,85-3,6

Tableau 19 : Module d'Young et permittivité diélectrique relative du PDMS, du Parylène C et du PMMA [3-20]

Les pertes mécaniques et diélectriques dans ces polymères sont également des paramètres importants dans le contexte de la récupération d'énergie. Toutefois, les études suivantes sont réalisées sans en tenir compte car ce sont des études à très basses fréquences.

3.2.1.4.1. Influence de l'épaisseur de la couche de polymère sur l'énergie récupérée

Dans le Chapitre 2, nous avons montré que l'épaisseur de la couche de polymère présente au dessus du NF de ZnO modifiait la tension générée par effet piézoélectrique direct. Cette tension était croissante avec l'épaisseur de la couche de polymère jusqu'à une épaisseur limite et était constante au-delà. Comme évoqué dans ce chapitre, il est intéressant d'étudier l'influence de cette épaisseur sur l'énergie récupérée et pas seulement sur la tension piézo-générée.

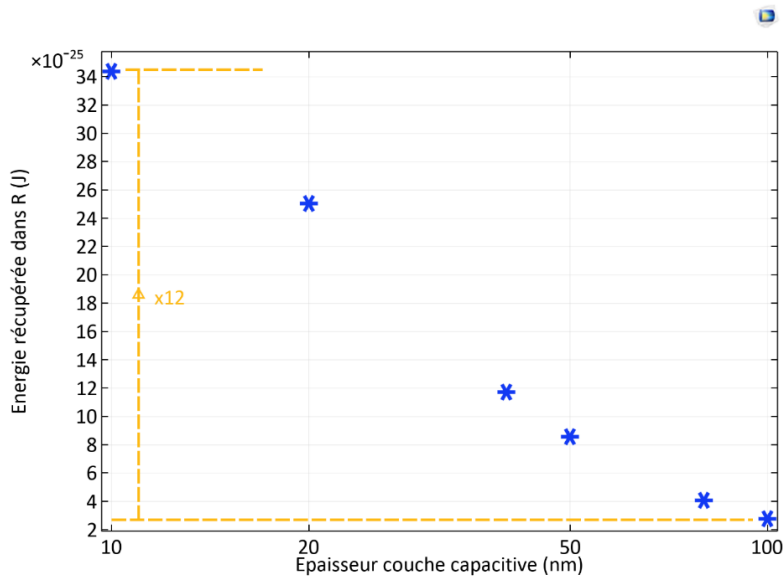


Figure 96 : Énergie récupérée dans R en fonction de l'épaisseur de la couche capacitive

Nous pouvons voir sur la Figure 96 que l'énergie récupérée diminue avec l'épaisseur de la couche de polymère. Cette évolution est l'inverse de celle de la tension piézo-générée en circuit ouvert étudiée au Chapitre 2. Il n'y a pas de contradiction car l'énergie électrique stockée dans un condensateur est proportionnelle au produit de la tension par la charge électrique accumulée au niveau des électrodes. Dans ce cas, on peut montrer que la diminution de la charge accumulée est plus rapide que l'augmentation de la tension. Pour l'application de récupération d'énergie à l'aide des NGs à NFs de ZnO, il semble donc pertinent de déposer une couche capacitive de faible épaisseur. Il faut néanmoins veiller à ce que l'épaisseur soit quand même suffisamment élevée pour éviter tout contact entre les NFs les plus longs et l'électrode métallique supérieure [3-21] (voir Figure 97).

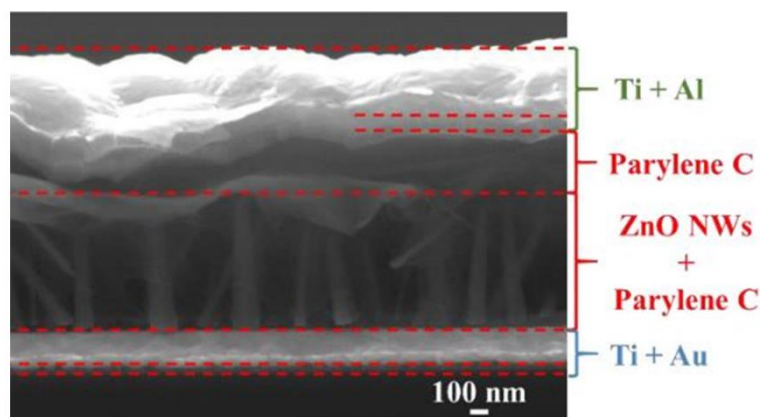


Figure 97 : Vue en coupe d'un NG à base de NFs de ZnO [3-21]

Vu que le dépôt de ParC est très conforme vis à vis de la surface sur laquelle il est déposé, son épaisseur subit des variations importantes d'une zone à une autre du dispositif (voir Figure 97). Il est difficile d'obtenir une valeur moyenne de l'épaisseur de cette couche de ParC déposée mais cette épaisseur est a priori comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nm.

Dans la suite du chapitre, nous allons considérer une épaisseur de la couche de ParC de 80 nm.

3.2.1.4.2. Influence de la permittivité diélectrique du polymère sur l'énergie récupérée

Les résultats de l'étude précédente ont montré que la couche de polymère servant de couche capacitive au NG devait être la plus fine possible pour maximiser l'énergie récupérée.

Il est intéressant d'étudier l'influence de la permittivité diélectrique du polymère constituant cette couche capacitive. Selon le même principe qu'à la Section 3.2.1.3 pour la permittivité du ZnO, nous avons modifié la permittivité du polymère en utilisant la relation

$$\epsilon(\text{poly}) = \alpha \epsilon(\text{ParC}) \quad \text{Équation 3-25}$$

et en considérant des valeurs extrêmes deux fois plus grande et deux fois plus faible que celle du ParC.

Par ailleurs, les autres grandeurs physiques sont prises égales à celles du ParC.

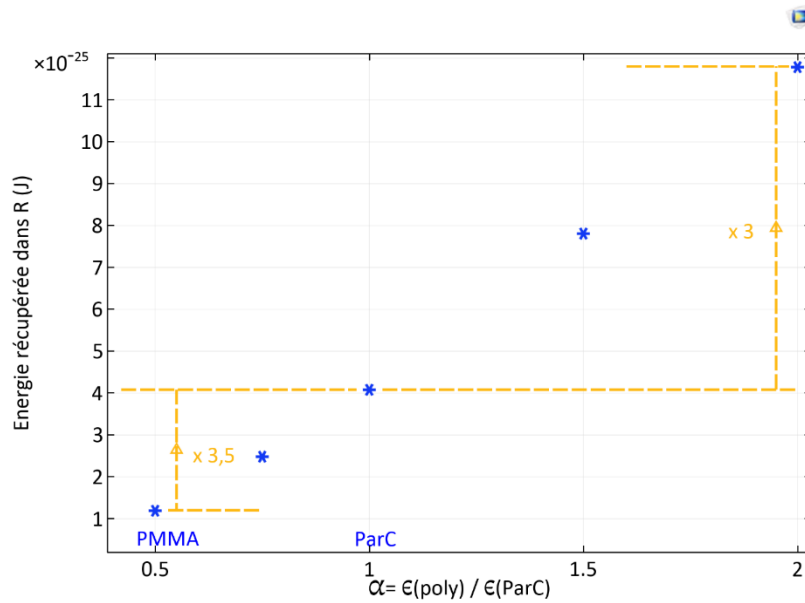


Figure 98 : Énergie récupérée dans R en fonction du paramètre α modifiant la permittivité diélectrique du polymère de la couche capacitive

La Figure 98 montre l'intérêt pour cette couche capacitive d'être constituée d'un polymère de grande permittivité pour récupérer plus d'énergie dans la résistance. Le choix du ParC au GREMAN semble donc pertinent car il a une plus grande permittivité que d'autres polymères comme le PMMA. La valeur de permittivité du PMMA est deux fois plus faible que celle du ParC [3-20] et impliquerait 3,5 fois moins d'énergie récupérée dans la résistance.

3.2.1.4.3. Influence du module d'Young du polymère sur l'énergie récupérée

Il est également intéressant d'étudier l'influence du module d'Young du polymère constituant cette couche capacitive. De la même façon qu'au paragraphe précédent, nous avons modifié le module d'Young du polymère en utilisant la relation

$$E^Y(\text{poly}) = \alpha E^Y(\text{ParC}) \quad \text{Équation 3-26}$$

et en considérant des valeurs extrêmes dix fois plus grande et dix fois plus faible.

Par ailleurs, les autres grandeurs physiques sont prises égales à celles du ParC.

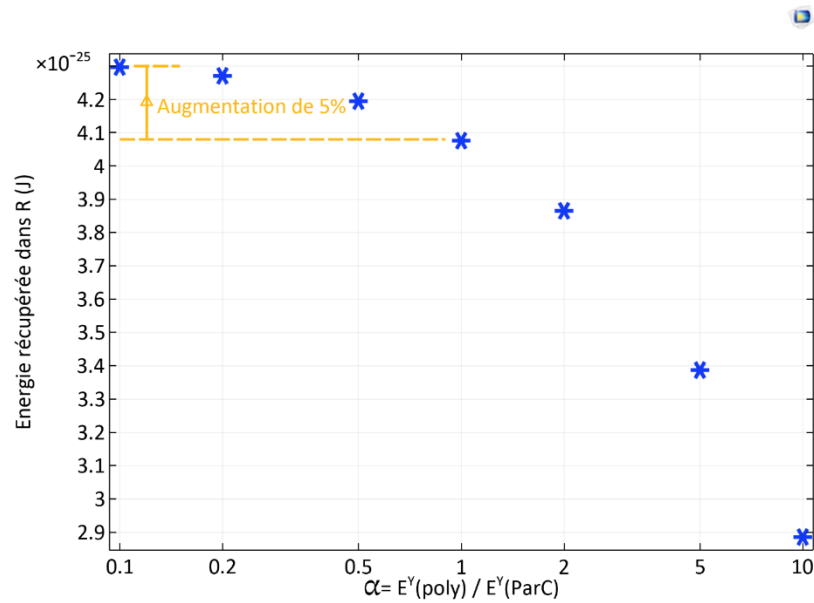


Figure 99 : Énergie récupérée dans R en fonction du module d'Young de la couche capacitive

La Figure 99 montre que plus le module d'Young du polymère de la couche capacitive est faible et plus l'énergie récupérée dans la résistance est élevée. Néanmoins, le fait de prendre un polymère en tout point identique au ParC sauf pour son module d'Young qui serait 10 fois plus faible ne nous permettrait d'augmenter que de 5% l'énergie récupérée.

Nous pouvons donc en conclure que le critère du module d'Young pour le choix du polymère de la couche capacitive est moins impactant que celui en lien avec la permittivité diélectrique de ce dernier. En ce sens, le choix du Parylène C qui a une forte permittivité pour un polymère diélectrique semble être pertinent de ce point de vue.

3.2.1.5. Adaptation de la résistance de charge en fonction du temps caractéristique de l'excitation mécanique

Le choix arbitraire du temps caractéristique de l'excitation mécanique τ_m a conduit à considérer une certaine valeur de résistance externe pour visualiser correctement les différentes évolutions temporelles. Il est intéressant d'étudier l'énergie récupérée en faisant varier cette résistance de charge.

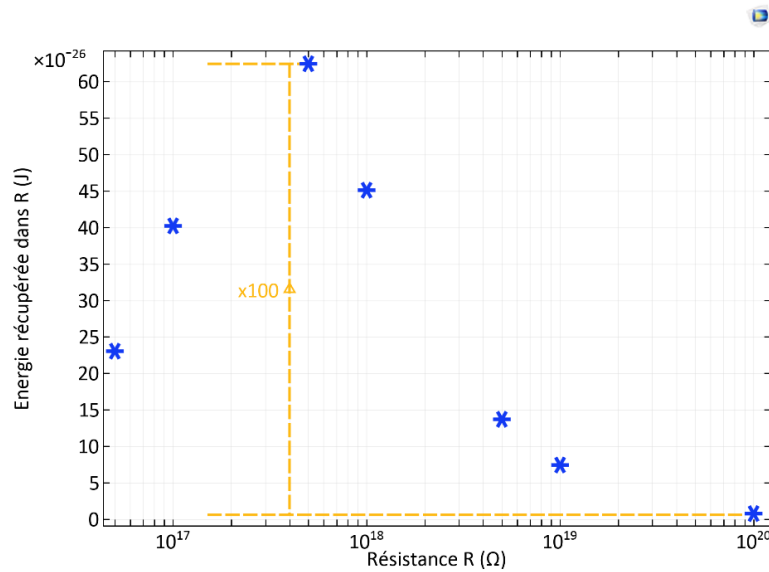


Figure 100 : Énergie récupérée dans R en fonction de la valeur de celle-ci

Sur la Figure 100, on observe l'existence d'un optimum d'énergie récupérée dans la résistance de charge. Cet optimum s'obtient lors de la correspondance entre le temps caractéristique de l'excitation mécanique τ_m et le temps caractéristique de la réponse électrique τ_{el} du système total {cellule unitaire #3-2 ; résistance externe}. Ce temps τ_{el} dépend directement de la valeur de la résistance externe R mais également de la capacité équivalente de la cellule unitaire #3-2 notée $C_{eq,2}$ tel que :

$$\tau_{el} = RC_{eq,2} \quad \text{Équation 3-27}$$

Une adaptation de la résistance de charge en fonction du temps caractéristique de l'excitation mécanique τ_m semble donc nécessaire pour ne pas diminuer l'efficacité de la récupération d'énergie. De manière plus générale, si l'on envisage une excitation périodique de fréquence

$$f_m = \frac{1}{\tau_m} \quad \text{Équation 3-28}$$

et un circuit externe comprenant des éléments de stockage d'énergie électrique (comme un condensateur, ...), il faudra prendre en compte cette adaptation d'impédance lors du design du circuit d'extraction de l'énergie en sortie du NG.

Certaines des sections 3.2.1.x ont fait l'objet d'un poster aux 11^e JNRSE (Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage de l'Énergie) en Juillet 2022.

3.2.2. Choix différentié pour la matrice et la couche capacitive

Dans le procédé actuel de fabrication des NGs au laboratoire GREMAN, le ParC remplit deux fonctions. La première fonction est de créer une matrice polymère isolante pour, à la fois, éviter tout contact entre les NFs de ZnO grâce à ses propriétés d'infiltration, mais également permettre un effet bénéfique sur la tension piézo-générée grâce aux propriétés d'un piézocomposite 1-3 (voir chapitre précédent). La seconde fonction est de jouer le rôle de couche capacitive au dessus des NFs de ZnO pour pallier le problème de conductivité électrique trop grande des NFs de ZnO due à leurs propriétés SC. Ces deux fonctions différentes peuvent être assurées par un polymère unique (comme actuellement au GREMAN) ou par deux polymères différents (voir Figure 101).



Figure 101 : (a) Schéma d'un NG avec le même polymère (jaune) pour la matrice et la couche capacitive ; (b) Schéma d'un NG avec deux polymères différents pour la matrice (violet) et la couche capacitive (vert)

Afin d'optimiser les rôles différents de la matrice et de la couche capacitive, il serait intéressant d'utiliser deux polymères différents. En effet, les études précédentes ont montré que pour récupérer le plus d'énergie possible, il est préférable de prendre un polymère diélectrique pour la couche capacitive ayant la plus grande permittivité diélectrique et le plus faible module d'Young possibles.

En ce qui concerne le choix du polymère constituant la matrice du piézocomposite 1-3, les critères sont différents. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés SC des NFs de ZnO dégradent fortement leur capacité à récupérer de l'énergie par effet piézoélectrique direct. Une des solutions envisagée à la Section 3.2.1.2 est d'augmenter la densité des pièges de surface pour créer une zone de déplétion la plus large possible au niveau, par exemple, de la surface latérale des NFs. Cet effet de déplétion peut également être obtenu en envisageant le choix d'un polymère SC de dopage p (comme le PEDOT:PSS) comme matrice polymère (en violet sur la Figure 101).

3.2.3. Étude du choix d'un polymère semiconducteur de type p pour la matrice polymère

Dans ce chapitre, l'objectif était de poursuivre les simulations précédentes en considérant une nouvelle cellule unitaire #3-3 {NF ; bords polymère SC de type p ; couche ParC} branchée via un interrupteur à une résistance de charge R . Les conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-3 sont présentées dans le Tableau 20.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du ParC	Terminal (connection au circuit externe)	Charge variable selon un cycle de quatre transformations
Face latérale du ParC	Zéro charge	Libre
Face latérale du polymère SC type p	Isolation	Libre
Face du bas du polymère SC type p	Isolation	Appui plan
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (ohmique)	Appui plan

Tableau 20 : Conditions aux limites souhaitées pour la cellule unitaire #3-3

Cette cellule unitaire devait soumise sur sa face supérieure (voir Figure 102) au même profil de force que celui de la Figure 84.

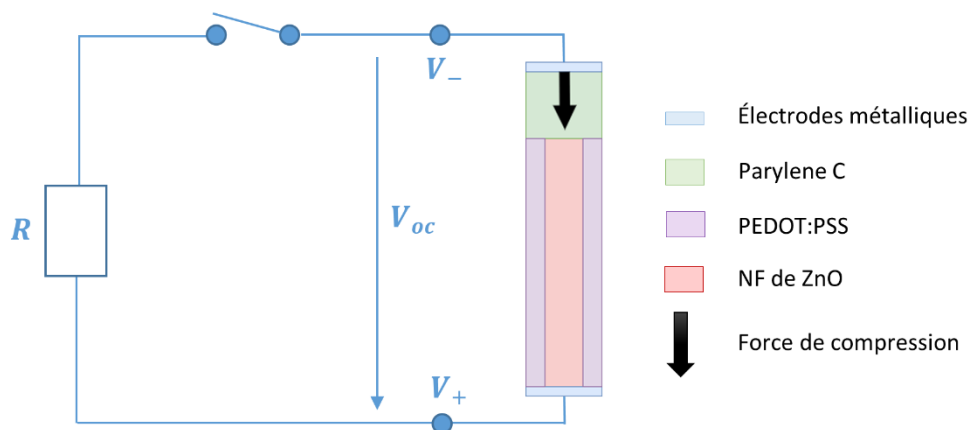


Figure 102 : Circuit électrique de récupération d'énergie avec NF de ZnO et couche de polymère (cellule unitaire #3-3)

Néanmoins, cette simulation n'a pas donné de résultats malgré les différents essais de maillage, discrétisation, solveur...

Nous avons donc dû simplifier notre recherche en utilisant une étude stationnaire et une cellule unitaire #3-4 {NF ; bords polymère SC de type p} pour arriver à montrer l'effet bénéfique qu'aurait une matrice polymère de type p enrobant nos NFs de ZnO.

La Figure 103 représente l'ensemble des cellules unitaires utilisées dans ce chapitre.

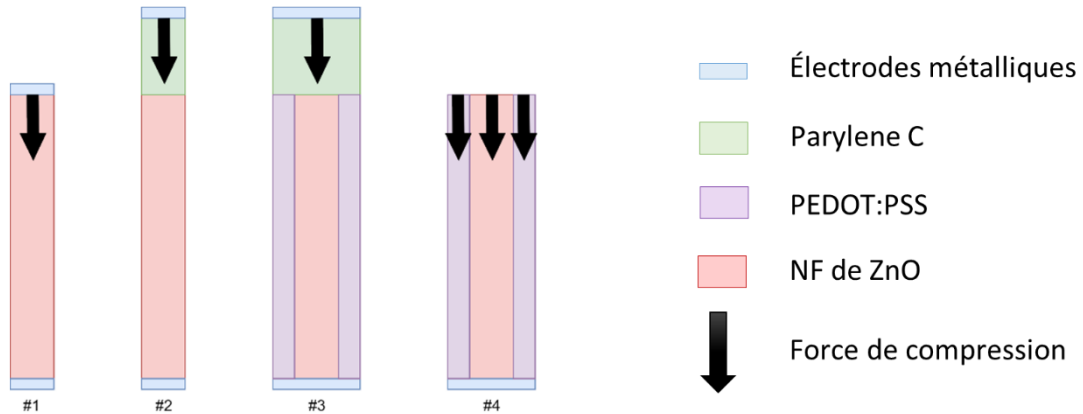


Figure 103 : Ensemble des cellules unitaires utilisées

Cette étude est donc une preuve de concept de cette nouvelle configuration de NG. Les conditions aux limites appliquées à cette cellule unitaire #3-4 sont présentées dans le Tableau 21.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut du NF de ZnO	Isolation	Charge compressive de 1 MPa
Face du haut du polymère SC type p	Isolation	Charge compressive de 1 MPa
Face latérale externe du polymère SC type p	Isolation	Libre
Face du bas du polymère SC type p	Contact métallique (ohmique)	Appui plan
Face du bas du NF de ZnO	Contact métallique (ohmique)	Appui plan

Tableau 21 : Conditions aux limites appliquées à la cellule unitaire #3-4

Dans le contexte de la seconde solution envisagée au paragraphe précédent, une hétérojonction est donc créée entre la surface latérale des NFs de ZnO de type n et le polymère de type p, et engendre une zone de déplétion de part et d'autre de l'interface comme le montre la Figure 104.

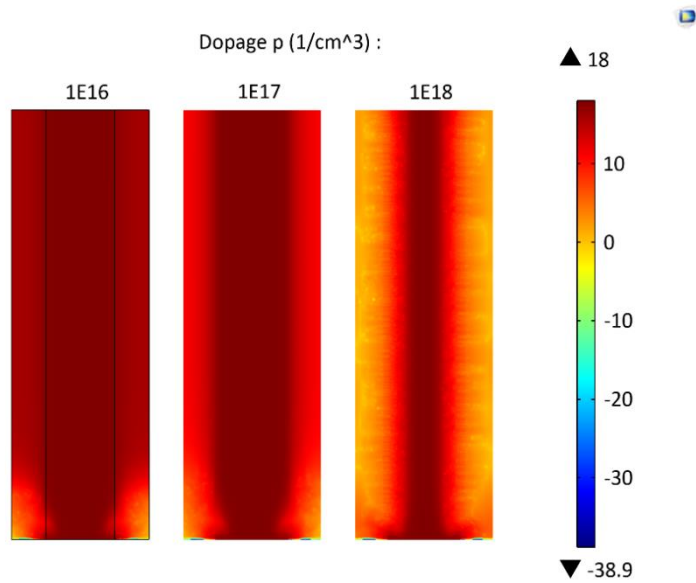


Figure 104 : Densité électronique de part et d'autre de l'interface ZnO (dopage n de 10^{18} cm^{-3}) / polymère (différentes valeurs de dopage p)

Cette zone de déplétion dans le NF de ZnO est d'autant plus large que le niveau de dopage p du polymère est élevé comme nous pouvons le voir sur la Figure 104. Ceci induit une quantité moindre d'électrons libres dans le NF de ZnO et donc un écrantage moins important de l'effet piézoélectrique direct. La Figure 105 montre le gain sur l'énergie électrique stockée dans le NF de ZnO en utilisant une matrice polymère SC dopée p. Il est calculé à l'aide du rapport entre l'énergie libre électrique stockée dans le NF de ZnO avec une matrice polymère SC avec un dopage p donné et l'énergie libre électrique stockée dans le NF de ZnO avec une matrice polymère diélectrique.

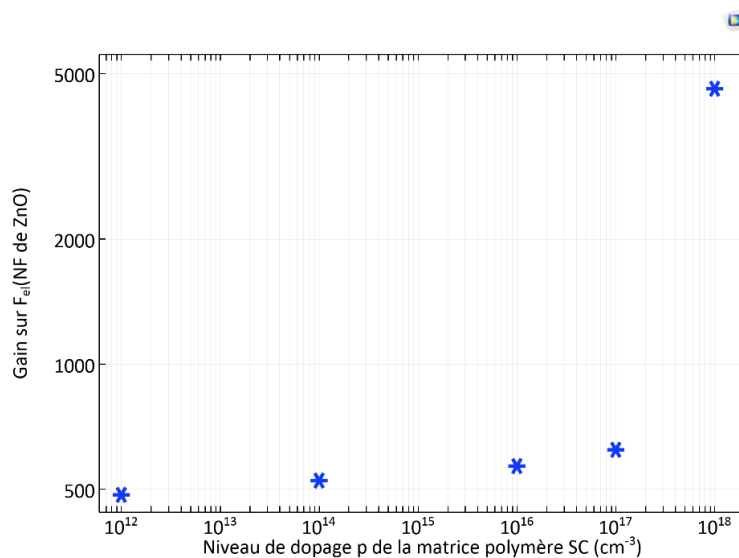


Figure 105 : Gain sur l'énergie électrique stockée dans le NF de ZnO en utilisant une matrice polymère SC dopée p

Nous pouvons voir que, même pour un faible dopage p, l'énergie électrique stockée dans le NF de ZnO est 500 fois plus grande en utilisant une matrice polymère SC de type p qu'une matrice polymère diélectrique. Il est fortement probable que l'énergie récupérée dans la résistance R soit donc également une fonction croissante du niveau de dopage p du polymère utilisé pour la matrice du piézocomposite 1-3.

Cette structure peut aussi être assimilée à une forme de cœur-coquille qui est une des pistes explorées pour limiter l'effet de l'écrantage par les électrons libres des NFs de ZnO. Des structures cœur-coquilles avec un cœur sous forme de NF de ZnO et différentes coquilles à base d'oxydes métalliques isolants ont été étudiés lors du stage de Master 2 de Noémie ANDRIEU au laboratoire GREMAN.

Ce paragraphe 3.2.3 a fait l'objet d'une présentation orale aux J2N (Journées Nationales des Nanofils semiconducteurs) en Septembre 2022.

Conclusion du Chapitre 3

Ces études énergétiques nous ont d'abord permis de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le processus de récupération d'énergie à l'aide d'un NG piézoélectrique à base de NFs de ZnO, notamment la dépolarisation d'origine électrique causée par le cristal de ZnO. Il est donc important d'identifier les différentes formes d'énergie qui interviennent dans les différents matériaux qui sont des diélectriques, des piézoélectriques et/ou des semiconducteurs. Ensuite, nous avons pu identifier les paramètres influant sur la quantité d'énergie récupérée dans un circuit électrique externe. Parmi ces paramètres, certains sont intrinsèques aux matériaux ou au design, d'autres sont extrinsèques comme la résistance de charge. Ces études ont montré des tendances dans la modification de certains paramètres afin d'optimiser l'efficacité de récupération d'énergie par nos NGs. Ces tendances sont précisées dans le tableau final suivant et sont analysées en termes de faisabilité.

Paramètre influent	Tendance pour l'optimisation	Faisabilité
Dopage n des NFs de ZnO	Diminution	Très difficile en gardant le même procédé de synthèse [3-1]
Densité des pièges de surface	Augmentation	Possible en prenant un environnement riche en dioxygène et pauvre en eau [3-17]
Permittivités diélectriques des NFs de ZnO	Diminution	Possible en diminuant le diamètre des NFs sans les rendre trop fragiles [3-18] et [3-19]
Épaisseur de la couche capacitive	Diminution	Possible en adaptant le dépôt de polymère tout en gardant une épaisseur suffisante pour éviter tout court-circuit entre les NFs les plus longs et l'électrode supérieure
Permittivité diélectrique de la couche capacitive	Augmentation	Déjà bien optimisé par le choix du ParC
Module d'Young de la couche capacitive	Diminution	Pas pertinent car faible impact
Résistance de charge externe	Adaptation au temps caractéristique de l'excitation mécanique extérieure	Difficile mais très impactant
Dopage p du polymère SC de la matrice pour le piézocomposite 1-3	Augmentation	Usage du PEDOT:PSS dopé p à tester

Tableau 22 : Synthèse des paramètres influents et de l'optimisation associée

Toutes ces études ayant été faites avec des temps caractéristiques de l'ordre de la seconde, l'influence de la dissipation par pertes mécaniques et diélectriques lors du choix des polymères n'a pas été prise en compte. Néanmoins, dans la perspective d'élargir cette étude à d'autres formes de sollicitations mécaniques extérieures comme des impacts ou des vibrations incorporant des hautes fréquences dans leur contenu spectral, des paramètres supplémentaires en lien avec ces phénomènes de dissipation devraient être ajoutés.

References du Chapitre 3

- [3-1] A. J. Lopez Garcia, M. Mouis, V. Consonni, et G. Ardila, « Dimensional Roadmap for Maximizing the Piezoelectrical Response of ZnO Nanowire-Based Transducers: Impact of Growth Method », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 4, Art. n° 4, avr. 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11040941>
- [3-2] S. Boubenia, « [Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo-semiconducteurs : modélisation, fabrication et caractérisation](#) », Thèse, Université de Tours, 2019.
- [3-3] E. Dumons, L. P. Tran-Huu-Hue, et G. Poulin-Vittrant, « Piezo-Semiconductor Coupled Model for the Simulation of Zinc Oxide 1–3 Piezo-Composite », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 6, n°12, p.2300369, 2023, <https://doi.org/10.1002/adts.202300369>
- [3-4] V. Consonni et A. M. Lord, « Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices », *Nano Energy*, vol. 83, p. 105789, mai 2021, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>
- [3-5] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, et A. Baldereschi, « *Ab initio* study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 15, p. 10715-10721, oct. 1994, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10715>
- [3-6] W. P. Mason, *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*. New York, Van Nostrand, 1950.
- [3-7] T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*. Oxford science publications. Oxford University Press, 1996.
- [3-8] H. F. Tiersten, *Linear Piezoelectric Plate Vibrations*. Boston, MA: Springer US, 1969. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6453-3>
- [3-9] C. Justeau, T. Slimani Tlemcani, G. Poulin-Vittrant, K. Nadaud, et 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*, vol. 12, n° 16, Art. n° 16, janv. 2019, <https://doi.org/10.3390/ma12162511>
- [3-10] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, et D. Alquier, « Deposition Time and Annealing Effects of ZnO Seed Layer on Enhancing Vertical Alignment of Piezoelectric ZnO Nanowires », *Chemosensors*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, <https://doi.org/10.3390/chemosensors7010007>
- [3-11] N. Doumit et G. Poulin-Vittrant, « A New Simulation Approach for Performance Prediction of Vertically Integrated Nanogenerators », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 1, n° 6, p. 1800033, 2018, <https://doi.org/10.1002/adts.201800033>

- [3-12] J. I. Roscow, H. Pearce, H. Khanbareh, S. Kar-Narayan, et C. R. Bowen, « Modified energy harvesting figures of merit for stress- and strain-driven piezoelectric systems », *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 228, n° 7, p. 1537-1554, août 2019, <https://doi.org/10.1140/epjst/e2019-800143-7>
- [3-13] K. Uchino, « Piezoelectric Energy Harvesting Systems—Essentials to Successful Developments », *Energy Technology*, vol. 6, n° 5, p. 829-848, 2018, <https://doi.org/10.1002/ente.201700785>
- [3-14] A. S. Dahiya, F. Morini, S. Boubenia, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Organic/Inorganic Hybrid Stretchable Piezoelectric Nanogenerators for Self-Powered Wearable Electronics », *Advanced Materials Technologies*, vol. 3, n° 2, p. 1700249, 2018, <https://doi.org/10.1002/admt.201700249>
- [3-15] J. Briscoe, M. Stewart, M. Vopson, M. Cain, P. M. Weaver, et S. Dunn, « Nanostructured p-n Junctions for Kinetic-to-Electrical Energy Conversion », *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n° 10, p. 1261-1268, 2012, <https://doi.org/10.1002/aenm.201200205>
- [3-16] A. Soudi, C.-H. Hsu, et Y. Gu, « Diameter-Dependent Surface Photovoltage and Surface State Density in Single Semiconductor Nanowires », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 10, p. 5111-5116, oct. 2012, <https://doi.org/10.1021/nl301863e>
- [3-17] J. A. Röhr, J. Sá, et S. J. Konezny, « The role of adsorbates in the green emission and conductivity of zinc oxide », *Commun Chem*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, mai 2019, <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0153-0>
- [3-18] Y. Yang, W. Guo, X. Wang, Z. Wang, J. Qi, et Y. Zhang, « Size Dependence of Dielectric Constant in a Single Pencil-Like ZnO Nanowire », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 4, p. 1919-1922, avr. 2012, <https://doi.org/10.1021/nl204353t>
- [3-19] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, et M. Minary-Jolandan, « A Review of Mechanical and Electromechanical Properties of Piezoelectric Nanowires », *Advanced Materials*, vol. 24, n° 34, p. 4656-4675, 2012, <https://doi.org/10.1002/adma.201104810>
- [3-20] N. Doumit et G. Poulin-Vittrant, « Effect of the Dielectric and Mechanical Properties of the Polymer Matrix on ZnO-Nanowire-Based Composite Nanogenerators Performance », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 3, n° 9, p. 2000128, 2020, <https://doi.org/10.1002/adts.202000128>
- [3-21] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 6, Art. n° 6, juin 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11061433>

CHAPITRE 4 :

Protocole de caractérisation d'un nanogénérateur sous chargement continu en compression

Table des matières du Chapitre 4

<i>CHAPITRE 4 : Protocole de caractérisation d'un nanogénérateur sous chargement continu en compression</i>	173
<i>Introduction du Chapitre 4</i>	175
4.1. Étude du protocole de caractérisation en contact choisi	177
4.1.1. Machine utilisée pour la sollicitation mécanique	177
4.1.2. Relation force-déplacement et jeu machine	180
4.1.3. Profil de l'excitation mécanique en entrée.....	181
4.1.4. Circuit électrique de récupération d'énergie.....	182
4.2. Test du protocole de caractérisation en contact sur une céramique piézoélectrique	184
4.2.1. Céramique piézoélectrique utilisée	184
4.2.2. Test en circuit ouvert	186
4.2.2.1. Résultats expérimentaux.....	186
4.2.2.2. Résultats simulés	192
4.2.3. Tests avec charge résistive variable	194
4.2.3.1. Résultats expérimentaux.....	195
4.2.3.2. Résultats simulés	197
4.3. Test du protocole de caractérisation en contact sur un nanogénérateur	200
4.3.1. Nanogénérateur utilisé	200
4.3.2. Choix de la charge électrique externe	201
4.3.3. Tests avec profils d'excitation mécanique avec charge résistive de 1 MΩ	202
<i>Conclusion du Chapitre 4</i>	207
<i>Références du Chapitre 4</i>	208

Introduction du Chapitre 4

L'objectif de ce chapitre est de mettre en place un protocole de caractérisation électrique et mécanique de nanogénérateurs piézoélectriques sous chargement continu en compression (ce chargement particulier sera appelé par la suite « en contact »). Une des difficultés rencontrées par la communauté scientifique travaillant sur ces dispositifs est l'absence de consensus dans la littérature concernant les méthodes de caractérisation et les grandeurs physiques les plus pertinentes à considérer. Comme le montre le Tableau 2 du Chapitre 1, les sollicitations mécaniques extérieures utilisées pour cette caractérisation peuvent être de différentes natures : en impact ou en contact, de profils différents et donc de contenus spectraux différents, effectuées à différentes fréquences et avec différentes intensités d'efforts mécaniques. Les performances électriques obtenues en sortie du nanogénérateur sont parfois données seulement en tension ou sous la forme d'une puissance électrique qui peut être soit surfacique, soit volumique. Cette dernière est toujours plus « flatteuse » étant donné les très faibles épaisseurs mises en jeu dans les designs des dispositifs.

Dans tous les cas, l'étude de la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique nécessite de pouvoir mesurer les paramètres mécaniques d'entrée d'un nanogénérateur ainsi que les paramètres électriques de sortie de celui-ci. Le choix de ces paramètres doit permettre d'en déduire l'énergie ou la puissance qui sont les grandeurs clés des systèmes de récupération d'énergie.

Si l'on considère l'énergie, les paramètres mécaniques d'entrée sont la force et le déplacement alors que les paramètres électriques de sortie sont la tension et la charge électrique, comme cela est représenté sur la Figure 106 où le nanogénérateur est représenté sous la forme d'un quadripôle mécano-électrique.

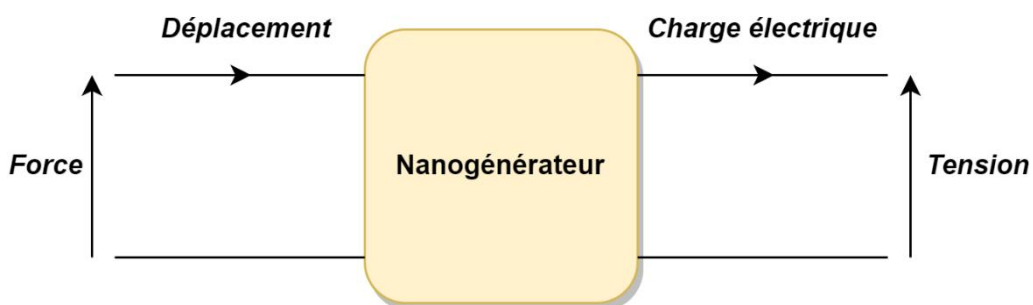


Figure 106 : Représentation d'un nanogénérateur sous la forme d'un quadripôle mécano-électrique étudié en énergie

Si l'on considère la puissance, les paramètres mécaniques d'entrée sont la force et la vitesse alors que les paramètres électriques de sortie sont la tension et l'intensité du courant, comme cela est représenté sur la Figure 107 où le nanogénérateur est représenté sous la forme d'un quadripôle mécano-électrique.

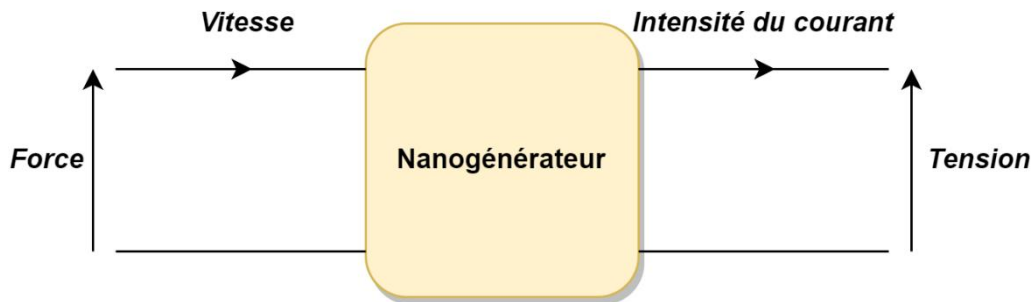


Figure 107 : Représentation d'un nanogénérateur sous la forme d'un quadripôle mécano-électrique étudié en puissance

Le Chapitre 1 a permis de passer en revue les différentes sources d'énergie mécanique présentes dans un environnement donné. La diversité de ces sources peut expliquer l'absence de standard pour qualifier la sollicitation mécanique en entrée.

Les Chapitres 2 et 3 ont montré quels sont les leviers utiles lors de la conception des nanogénérateurs au GREMAN pour mieux maîtriser leur niveau de tension de sortie ou pour optimiser leur énergie récupérée.

Ce chapitre propose un protocole expérimental permettant de tester de façon maîtrisée le fonctionnement de ces nanogénérateurs. Le choix a été fait de privilégier le mode de sollicitation mécanique en contact permanent, ce qui diffère de certains travaux de la littérature [4-1], [4-2] et [4-3] qui utilisent des dispositifs mécaniques à base de pots vibrants créant des sollicitations en impact sur les NGs. En effet, d'un point de vue physique, les grandeurs mécaniques associées à un impact sont beaucoup plus compliquées à maîtriser et à analyser que celles associées à un contact.

4.1. Étude du protocole de caractérisation en contact choisi

4.1.1. Machine utilisée pour la sollicitation mécanique

La machine utilisée pour la sollicitation mécanique des NGs est une machine de traction/compression MTS Criterion 43 munie d'un servomoteur AC et d'une cellule d'effort de 10 kN. C'est une machine du laboratoire de mécanique Gabriel LAMÉ, pilotée par Michaël CALIEZ qui nous a apporté son aide et son expertise dans ce domaine. La machine permet de mesurer la force appliquée sur un échantillon (mesure de la force à l'aide d'un capteur de force positionné entre la traverse et les mors) par l'intermédiaire d'un outillage tout en imposant le déplacement de cet outillage au cours du temps (mesure du déplacement à l'aide d'un codeur de position en rotation). La représentation de cette machine correspond à la Figure 108.

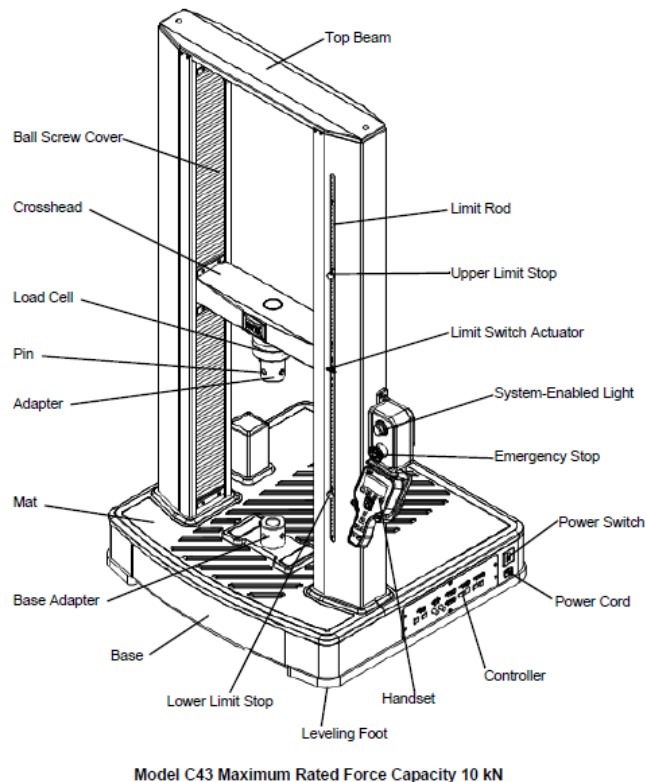


Figure 108 : Schéma de la machine MTS Criterion 43 (réf. MTS Criterion™ Series 40 ; Product Manual)

Comme on peut le voir sur le Tableau 23 des caractéristiques techniques de la machine MTS, la résolution en position est de 0,5 μm ce qui permet d'envisager de très faibles déplacements. La précision sur la force indiquée est de $\pm 0,5\%$, ce qui est également intéressant car très faible et permet de bien contrôler ce paramètre d'entrée majeur.

Paramètres	Spécifications
Capacité de force nominale maximale	10 kN
Précision sur la force indiquée	$\pm 0,5\%$
Résolution en position	0,00005 mm = 0,5 μm
Précision sur la position indiquée	$\pm 0,5\%$
Vitesse d'essai maximale	2000 mm/min = 33,33 mm/s
Vitesse d'essai minimale	0,005 mm/min = $8,3 \cdot 10^{-5}$ mm/s
Fréquence d'acquisition des données	1000 Hz

Tableau 23 : Caractéristiques techniques de la machine MTS

L'outillage utilisé est un cylindre en acier de diamètre $\phi_{\text{MTS}} = 12,24$ mm qui crée une surface d'application de la force $\mathcal{A}_{\text{MTS}} = 117,7$ mm². La Figure 109 montre la machine et son environnement lors de son utilisation pour caractériser un NG. On retrouve les mors de la machine qui maintiennent l'outillage utilisé pour appuyer. Il y a également le plateau support avec le NG maintenu solidaire dessus à l'aide de son support de mesure électrique et d'adhésifs, ce qui revient à considérer un appui plan sur sa face inférieure. Le support de mesure électrique est une pièce en plexiglas sur laquelle est vissé un circuit PCB permettant les reprises de contacts électriques avec le NG.

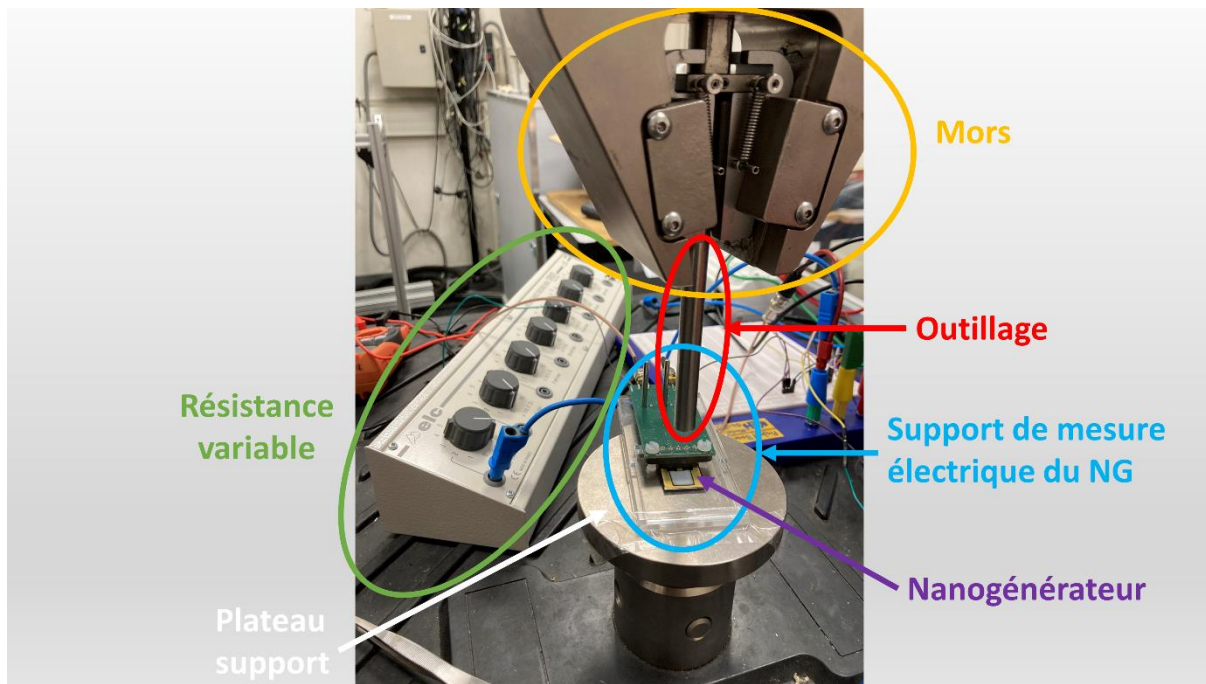


Figure 109 : Photo du dispositif expérimental avec l'outillage utilisé, le NG dans son support de mesure électrique et la résistance variable

Cette machine est asservie en déplacement et peut être réglée en déplacement ou en force à l'aide d'un régulateur PID (Proportionnel, Intégral, Dérivée). Une entrée analogique présente au niveau du contrôleur de la machine permet de faire l'acquisition de la tension obtenue à la sortie du NG. La masse électrique de la machine (mise à la terre une fois celle-ci branchée au réseau électrique) est accessible via une connectique filaire et servira de masse commune au NG et au circuit électrique de récupération d'énergie. L'ensemble des pièces métalliques utilisées lors des essais comme l'outillage mobile servant à la compression ou le plateau support fixe recevant le NG ont donc le même potentiel électrique, celui de la masse. Dans le cas où l'outillage mobile serait en contact avec l'électrode supérieure du NG et le plateau support fixe en contact avec l'électrode inférieure du NG, il faut utiliser une feuille de plastique isolante (type Kapton) pour éviter de court-circuiter le NG (cf. Figure 110).

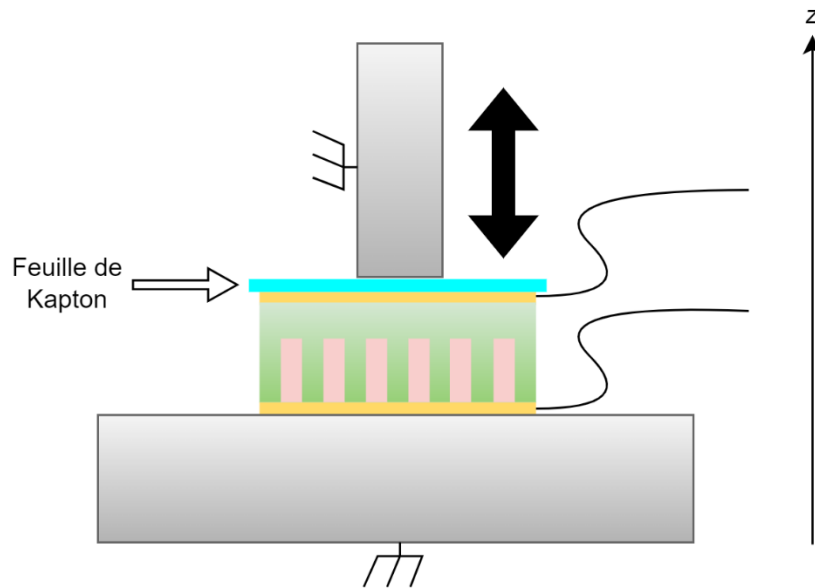


Figure 110 : NG non court-circuité grâce à une feuille de Kapton lors du contact avec l'outillage mobile

La température de la pièce est réglée à 22°C et l'humidité relative de la pièce est proche de 60%.

4.1.2. Relation force-déplacement et jeu machine

On peut utiliser la régulation en déplacement (ou vitesse de déplacement), qui est le réglage de base du PID, ou bien la régulation en force mais cela nécessite un réglage du PID en fonction de la raideur de l'échantillon. Dans le cas des tests avec la céramique (cf. Section 4.2), la régulation en force a été utilisée. Néanmoins, dans les gammes de déplacements choisies, le comportement des échantillons reste dans le domaine élastique linéaire ce qui permet d'avoir les mêmes profils en déplacement et en force.

Le déplacement traverse étant obtenu via deux vis à billes, il existe un jeu interne à la machine dont il faudra tenir compte lors de l'analyse des données brutes force-déplacement.

Dans le cas d'essai des NGs qui sont multicouches avec le matériau actif PZ (ZnO) dans une couche interne, l'information du déplacement de l'outillage ne concerne que la couche supérieure. Par contre, en basse fréquence et en négligeant toute forme d'hystérésis mécanique autre que celui en lien avec l'effet PZ du ZnO (pas de plasticité, viscosité... des matériaux), l'application de la distribution en force est homogène en permanence dans toutes

les couches. En première approximation, la mesure de la force appliquée sur la face supérieure d'un NG permet donc de connaître la force ressentie par les NFs de ZnO.

4.1.3. Profil de l'excitation mécanique en entrée

Dans le but de tendre vers une forme de standardisation permettant de couvrir un maximum de situations réelles, nous avons choisi de mettre en place un protocole expérimental utilisant le mode de compression des nanogénérateurs avec un profil de force appliquée identique à celui du Chapitre 3, qui permet de mieux analyser les phases de chargement et de déchargement mécanique (voir Figure 111).

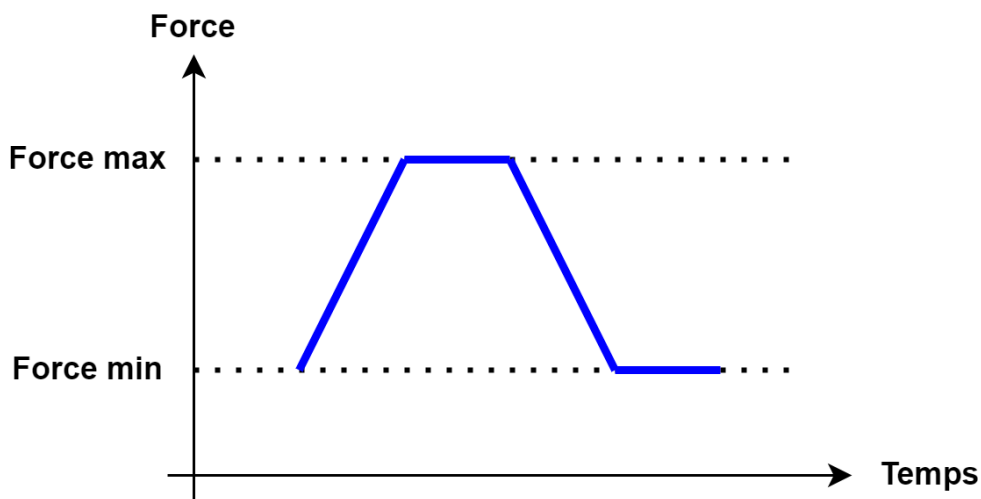


Figure 111 : Profil de force appliqué en quatre phases

Chaque profil est considéré comme un cycle mécanique et celui-ci sera répété N_{cycles} fois.

Les différentes sources de sollicitations mécaniques en compression dans un environnement ont été décrites au Chapitre 1. Ces sollicitations sont toutes appliquées à basse fréquence (pour les machines) ou à très basse fréquence (de l'ordre du Hertz ou inférieur pour les mouvements humains). Nous avons choisi des durées de 5 s pour chacune des quatre phases du profil utilisé en simulation pour être dans un domaine de vitesse de déplacement lent de la machine. En répétant ces cycles mécaniques plusieurs fois, nous obtenons une excitation mécanique périodique de fréquence égale à 0,05 Hz. Cette fréquence de travail est très inférieure aux différentes fréquences de résonance du mode piézoélectrique 33 des NFs de

ZnO (de l'ordre de plusieurs dizaines de GHz, pour des NFs de ZnO de quelques centaines de nm de long) mais également très inférieure aux fréquences des modes propres mécaniques des différentes couches du NG (par exemple en considérant la couche capacitive de Parylène C de quelques centaines de nm d'épaisseur et de quelques mg de masse, on obtient plusieurs dizaines MHz) [4-4]. Nous pouvons donc considérer que le régime de fonctionnement est quasi-statique.

Les limites de la machine devraient permettre, dans de futures études, de monter en fréquence jusqu'à quelques kHz pour pouvoir reproduire toutes les sources ambiantes potentielles. Le protocole présenté pourra alors être étendu sur une plus large gamme de fréquences.

Notons qu'une étude antérieure de Kévin NADAUD [4-5] permet déjà de généraliser et d'estimer la puissance récupérée en fonction du type d'excitation mécanique.

4.1.4. Circuit électrique de récupération d'énergie

L'objectif d'un NG est d'alimenter en énergie un circuit électrique externe pouvant avoir des fonctionnalités de stockage d'énergie comme une micro-batterie ou de transmission de données en provenance d'un capteur (voir Chapitre 1). Dans nos travaux, le plus simple des circuits électriques externes a été choisi. Il s'agit d'une résistance de charge R_{ext} qui va simplement dissiper thermiquement l'énergie électrique qui lui est transférée. Le circuit électrique est représenté à la sortie du NG sur la Figure 112.

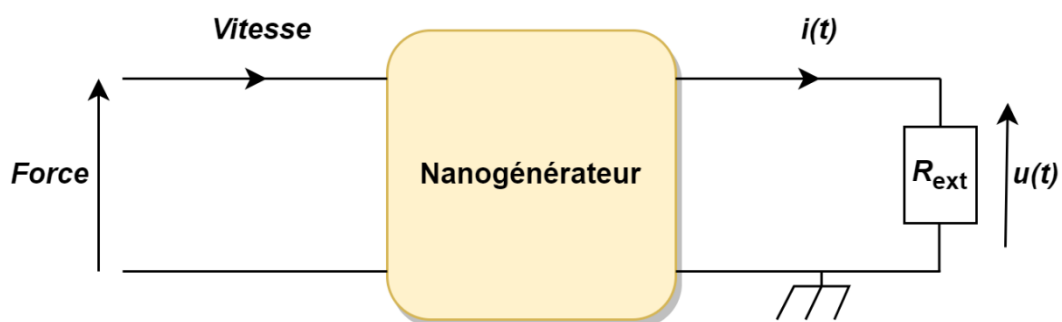


Figure 112 : Représentation du NG suivi d'une résistance de charge

La loi d'Ohm appliquée aux bornes de la résistance de charge,

$$i(t) = \frac{u(t)}{R_{\text{ext}}} \quad \text{Équation 4-1}$$

permet de déduire que la puissance électrique instantanée transférée au circuit électrique externe est

$$\mathcal{P}_{el}(t) = u(t).i(t) = \frac{u(t)^2}{R_{\text{ext}}}. \quad \text{Équation 4-2}$$

La valeur de la résistance de charge R_{ext} est mesurée à l'ohmmètre et la tension $u(t)$ est acquise via l'entrée analogique de la machine MTS avec une fréquence d'échantillonnage de 100 Hz suffisante compte-tenu de la durée d'un cycle. Des travaux précédents de l'équipe du GREMAN travaillant sur les NGs ont permis d'élaborer un circuit électrique de mesure de tension, appelé circuit "double buffer" et basé sur deux amplificateurs opérationnels en mode suiveur connectés à chaque borne du NG et suivis par un amplificateur opérationnel en mode soustracteur pour obtenir la tension mesurée (cf. Figure 113). Ce circuit permet de s'affranchir de la résistance interne de l'entrée analogique de la machine MTS [4-6]. En effet, les NGs ayant des résistances internes très élevées (de l'ordre de la dizaine de $M\Omega$ [4-2] et [4-7]), même une sonde de tension à $10 M\Omega$ n'a pas de résistance suffisamment élevée pour ne pas perturber la mesure de tension. De plus, ce circuit permet également d'éliminer toute dissymétrie de signaux entre une connexion directe (le "+" du NG avec le "+" de l'appareil de mesure) ou inverse (le "+" du NG avec le "-" de l'appareil de mesure). Comme représenté dans la Figure 113, la présence des résistances R_{rp} permettant un chemin retour du courant aux entrées + des deux A.O. suiveurs crée une résistance de charge équivalente R_L fonction de la résistance de charge réelle introduite avant le circuit "double buffer" $R_{\text{ext}} = R'_L$ et de R_{rp} :

$$R_L = \frac{2R'_L R_{rp}}{R'_L + 2R_{rp}}. \quad \text{Équation 4-3}$$

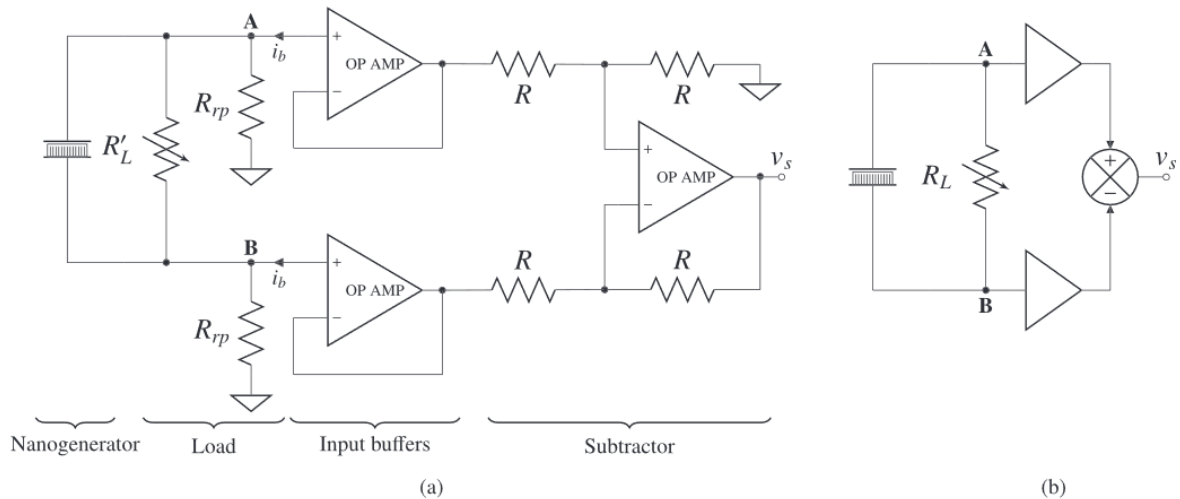


Figure 113 : (a) Schéma complet du double buffer utilisé après une résistance de charge réelle R'_L en sortie du NG (b) Schéma simplifié du double buffer représenté après la résistance de charge équivalente R_L en sortie du NG [4-6]

La valeur des résistances R_{rp} étant de $1 \text{ G}\Omega$ et l'ordre de grandeur des résistances de charge réelles utilisées R'_L étant de $10 \text{ M}\Omega$, on peut considérer que $R_{rp} \gg R'_L$, ce qui implique que

$$R_L \approx R'_L. \quad \text{Équation 4-4}$$

4.2. Test du protocole de caractérisation en contact sur une céramique piézoélectrique

4.2.1. Céramique piézoélectrique utilisée

L'échantillon utilisé pour tester le protocole de caractérisation est une céramique piézoélectrique (plus précisément ferroélectrique) en PZT dur de Ferroperm™ Piezoceramics (entreprise danoise) de nom commercial PZ26. Elle a une géométrie en forme de plaque électrodée (voir Figure 114) avec $L = l = 1,5 \text{ cm}$ et $e = 1 \text{ mm}$ et une polarisation rémanente dirigée perpendiculairement aux électrodes.

CHAPITRE 4 : Protocole de caractérisation d'un nanogénérateur sous chargement continu en compression

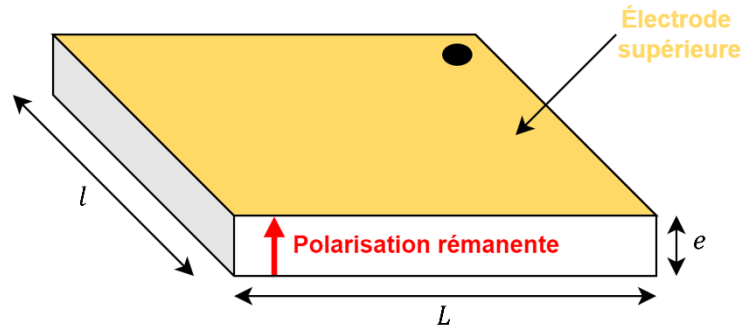


Figure 114 : Plaque de PZ26 électrodée utilisée pour tester le protocole de caractérisation

Les données matériaux (révisées en 2023) fournies par Ferroperm Piezoceramics A/S (www.ferropermpiezoceramics.com) sont données dans le Tableau 24 (avec les tolérances standards de $\pm 10\%$ sur les propriétés électriques, $\pm 5\%$ sur les propriétés électromécaniques, $\pm 2,5\%$ sur les propriétés mécaniques sauf pour Q_m) :

Constantes diélectriques relatives (1 kHz)				Facteur de pertes diélectriques (1 kHz)	Température de Curie	Facteurs de couplage				
$\epsilon_{11,r}^T$	$\epsilon_{33,r}^T$	$\epsilon_{11,r}^S$	$\epsilon_{33,r}^S$	$\tan \delta^T$	$T_c >$	k_p	k_t	k_{31}	k_{33}	k_{15}
					°C					
1,19E+03	1,33E+03	8,28E+02	7,00E+02	0,003	330	0,568	0,471	0,327	0,684	0,553

Coefficients piézoélectriques "d"			Coefficients piézoélectriques "g"			Coefficients piézoélectriques "e"			Coefficients piézoélectriques "h"		
d_{31}	d_{33}	d_{15}	g_{31}	g_{33}	g_{15}	e_{31}	e_{33}	e_{15}	h_{31}	h_{33}	h_{15}
C/N	C/N	C/N	V.m/N	V.m/N	V.m/N	C/m ²	C/m ²	C/m ²	V/m	V/m	V/m
-1,28E-10	3,28E-10	3,27E-10	-0,011	0,028	0,031	-2,80	14,7	9,86	-4,52E+08	2,37E+09	1,34E+09

Constantes de fréquence						Facteurs de qualité mécaniques		Masse volumique	Coefficient de Poisson
N_p	N_t	N_{31}	N_{33}	N_{15}	N_c	$Q_{m,p}^E$	$Q_{m,t}^E$	ρ	ν_{12}^E
m/s	m/s	m/s	m/s	m/s	m/s			kg/m ³	
2,21E+03	2,04E+03	1,50E+03	1,80E+03	1,02E+03	1,02E+03	2,7E+03	3,3E+03	7,70E+03	0,334

Coefficients de souplesse élastique										
s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	$s_{44}^E = s_{55}^E$	s_{66}^E	s_{11}^D	s_{12}^D	s_{13}^D	s_{33}^D	$s_{44}^D = s_{55}^D$
m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N	m ² /N
1,30E-11	-4,35E-12	-7,05E-12	1,96E-11	3,32E-11	3,47E-11	1,16E-11	-5,74E-12	-3,47E-12	1,05E-11	2,31E-11

Coefficients de rigidité élastique										
c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{33}^E	$c_{44}^E = c_{55}^E$	c_{66}^E	c_{11}^D	c_{12}^D	c_{13}^D	c_{33}^D	$c_{44}^D = c_{55}^D$
N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²	N/m ²
1,68E+11	1,10E+11	9,99E+10	1,23E+11	3,01E+10	2,88E+10	1,69E+11	1,12E+11	9,33E+10	1,58E+11	4,34E+10

Tableau 24 : Données fabricant du matériau PZ26

Cette plaque est utilisée en mode épaisseur en appuyant sur sa face supérieure avec l'outillage mobile et nécessite l'introduction de la feuille de Kapton pour éviter de placer l'échantillon en court-circuit (voir Section 4.1.1 et Figure 110).

4.2.2. Test en circuit ouvert

Un premier test en circuit ouvert a été effectué. Le circuit de mesure de tension « double buffer » est utilisé directement après la céramique (absence de résistance de charge). En circuit ouvert, l'échantillon PZ ne peut pas accumuler de charges libres sur ses électrodes, le champ de déplacement électrique \vec{D} est donc nul. Les valeurs des coefficients de rigidité élastique de l'échantillon PZ sont donc celles à D constant soit c_{pq}^D .

4.2.2.1. Résultats expérimentaux

La Figure 115 représente le profil de déplacement et de force appliqués à l'échantillon. Il faut noter que le signal de déplacement a été filtré numériquement avec un filtre passe-bas car la régulation en force implique plus de bruit sur les valeurs du déplacement.

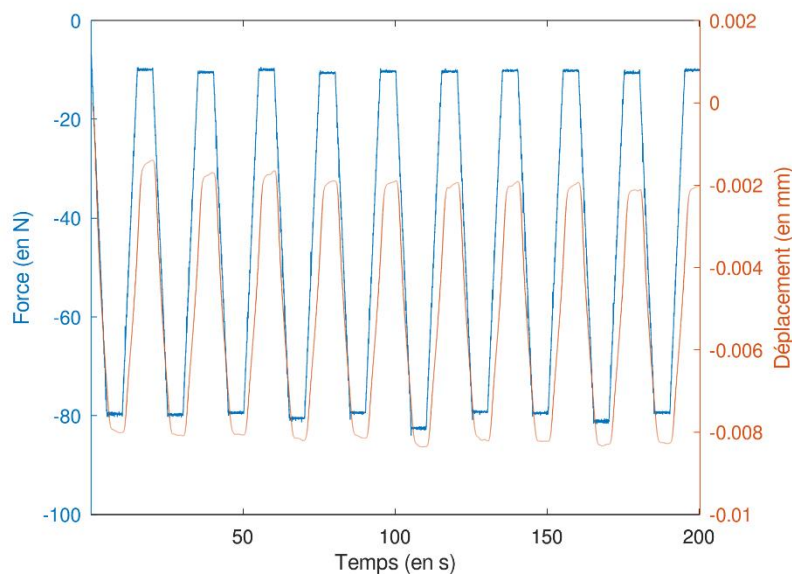


Figure 115 : Profils temporels de force (en bleu) et de déplacement (en orange) mesurés pour la céramique PZ en circuit ouvert

Pour s'assurer du contact permanent entre l'outillage mobile et l'électrode, on considère une force minimale non nulle et égale à 10 N (correspondant à 85 kPa). La valeur maximale de force utilisée est de 80 N (correspondant à 680 kPa).

Du point de vue du déplacement, les valeurs mesurées sont comprises entre -2 μm et -8 μm . Ces mesures intègrent la souplesse de l'ensemble du dispositif expérimental, dont le jeu machine au niveau du bras articulé. Ces valeurs de déplacement sont donc surestimées.

Il est intéressant de regarder l'évolution de la force en fonction du déplacement pour observer le comportement mécanique de l'échantillon en lien avec sa rigidité.

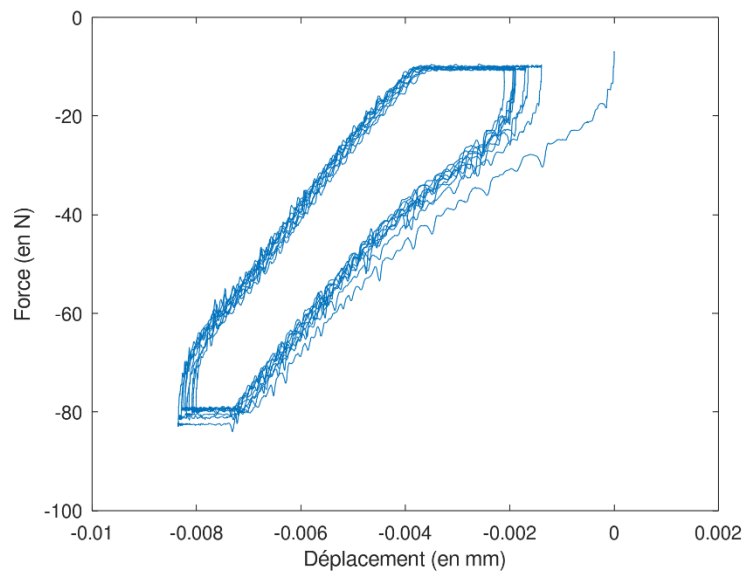


Figure 116 : Évolution de la force en fonction du déplacement mesuré pour la céramique PZ en circuit ouvert

On peut voir sur la Figure 116 la présence d'un cycle mécanique dont l'aire correspond au travail moteur apporté au montage (cycle décrit dans le sens horaire). Le travail réellement appliqué à la céramique est inférieur à cette aire pour les raisons décrites plus haut.

D'un point de vue énergétique, l'étude en puissance nécessite de calculer la puissance mécanique instantanée associée à l'échantillon à l'aide de :

$$\mathcal{P}_m(t) = \vec{F}(t) \cdot \vec{v}(t).$$

Équation 4-5

La force appliquée par l'outillage $\vec{F}(t)$ est mesurée par la machine et la vitesse de déplacement de l'outillage $\vec{v}(t)$ est calculée numériquement à partir du déplacement $\vec{z}(t)$ sachant que :

$$\vec{v}(t) = \frac{d\vec{z}}{dt}. \quad \text{Équation 4-6}$$

L'évolution temporelle de la vitesse calculée est représentée sur la Figure 117.

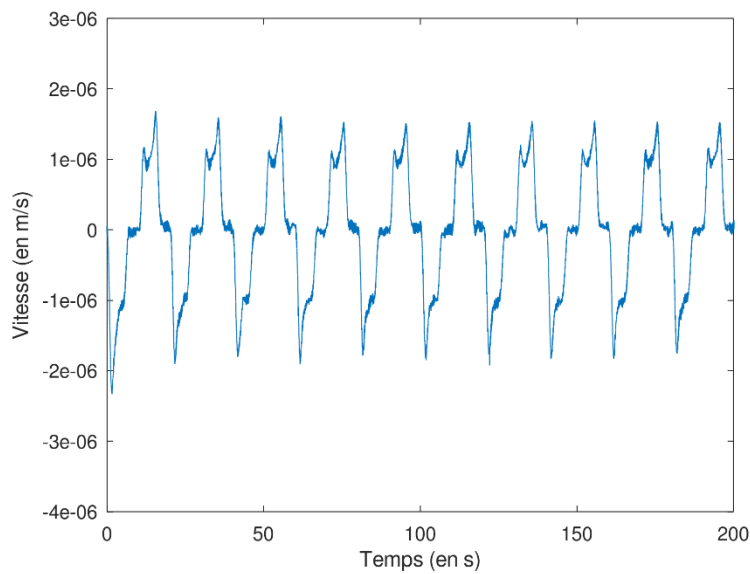


Figure 117 : Évolution temporelle de la vitesse de l'outillage calculée à partir de son déplacement pour la céramique PZ mesuré en circuit ouvert

À l'aide de la vitesse de déplacement et de la force appliquée, la puissance mécanique instantanée est calculée et représentée sur la Figure 118.

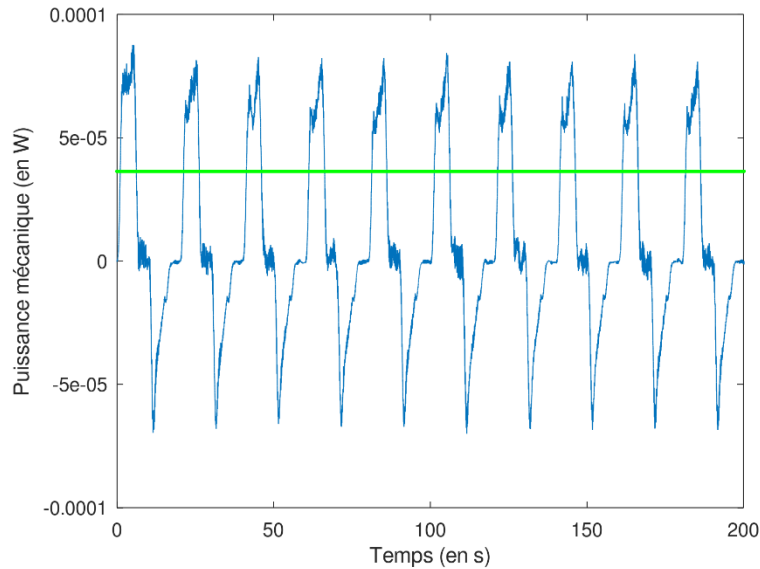


Figure 118 : Profil temporel de la puissance mécanique fournie à la céramique PZ mesurée en circuit ouvert (valeur moyenne des puissances positives en vert)

On peut voir que la valeur moyenne de la puissance mécanique apportée au montage est de l'ordre de $40 \mu\text{W}$ lors du chargement mécanique. La puissance mécanique moyennement réellement appliquée à la céramique est inférieure à cette valeur pour les raisons décrites plus haut.

Au niveau de la tension mesurée, un essai avec un grand nombre de cycles a été effectué permettant de détecter la présence d'un régime transitoire et de tester la reproductibilité des résultats (cf. Figure 119). Comme on peut le voir, un transitoire de quelques cycles existe mais, par la suite, les niveaux de tension sont stables dans le temps, même au bout de 53 cycles. La présence d'un régime transitoire peut avoir comme origine le système mécanique (ici c'est le cas car la force appliquée initiale était inférieure à 10 N) et/ou le système électrique (présence de capacités parasites).

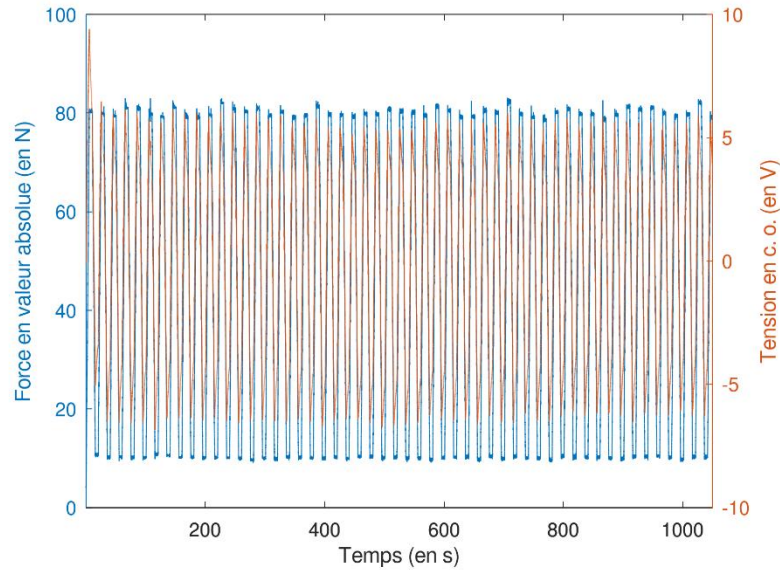


Figure 119 : Mesures de la force et appliquée et de la tension en circuit ouvert pour la céramique PZ pendant 53 cycles

Si l'on regarde 5 cycles pendant le régime permanent d'un autre essai, les évolutions temporelles de la force et de la tension générée sur la Figure 120, on peut voir un profil de tension alternative avec un offset négatif ($V_{max,pos} = +4$ V et $V_{max,neg} = -6$ V) et d'amplitude crête à crête $\Delta V_{c-c} = 10$ V.

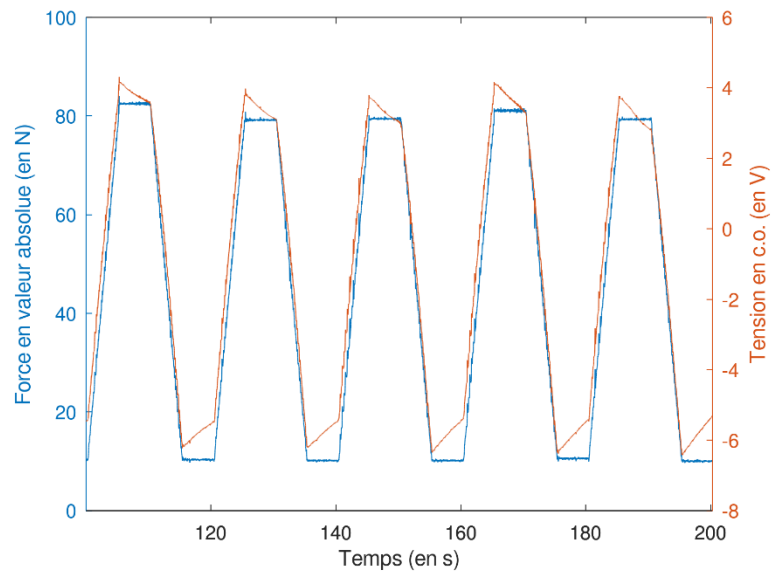


Figure 120 : Évolutions temporelles de la force appliquée (en bleu) et de la tension générée (en orange) mesurées pour la céramique PZ en circuit ouvert

Si l'on ne s'intéresse qu'à un cycle mécanique :

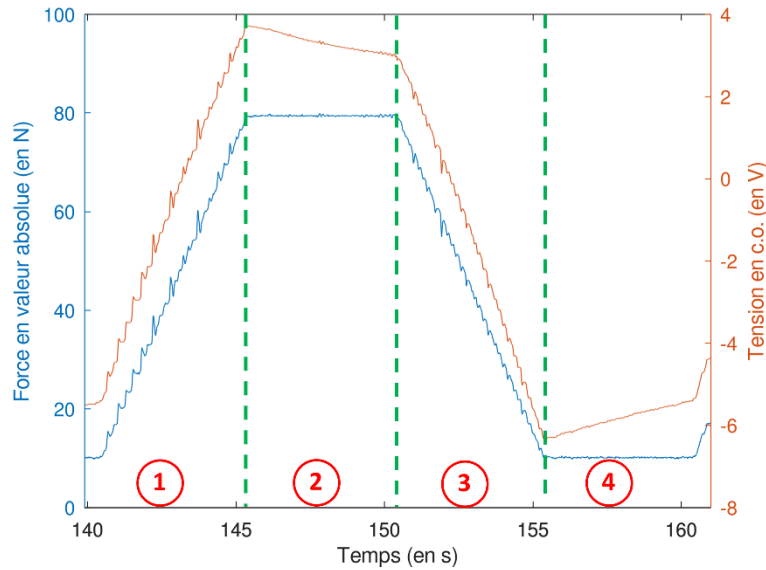


Figure 121 : Cycle de force appliquée (en bleu) et tension générée (en orange) mesurées pour la céramique PZ en circuit ouvert avec phase 1 : chargement mécanique ; phase 2 : force maximale ; phase 3 : déchargement mécanique et phase 4 : force minimale

En se basant sur la Figure 121, on peut faire correspondre à chacune des quatre phases mécaniques (de 1 à 4) une phase électrique.

La phase 1 correspond à celle du chargement mécanique linéaire de la valeur minimale à la valeur maximale de la force. Durant cette phase 1, la tension générée augmente avec la force appliquée.

La phase 2 correspond au maintien du chargement mécanique maximal. Durant cette phase 2, la tension générée décroît, a priori, du fait des pertes électriques dans le matériau PZ26. L'étude étant quasistatique, les pertes diélectriques n'interviennent pas, on peut donc supposer que ce sont des pertes par conduction. Néanmoins, si l'on montait en fréquence, les pertes diélectriques seraient sans doute présentes.

La phase 3 correspond à celle du déchargement mécanique linéaire de la valeur maximale à la valeur minimale de la force. Durant cette phase 3, la tension générée diminue avec la force appliquée.

La phase 4 correspond au maintien du chargement mécanique minimal. Durant cette phase 4, la tension générée décroît également pour les mêmes raisons que lors de la phase 2.

4.2.2.2. Résultats simulés

L'usage de la modélisation par éléments finis permet dans cette étude de mettre en perspective les résultats expérimentaux précédents et les résultats obtenus par la simulation en utilisant les données géométriques de l'échantillon et les données du matériau PZ26 du fabricant (voir Tableau 24). Les conditions aux limites utilisées pour la simulation en circuit ouvert sont données dans le Tableau 25.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut de la céramique	Potentiel flottant	Charge compressive variable
Faces latérales de la céramique	Zéro charge	Libre
Face du bas de la céramique	Masse	Appui plan

Tableau 25 : Conditions aux limites appliquées à la céramique en circuit ouvert

La Figure 122 montre le champ de contrainte obtenu à la fin de la phase de chargement mécanique avec un effet visuel de déformation exagéré comme paramètres d'affichage par défaut du logiciel.

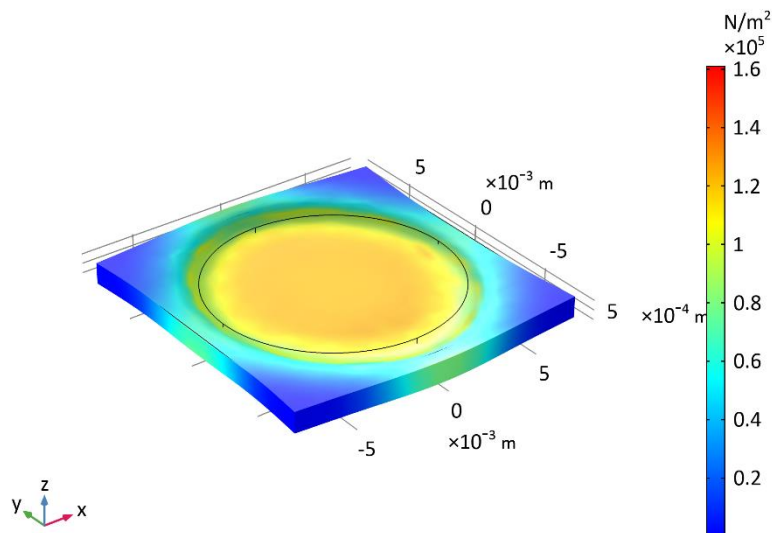


Figure 122 : Champ de contraintes simulé au niveau de la céramique PZ26

Les évolutions temporelles des grandeurs mécaniques simulées ont des profils conformes à celles mesurées. Toutefois, les valeurs calculées de déplacement sont plus faibles que celles mesurées du fait de la grande rigidité de la céramique PZ26 (cf. Figure 123). Comme évoqué précédemment cela est dû au fait que, lors des expériences, les déplacements mesurés tiennent compte des déformations de la machine et de l'outillage mais aussi des défauts de planéité des surfaces.

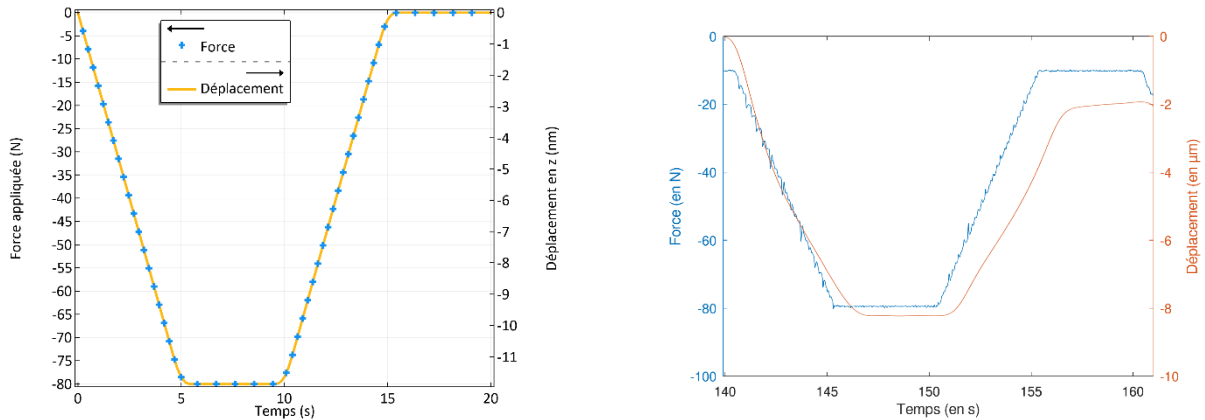


Figure 123 : Simulation du déplacement et de la force appliquée sur la céramique PZ26 en circuit ouvert (à gauche) et mesures effectuées (à droite)

En simulant la puissance mécanique fournie à partir de la dérivée temporelle de l'énergie de déformation élastique, (cf. Figure 124) on voit que les faibles valeurs de déplacements simulés engendrent une puissance mécanique fournie beaucoup plus faible que celle mesurée expérimentalement.

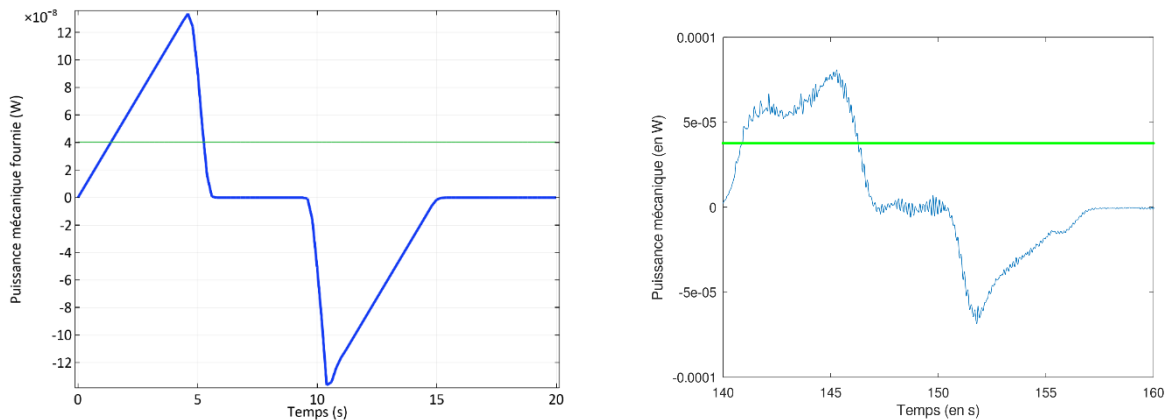


Figure 124 : Simulation de la puissance mécanique fournie à la céramique PZ26 en circuit ouvert au cours du temps (à gauche) et mesures effectuées (à droite) (valeur moyenne des puissances positives en vert)

La Figure 125 montre les évolutions obtenues par simulation des profils de tension piézo-générée en circuit ouvert sans pertes et les compare à ceux obtenus lors des mesures.

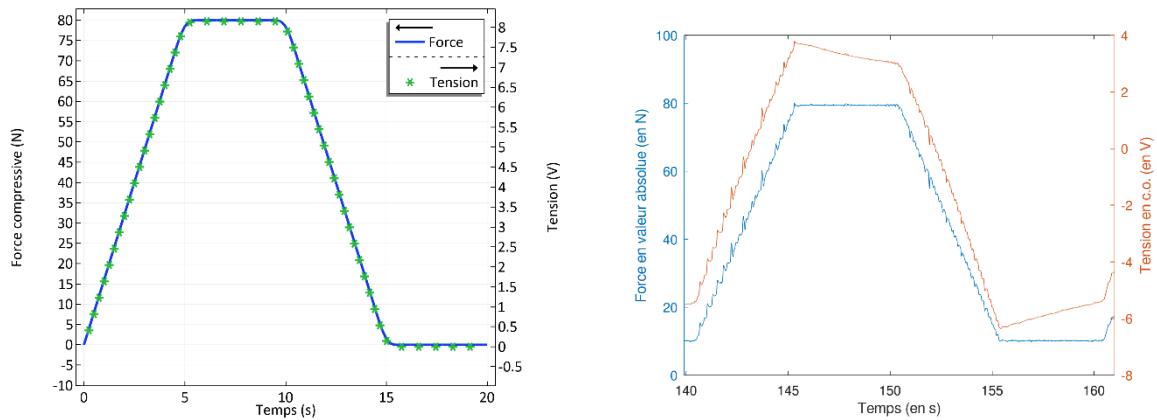


Figure 125 : Simulation de la tension générée du fait de la force appliquée sur la céramique PZ26 en circuit ouvert sans pertes (à gauche) et mesures effectuées (à droite)

La simulation sans prise en compte des pertes dans le matériau PZ26 semble correspondre en termes de profil de tension à celui obtenu par la mesure lors des phases 1 et 3 mais pas lors des phases 2 et 4 pendant lesquelles des pertes dans le matériau semblent modifier le profil de tension [4-8]. Du fait de la très basse fréquence à laquelle les mesures ont été faites, ce sont sans doute principalement les effets des pertes par conduction plutôt que celles diélectriques qui sont mises en évidence. Or le logiciel *COMSOL Multiphysics*® ne permet pas de prendre en compte ces pertes par conduction dans une simulation temporelle. Il faudra créer un nouveau couplage entre la multiphysique de l'« Effet piézoélectrique » et la physique « Courants électriques » pour les ajouter.

4.2.3. Tests avec charge résistive variable

Un second test avec charge résistive variable a été effectué en plaçant une résistance entre la sortie du NG et l'entrée du circuit « double buffer » comme représenté sur la Figure 113. Du fait de la régulation en force de la machine, le profil de force appliqué est le même que ceux du paragraphe 4.2.2. Par contre, l'état électrique de l'échantillon PZ étant différent (le champ de déplacement électrique \vec{D} va varier), cela va modifier ses constantes de rigidités élastiques.

4.2.3.1. Résultats expérimentaux

Les grandeurs mécaniques sont similaires à celles obtenues en circuit ouvert dans le paragraphe 4.2.2.

Au niveau électrique, les résultats obtenus pour $R_{\text{ext}} = 50 \text{ M}\Omega$ sont représentés sur la Figure 126.

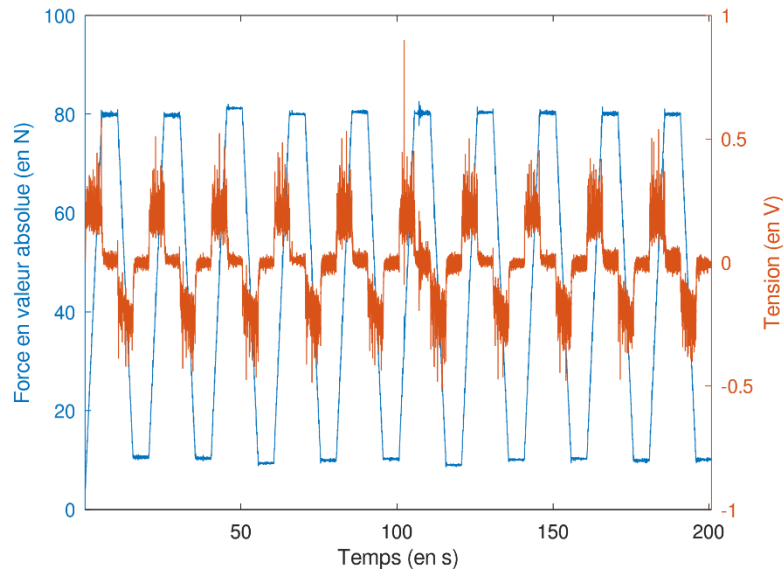


Figure 126 : Évolutions temporelles de la valeur absolue de la force appliquée et de la tension générée mesurées pour la céramique PZ avec une résistance de charge de $50 \text{ M}\Omega$

Nous pouvons voir que la tension générée a une amplitude plus faible avec la résistance de charge qu'en circuit ouvert, ce qui était prévisible. La Figure 127 montre l'évolution de la tension pendant un cycle mécanique : on voit qu'une certaine saturation de tension apparaît avant la fin du chargement mécanique (ou avant la fin du déchargement mécanique) ce qui est similaire à une charge (ou une décharge) d'un condensateur connecté avec une résistance.

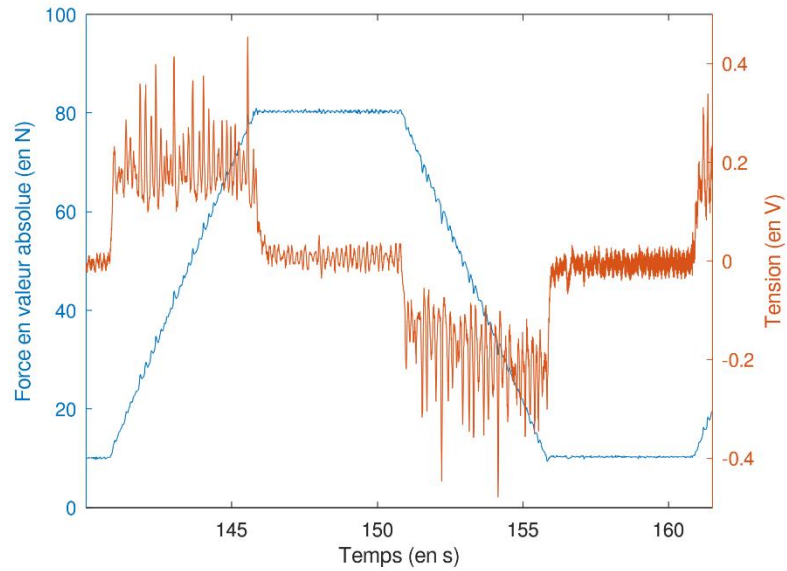


Figure 127 : Cycle de force appliquée et tension générée mesurée pour la céramique PZ avec une résistance de charge de $50\text{ M}\Omega$

En calculant l'intensité du courant électrique à l'aide de la loi d'Ohm aux bornes de la charge résistive, on peut en déduire la puissance électrique instantanée qui est représentée sur la Figure 128.

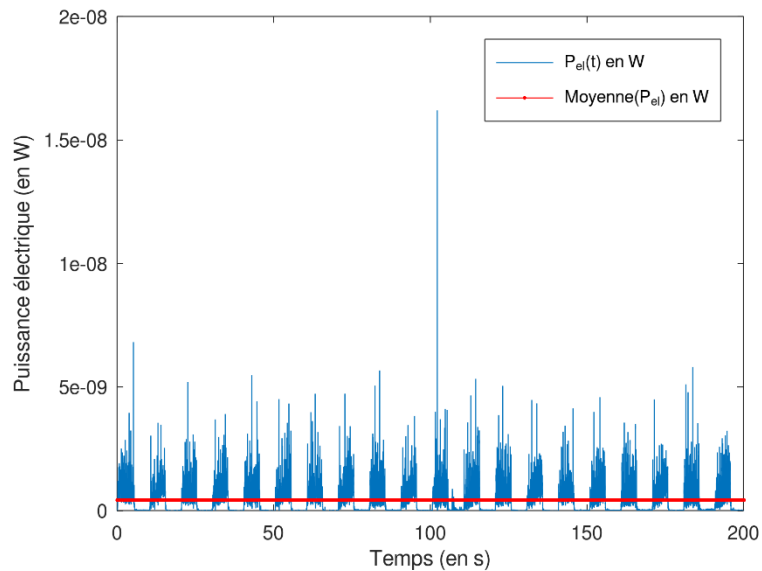


Figure 128 : Profil temporel de la puissance électrique reçue par la céramique PZ mesurée pour une résistance de charge de $50\text{ M}\Omega$ (valeur moyenne des puissances en rouge)

La puissance électrique moyenne récupérée au niveau de la résistance de charge est $\langle \mathcal{P}_{el} \rangle_t = 0,4 \text{ nW}$ ce qui est très faible. On remarque que la puissance récupérée lors des phases de « chargement mécanique » est plus grande que lors des phases de « déchargement ».

La Figure 129 représente l'évolution des puissances électriques moyennes récupérées en fonction de la valeur de la résistance de charge.

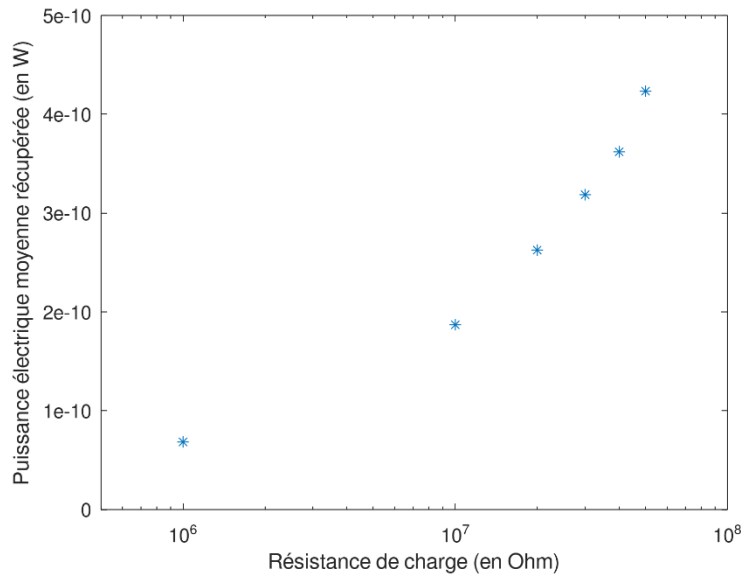


Figure 129 : Puissances électriques moyennes mesurées avec la céramique PZ en fonction de la valeur de la résistance de charge

Nous pouvons remarquer que, dans les conditions expérimentales choisies, qui fournit en moyenne $40 \mu\text{W}$ de puissance mécanique à l'ensemble du montage (et pas seulement à la céramique), l'ordre de grandeur de la puissance électrique récupérée avec cette gamme de résistance est de quelques dixièmes de nW soit quelques dixièmes de nW.cm^{-2} ou quelques nW.cm^{-3} . L'optimum de puissance se trouve au-delà de la valeur maximale de résistance de charge utilisée, qui est de $50 \text{ M}\Omega$.

4.2.3.2. Résultats simulés

Les nouvelles conditions aux limites utilisées pour la simulation dans laquelle la céramique est connectée à une résistance externe sont données dans le Tableau 26.

Conditions aux limites	Électriques	Mécaniques
Face du haut de la céramique	Terminal (connection au circuit externe)	Charge compressive variable
Faces latérales de la céramique	Zéro charge	Libre
Face du bas de la céramique	Masse	Appui plan

Tableau 26 : Conditions aux limites appliquées à la céramique connectée à une résistance externe

Les courbes des évolutions temporelles de la tension et de la norme de la force compressive appliquée, pour différentes valeurs de R_{ext} , sont représentées sur la Figure 131.

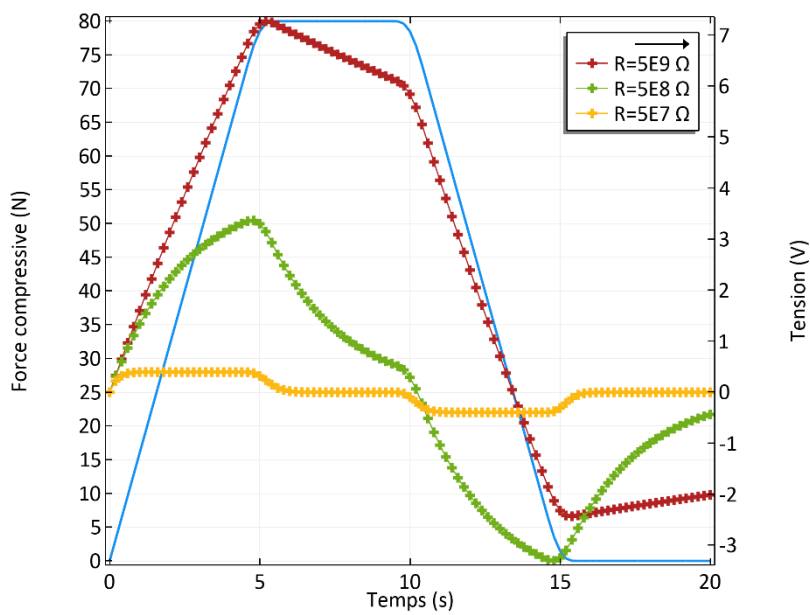


Figure 130 : Simulation de la tension générée du fait de la force appliquée sur la céramique PZ26 pour différentes valeurs de charges résistives

La Figure 131 permet de comparer les résultats simulés et expérimentaux pour une charge résistive $R_{ext} = 50 M\Omega$.

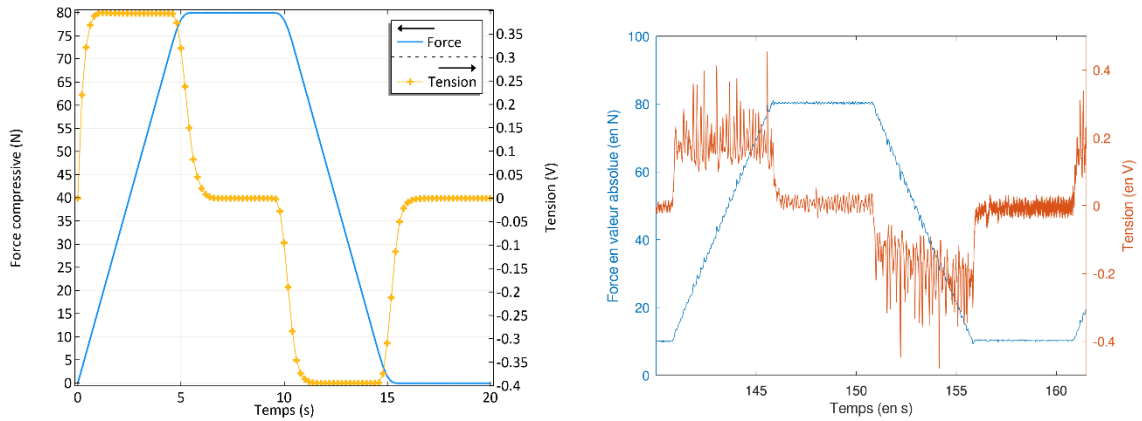


Figure 131 : Simulation de la tension générée du fait de la force appliquée sur la céramique PZ26 connectée à une résistance de charge de $50\text{ M}\Omega$ (à gauche) et mesures effectuées (à droite)

Les formes des courbes sont proches de celles obtenues par l'expérience si l'on fait abstraction du bruit important sur la tension mesurée.

L'évolution de la puissance électrique moyenne récupérée dans la charge résistive en fonction de la valeur de la résistance est représentée sur la Figure 132. Son profil d'évolution dans la gamme de résistance utilisée (encadré rouge) lors des expériences est similaire à celui donné par les mesures.

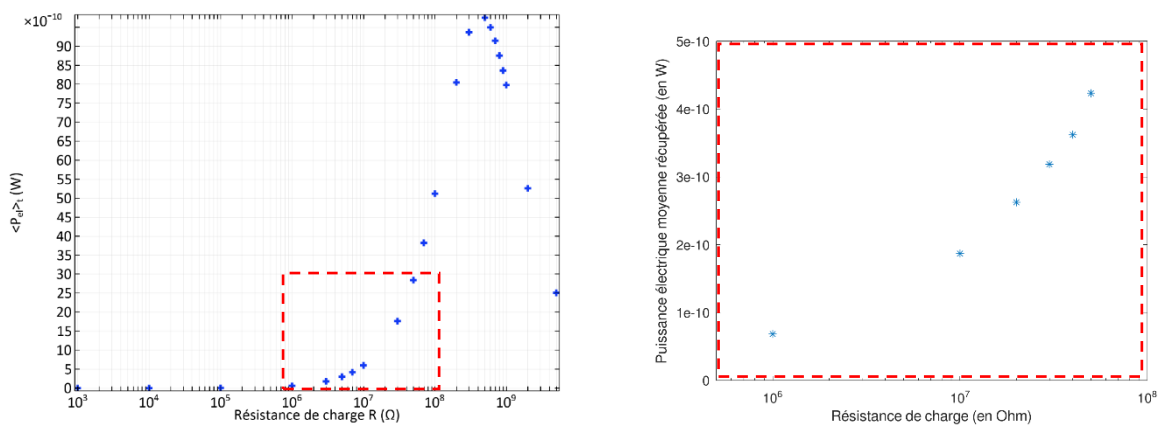


Figure 132 : Simulation des puissances électriques moyennes récupérées avec la céramique PZ en fonction de la valeur de la résistance de charge (à gauche) et mesures effectuées (à droite)

Comme évoqué précédemment, l'optimum théorique de puissance électrique récupérée dans la charge résistive qui est de l'ordre de 10 nW s'obtient pour une résistance de $400\text{ M}\Omega$.

L'utilisation de ce protocole de caractérisation en contact sur une céramique piézoélectrique du commerce a permis de mettre en place les outils permettant de déduire une puissance électrique moyenne récupérée dans une résistance de charge donnée et pour deux types de

sollicitations mécaniques données. De plus, la conformité des résultats vis-à-vis de ceux obtenus par simulation et leur reproductibilité permet d'envisager l'utilisation de ce protocole pour caractériser des NGs. Une difficulté rencontrée est la connaissance du déplacement réel subi par la céramique.

Dans le paragraphe suivant, ce protocole sera appliqué aux nanogénérateurs fabriqués au GREMAN.

4.3. Test du protocole de caractérisation en contact sur un nanogénérateur

4.3.1. Nanogénérateur utilisé

Le NG utilisé est le numéro w019s03 fabriqué par Raphaël DOINEAU au laboratoire GREMAN, à partir d'un substrat rigide, dans ce cas, un wafer de Si d'orientation $\langle 100 \rangle$. Un premier dépôt Ti/Au (50 et 250 nm d'épaisseurs respectives) a été réalisé par dépôt physique sous phase vapeur⁴ (PVD Physical Vapor Deposition) pour réaliser l'électrode inférieure. Les NFs ont ensuite été synthétisés sur la couche de nucléation en or à l'aide d'une synthèse hydrothermale durant 6 h dans une étuve à 85 °C. Les images MEB de la Figure 133 montrent une zone de quelques μm^2 permettant de vérifier que les NFs sont bien répartis et orientés et qu'il semble y avoir deux populations assez homogènes en forme : l'une correspond à des NFs qui ont eu une croissance normale et l'autre correspond à des NFs dont la croissance semble s'être arrêtée prématurément.

⁴ Le dépôt physique sous phase vapeur est une technique qui arrache des atomes d'une cible (matériau à déposer) et les dépose à la surface d'un substrat.

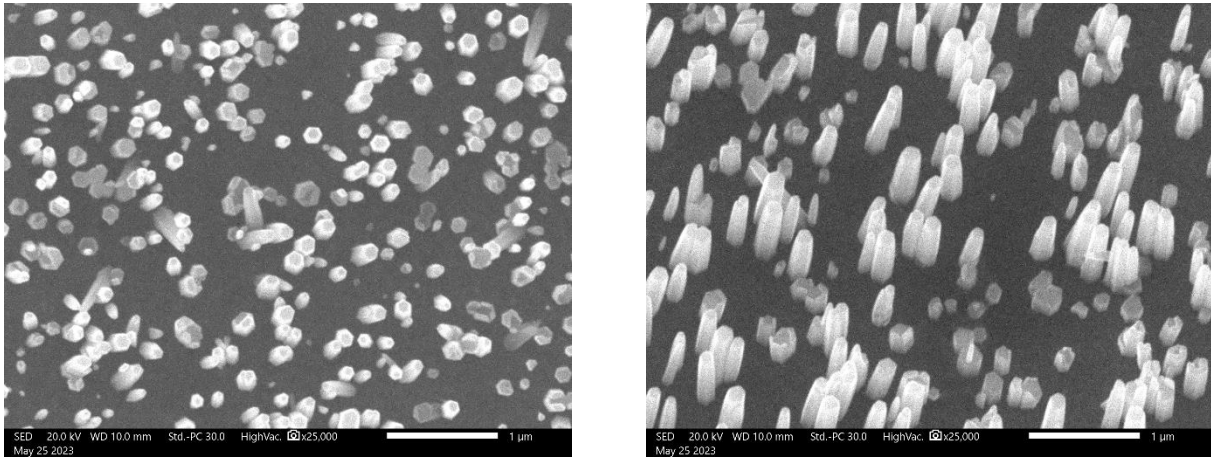


Figure 133 : Image MEB des NFs du NG w019s03 en vue de dessus (à gauche) et en vue inclinée (à droite)

Les NFs ont ensuite été encapsulés dans le polymère Parylène C déposé chimiquement sous phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition). Une masse de 0,8 g de Parylène C a été utilisée, ce qui correspond approximativement à une épaisseur de 0,5 μm au-dessus des NFs. L'électrode supérieure en Ti/Al a été déposée par PVD (50 et 400 nm d'épaisseurs respectives). Enfin, un enrobage de protection en polymère PDMS a été réalisé par spin-coating à 4000 tours/min pendant 1 min suivie d'une réticulation sur plaque chauffante à 95 °C pendant environ 2 min.

4.3.2. Choix de la charge électrique externe

Au lieu de tracer la courbe de puissance en fonction de la résistance de charge pour trouver un optimum, le choix a été fait de considérer une résistance de 1 $\text{M}\Omega$ en tant que charge électrique externe réaliste connectée au NG. Ce choix se justifie par le fait que de nombreuses sondes de mesure de tension sont calibrées sur cette valeur qui représente une sorte de standard de valeur d'impédance d'entrée.

La comparaison des NGs entre eux se base donc sur des performances atteintes pour cette valeur de charge résistive donnée qui devient la référence pour le protocole de caractérisation proposé.

4.3.3. Tests avec profils d'excitation mécanique avec charge résistive de $1\text{ M}\Omega$

Le profil en quatre phases utilisé pour les nanogénérateurs est de même forme que celui utilisé pour la céramique piézoélectrique mais les seuils de force sont plus élevés. En effet, les NGs étant de structure beaucoup plus souple qu'une céramique, la nécessité de maintenir le contact et de compenser le jeu machine demande à ce que le seuil minimum de force soit relevé. Du fait de ses propriétés semiconductrices et de ses coefficients piézoélectriques plus faibles, le ZnO a des propriétés de transduction plus faibles que le PZT. Le seuil maximum de force a donc aussi été relevé pour obtenir des niveaux de tension proche de la dizaine de mV. On a aussi diminué la durée de chaque phase en la prenant égale à 0,2 s du fait de constantes de temps plus faibles pour les pertes dans le ZnO. Les profils temporels de force appliquée et de déplacement sont représentés sur la Figure 134.

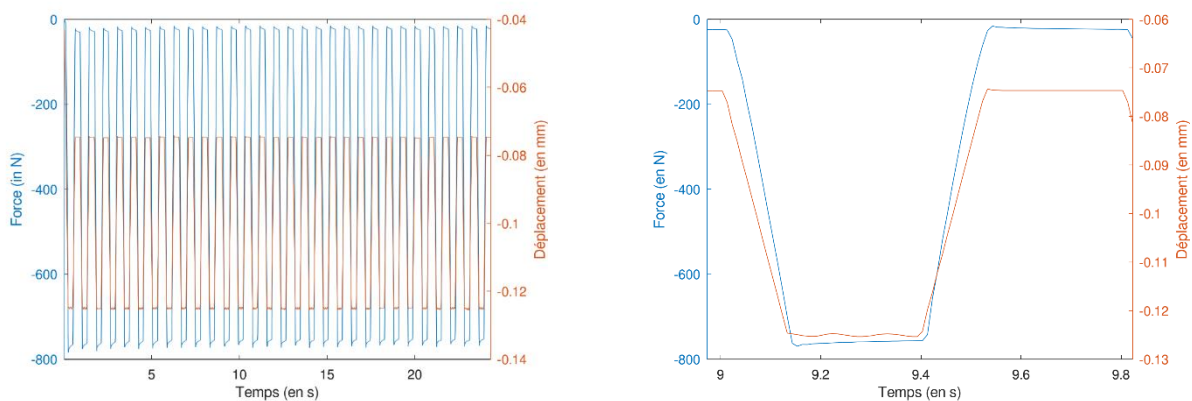


Figure 134 : Profils temporels de déplacement (en bleu) et de force (en orange) appliqués au NG W019S03 et mesurés avec une résistance de charge de $1\text{ M}\Omega$ (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)

Dans le cas du NG, pour les raisons évoquées ci-dessus, la gamme de force compressive utilisée est entre 20 N (contrainte associée de 170 kPa) et 800 N (contrainte associée de 6,8 MPa). Dans cette gamme, une partie du jeu machine est en permanence compensée, comme on peut le voir sur la Figure 135. En effet, on peut voir qu'une fois la première compression effectuée, les sollicitations mécaniques restent dans un cycle mécanique au cours duquel la rigidité du NG varie en fonction de son état électrique comme pour tout système piézoélectrique au cours de son fonctionnement [4-9]. Toutefois, les valeurs des déplacements mesurés (entre 80 et 120 μm) sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du NG, ce qui montre bien qu'ils sont surestimés du fait de la souplesse du montage expérimental.

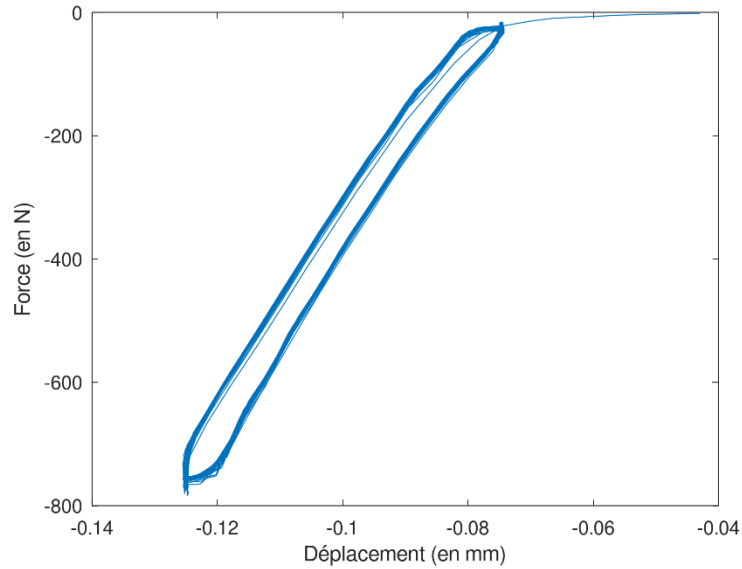


Figure 135 : Évolution de la force en fonction du déplacement pour le NG W019S03 mesuré avec une résistance de charge de $1 M\Omega$

Les gammes de déplacement et de force appliquées au NG étant plus élevées que celles appliquées à la céramique PZ, et le temps caractéristique de sollicitation mécanique étant plus faible, la valeur moyenne de la puissance mécanique apportée au NG est beaucoup plus élevée que celle apportée à la céramique PZ et est de l'ordre de 50 mW comme indiqué sur la Figure 136. De nouveau, cette valeur est surestimée pour les mêmes raisons que précédemment.

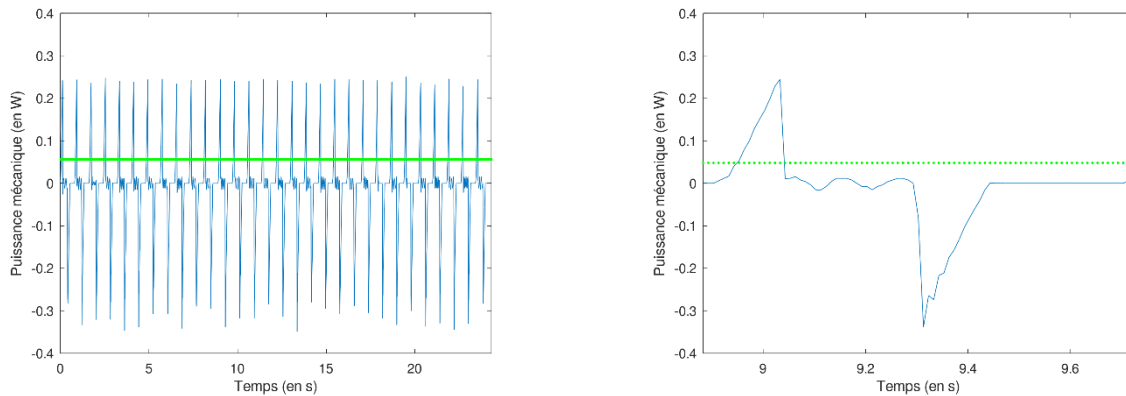


Figure 136 : Profil temporel de la puissance mécanique (valeur moyenne des puissances positives en vert pour le NG w019s03 mesurée avec une résistance de charge de $1 M\Omega$ (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite))

Afin de vérifier que la tension générée est bien d'origine piézoélectrique (pas de perturbations liées à l'environnement électrique de l'expérience), une inversion de polarité pour la mesure de cette tension a été réalisée au niveau de l'entrée analogique de la machine [4-10]. Ce protocole ne permet pas, par contre, de distinguer des effets piézoélectriques et

triboélectriques mais le fait de rester en contact minimise les effets triboélectriques. Les résultats présentés sur la Figure 137 ont été obtenus avec un autre NG (w019s09) mais ils montrent bien que l'inversion de polarité implique une inversion de la tension générée, ce qui valide l'existence d'une transduction mécanique vers électrique comme cause de l'apparition de la tension.

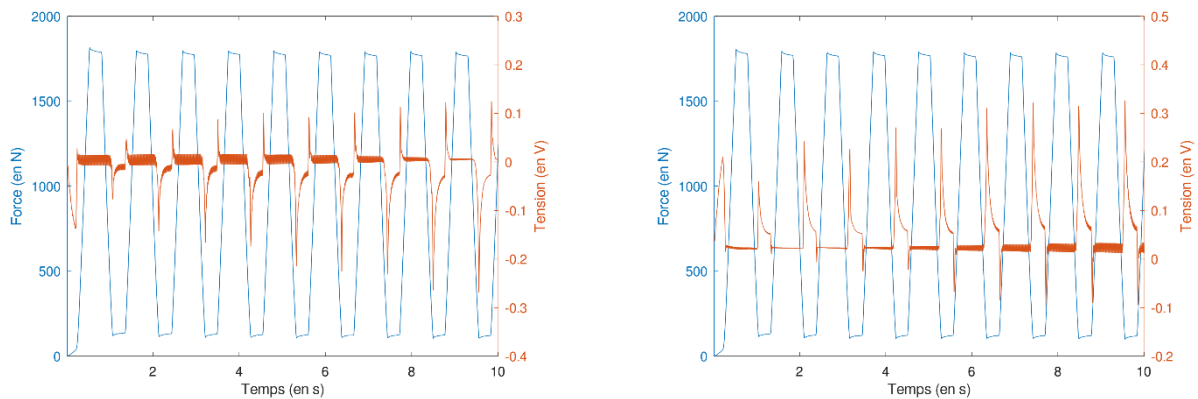


Figure 137 : Évolutions temporelles de la force appliquée (en bleu) et de la tension générée (en orange) pour (a) une polarité donnée sur l'entrée analogique et (b) la polarité inversée sur cette même entrée

Si l'on reprend les résultats pour le NG initialement étudié (w019s03) et que l'on regarde les évolutions temporelles de la force et de la tension générée sur la Figure 138, on peut voir un profil de tension alternative avec un offset négatif qui diminue au début et devient constant au bout de quelques cycles. L'amplitude crête à crête de la tension est de l'ordre de 20 mV.

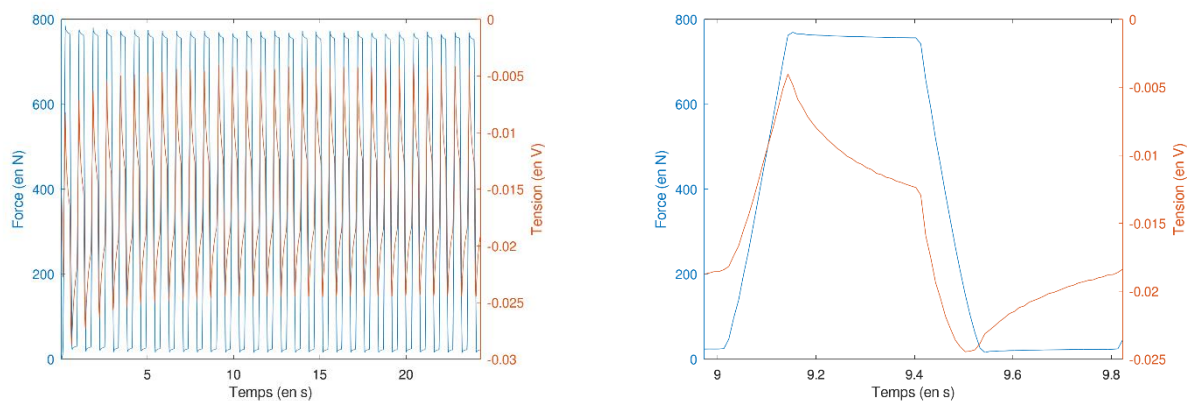


Figure 138 : Évolutions temporelles de la force appliquée (en bleu) et de la tension générée (en orange) pour le NG W019S03 mesurées avec une résistance de charge de 1 MΩ (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)

Si l'on ne regarde qu'un cycle temporel comme représenté sur la Figure 138, on voit que ce profil de tension montre une dissymétrie entre le chargement et le déchargement mécanique. L'amplitude de tension lors du chargement est plus forte que lors du déchargement. Ceci peut

être dû à plusieurs facteurs comme le jeu machine, les relaxations mécaniques des couches du NG non maîtrisées, d'éventuels décollements entre les différentes pièces... L'apparition de l'offset peut être lié à différents phénomènes en lien avec l'apparition de charges électriques internes au sein du multicouche (le Parylène C est un très bon diélectrique et des effets triboélectriques peuvent également apparaître).

Pour calculer la puissance électrique récupérée, nous n'avons pas pris en compte cet offset. On a donc éliminé la composante continue de la tension avant de calculer la puissance électrique instantanée à l'aide de l'Équation 4-2. Cette puissance électrique récupérée dans la résistance de charge est représentée sur la Figure 139. La puissance électrique moyenne récupérée lors de cette étude avec le NG w019s03 dans ces conditions est d'environ 0,04 nW.

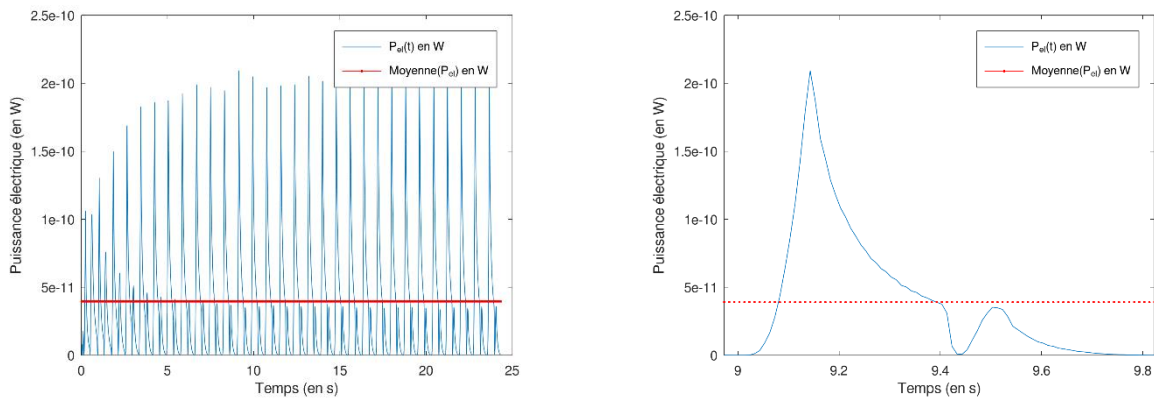


Figure 139 : Puissance électrique instantanée (en bleu) et moyenne (en rouge) récupérée par le NG W019S03 et mesurée avec une résistance de charge de 1 MΩ après correction de l'offset (30 cycles à gauche et 1 cycle à droite)

Nous pouvons remarquer que, dans les conditions expérimentales choisies, qui fournit en moyenne 50 mW de puissance mécanique au montage expérimental, l'ordre de grandeur de la puissance électrique récupérée dans une résistance de charge de 1 MΩ est de quelques centièmes de nW soit quelques centièmes de nW.cm⁻² ou quelques dixièmes de nW.cm⁻³ (après avoir divisé par une épaisseur de 1 mm correspondant à l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon). Pour évaluer les performances de transduction et de conversion de puissance (ou d'énergie), on peut calculer un coefficient de couplage effectif propre au dispositif complet k_{eff}^2 (prenant en compte la souplesse du montage expérimental) :

$$k_{eff}^2 = \frac{\langle P_{el} \rangle_t}{\langle P_m \rangle_t} \quad \text{Équation 4-7}$$

Les résultats pour la céramique PZ26 et le NG w019s03 sont présentés dans le Tableau 27 pour une résistance de charge $R_{\text{ext}} = 1 \text{ M}\Omega$.

	PZ26	NG w019s03
k_{eff}^2	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-10}$

Tableau 27 : Coefficient de couplage effectif obtenu pour la céramique PZ et le NG étudiés

Ces valeurs sont très faibles car la puissance mécanique moyenne apportée en entrée est très surestimée, mais dans le cas de la récupération d'énergie, la source d'énergie mécanique est considérée comme inépuisable et donc une des limites de l'utilisation d'un NG sera le temps mis pour récupérer une certaine quantité d'énergie.

Toutefois, notre protocole ayant pour objectif de pouvoir comparer les performances de NGs entre eux, il faut bien que l'on normalise la puissance électrique récupérée par une puissance mécanique reçue en entrée ou par la valeur maximale de puissance électrique récupérable. Cette dernière est proportionnelle au produit de la tension maximale en circuit ouvert (proportionnelle à la force maximale appliquée) par l'intensité maximale du courant de court-circuit (proportionnelle à la valeur maximale de la dérivée temporelle de la force appliquée soit dans l'hypothèse harmonique à la force maximale appliquée multipliée par la fréquence d'excitation mécanique). On obtient alors les résultats du Tableau 28.

	PZ26	NG w019s03
$\left(\frac{dP_{el}}{dS}\right)_{\text{norm}}$ ($\text{nW}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{N}^{-2}\cdot\text{Hz}^{-1}$)	2,1	$5,3 \cdot 10^{-7}$

Tableau 28 : Puissance électrique surfacique normalisée

La performance obtenue avec le NG est très faible par rapport à l'état de l'art. Néanmoins, elle peut, entre autres, s'expliquer par différents facteurs : le fait que la résistance de charge utilisée est très inférieure à la résistance optimale mesurée pour ce type de NG, que l'on ne maîtrise pas la polarité des NFs dans le dispositif et qu'enfin, ce NG avait été préalablement soumis à des tests en impact, ce qui a pu dégrader l'intégrité des NFs. À titre de comparaison, une valeur de $10 \text{ nW}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{N}^{-2}\cdot\text{Hz}^{-1}$ a été obtenue dans un travail antérieur de l'équipe [\[4-11\]](#).

Conclusion du Chapitre 4

Ce chapitre a exposé la mise en place d'un protocole de caractérisation électrique et mécanique de nanogénérateurs piézoélectriques sous chargement continu à l'aide d'une machine permettant de créer une compression maîtrisée. En effet, cette machine permet, grâce à son asservissement et à sa régulation, de mesurer précisément la force appliquée par un outillage, et le déplacement associé. Comme pour tout protocole de mesure, une calibration a été nécessaire. Elle a été effectuée à l'aide d'un échantillon du commerce en céramique PZT. Les données matériau sont disponibles et permettent de vérifier le comportement expérimental de l'échantillon à l'aide de simulations numériques, pour s'assurer de la cohérence de la calibration.

Une fois la calibration effectuée, le protocole a dû être adapté aux nanogénérateurs piézoélectriques. Un des choix effectués a été de prendre une valeur de charge résistive de $1\text{ M}\Omega$ qui représente une valeur standard d'impédance d'entrée d'appareil de mesures électriques. Ce protocole a ensuite été appliqué à un nanogénérateur fabriqué au laboratoire GREMAN et a permis de quantifier la récupération d'énergie.

Dans le cadre de ma thèse, j'aurais aimé pouvoir tester expérimentalement d'autres nanogénérateurs en faisant varier un seul de leurs paramètres de conception (densité des nanofils, épaisseur de la couche capacitive...) pour pouvoir comparer ces résultats à ceux des simulations des Chapitres 2 et 3. Néanmoins, il est très compliqué dans le cadre de la fabrication à bas coût des nanogénérateurs d'envisager cette variation d'un paramètre de conception sans en faire varier d'autres. De plus, des mesures d'impédance pourraient apporter des renseignements complémentaires comme la capacité statique d'un NG et ses pertes électriques.

Mais une première étape a été franchie en s'appuyant sur des compétences d'un autre laboratoire dans un autre domaine, ce qui ouvre la voie d'une collaboration multidisciplinaire plus durable. D'autres collaborations peuvent être envisagées pour tester des nanogénérateurs fabriqués par des méthodes plus complexes mais aussi plus reproductibles.

Références du Chapitre 4

- [4-1] G. M. H. U. Banna et I.-K. Park, « Flexible ZnO nanorod-based piezoelectric nanogenerators on carbon papers », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 44, p. 445402, oct. 2017, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa865d>
- [4-2] C. Justeau, « [Développement et optimisation d'une synthèse hydrothermale de nanofils de ZnO, pour la fabrication industrielle de nanogénérateurs piézoélectriques](#) », Thèse, Université de Tours, 2020.
- [4-3] L. Serairi et Y. Leprince-Wang, « ZnO Nanowire-Based Piezoelectric Nanogenerator Device Performance Tests », *Crystals*, vol. 12, n° 8, Art. n° 8, août 2022, <https://doi.org/10.3390/cryst12081023>
- [4-4] D. Royer et E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids I: Free and Guided Propagation*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [4-5] K. Nadaud, G. Poulin-Vittrant, et D. Alquier, « Effect of the excitation waveform on the average power and peak power delivered by a piezoelectric generator », *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 133, p. 106278, nov. 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2019.106278>
- [4-6] K. Nadaud *et al.*, « Double buffer circuit for the characterization of piezoelectric nanogenerators based on ZnO nanowires », *Applied Physics Letters*, vol. 112, n° 6, p. 063901, févr. 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5018145>
- [4-7] T. Slimani Tlemcani, C. Justeau, K. Nadaud, D. Alquier, et G. Poulin-Vittrant, « Fabrication of Piezoelectric ZnO Nanowires Energy Harvester on Flexible Substrate Coated with Various Seed Layer Structures », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 6, Art. n° 6, juin 2021, <https://doi.org/10.3390/nano11061433>
- [4-8] S. Sherrit et B. K. Mukherjee, « The use of complex material constants to model the dynamic response of piezoelectric materials », in *1998 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings (Cat. No. 98CH36102)*, oct. 1998, p. 633-640 vol.1. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1998.762229>
- [4-9] G. Poulin-Vittrant, « [Contribution au développement d'un générateur piézoélectrique pour applications nomades](#) », Thèse, Université Paris 11, 2004.
- [4-10] R. Yang, Y. Qin, C. Li, L. Dai, et Z. L. Wang, « Characteristics of output voltage and current of integrated nanogenerators », *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 2, p. 022905, janv. 2009, <https://doi.org/10.1063/1.3072362>
- [4-11] S. Boubenia, « [Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo -semiconducteurs : modélisation, fabrication et caractérisation](#) », Thèse, Université de Tours, 2019.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La question sociétale et centrale de la durabilité adresse au milieu scientifique des problématiques de sobriété, d'efficacité et d'éthique dans l'accès et l'utilisation de l'énergie et de la matière. Ceci est d'autant plus pregnant à l'ère de la digitalisation des usages et de l'augmentation du nombre d'objets connectés dans notre quotidien. En ce sens, récupérer de l'énergie inutilisée appelée aussi fatale, qui serait perdue dans l'environnement, pour alimenter un dispositif électronique à faible consommation et se passer de piles, qui nécessitent des matériaux dont la ressource est critique, est une perspective vertueuse. Un des processus utilisés pour répondre à cet objectif est l'effet piézoélectrique direct qui convertit un signal mécanique, par exemple une force, en signal électrique, par exemple une tension. Ceci implique que des dispositifs piézoélectriques basés sur ce phénomène peuvent être utilisés directement en tant que capteur de force auto-alimenté sans forcément avoir besoin d'être connecté à un circuit électrique de conditionnement. Une partie de l'énergie contenue dans le signal mécanique étant convertie en énergie électrique dans ces dispositifs piézoélectriques, il peuvent aussi servir de générateurs électriques dans un système plus complexe comme un objet connecté. La brique d'alimentation de ce système complexe pourra donc être un module de récupération d'énergie utilisant un dispositif piézoélectrique appelé nanogénérateur dans le cas où le matériau actif est nanostructuré. Sa position entre la source d'énergie ambiante en entrée et la brique suivante de gestion de l'énergie électrique récupérée en sortie nécessite une adaptation importante de ses paramètres et donc une connaissance fine de leur influence.

Afin de répondre à ce besoin d'adaptation et donc de connaissance, ce travail de thèse qui porte sur des dispositifs piézoélectriques à base de nanofils d'oxyde de zinc a produit des études théoriques importantes dans les domaines de la piézoélectricité et des semiconducteurs à l'aide de simulations numériques résolues par la méthode des éléments finis. Ce travail théorique a été complété par une démarche expérimentale qui propose un

protocole de caractérisation permettant de comparer les performances de ces dispositifs entre eux.

Dans la première partie des études, le couplage des propriétés piézoélectriques et semiconductrices des nanofils d'oxyde de zinc a permis d'obtenir la réponse en tension du dispositif.

Connaître l'influence des différents paramètres d'un tel dispositif sur sa réponse en tension pour un niveau de force donné peut permettre à ces dispositifs d'être utilisés en tant que capteurs de force auto-alimentés. En effet, la variation de certains paramètres lors de la fabrication du dispositif peut permettre d'ajuster la tension de sortie en circuit ouvert à la gamme de forces à mesurer souhaitée. Nous avons, par exemple, montré que modifier le diamètre des nanofils ou leur environnement gazeux de fabrication (augmentation de la proportion de dioxygène et diminution de celle de vapeur d'eau) peut moduler la tension en circuit ouvert sur deux ordres de grandeurs du fait de l'effet majeur des pièges de surface très présents sur le matériau nanostructuré. Un travail a été également mené pour montrer l'effet bénéfique du dimensionnement d'un piézocomposite 1-3 même dans le cas de nanofils piézo-semiconducteurs comme ceux en oxyde de zinc. Ce travail a montré que la tension est augmentée d'un ordre de grandeur quand la densité des nanofils est optimale, cet optimum dépendant du niveau de dopage n et de la densité de pièges de surface. Ceci montre à quel point bien maîtriser les propriétés du matériau synthétisé est important pour adapter ensuite la conception du dispositif complet.

Dans la deuxième partie des travaux, l'utilisation du couplage piézoélectrique et semiconducteur a permis de faire des bilans d'énergie dans une cellule unitaire et de pouvoir extrapoler au nanogénérateur complet du fait de la propriété d'extensivité de l'énergie.

La capacité de récupération d'énergie d'un nanogénérateur dépend de paramètres internes (comme ceux influençant la tension générée en circuit ouvert) mais aussi de paramètres externes comme ceux de la source d'énergie mécanique et du circuit électrique connecté. Ainsi une étude a montré que l'adéquation entre les constantes de temps mécaniques en

entrée et électriques en sortie du nanogénérateur peut augmenter de deux ordres de grandeur l'énergie extraite d'une cellule unitaire.

Dans la dernière partie de cette thèse, une démarche expérimentale de standardisation des mesures menées sur des nanogénérateurs est proposée afin de pouvoir comparer leurs performances. Ce protocole expérimental a d'abord été testé avec une céramique piézoélectrique du commerce et comparé avec une simulation numérique. À l'aide d'une machine de compression, un profil de force ou de déplacement est imposé au nanogénérateur en utilisant l'asservissement et la régulation mécaniques implémentées sur la machine. Un circuit électrique de mesures dédié est utilisé en sortie du nanogénérateur. Ces différentes mesures permettent de faire des bilans de puissance et de pouvoir en déduire un facteur de couplage effectif du nanogénérateur complet.

Depuis 20 ans, la recherche en récupération d'énergie a été intense et conserve un rythme de publications élevé encore aujourd'hui. Néanmoins, beaucoup de questions d'ordre scientifique, technologique et sociétal sont encore présentes dans la communauté des chercheurs travaillant sur cette thématique. De nombreux échanges pendant les conférences ou lors de réunions de projets mettent en lumière ces questionnements. En effet, ces systèmes sont à la fois intrinsèquement complexes et en interaction forte avec d'autres objets physiques : les nanogénérateurs sont un maillon d'une chaîne et sont pris entre une source mécanique, et les contraintes associées (force ou accélération, fréquence...), et un circuit électrique présentant un cahier des charges précis (grandeurs de sortie électrique, encombrement spatial...). Ceci nécessite de maîtriser beaucoup de domaines variés, tels que le génie des matériaux dans les domaines mécanique et électrique, les procédés de fabrication, les circuits électriques de récupération... De plus, il faut trouver l'application pertinente qui correspond à l'utilisation d'un nanogénérateur piézoélectrique dont les caractéristiques sont très différentes des autres techniques de récupération d'énergie tels que le photovoltaïque, l'induction électromagnétique... On se heurte parfois à des intérêts divergents à différents niveaux comme par exemple celui de la conception et celui de la fabrication, sans parler des enjeux financiers en lien avec les coûts de fabrication. Les objectifs

à tenir sont de passer progressivement d'un niveau de maturité technologique au suivant, ce qui n'est pas aisé mais terriblement intéressant car stimulant.

Au terme de ce travail de thèse, il est évident que le processus cyclique entre théorie et expérience est un besoin nécessaire pour les avancées futures. Cela nécessite de poursuivre des interactions fréquentes entre les différents acteurs aux profils divers pour que les travaux de chacun s'enrichissent respectivement, les rétroactions étant bénéfiques pour tous, au sein du laboratoire GREMAN mais également au-delà. Avant d'envisager des axes d'amélioration comme des traitements de surface (notamment en enrichissant l'atmosphère en dioxygène) ou des modifications d'interface (comme utiliser un polymère semiconducteur de type p pour le piézocomposite 1-3), il serait intéressant de mieux connaître les propriétés des différents constituants de nos nanogénérateurs. Dans l'ordre du procédé de fabrication, il serait intéressant de caractériser électriquement et mécaniquement la couche de croissance des nanofils pour mieux comprendre les différentes dynamiques de croissance. En ce qui concerne les nanofils, la mesure et la reproductibilité de leurs paramètres tels que leur forme, leur niveau de dopage, leur densité de pièges de surface, leurs constantes diélectriques, leur polarité, sont essentielles. Des mesures par AFM sur nos nanofils permettraient également de connaître leurs propriétés piézoélectriques. Tout ceci nécessite de mettre en place des collaborations avec d'autres laboratoires pour bénéficier de l'expertise de chacun. Une fois ces paramètres établis et stabilisés lors des différentes fabrications, l'exploitation du travail de caractérisation du nanogénérateur complet présenté dans cette thèse peut permettre d'aborder un modèle théorique général. Ce dernier nécessite en effet plusieurs valeurs de paramètres qui permettraient de prévoir des résultats avec d'autres sources d'énergie mécanique et donc d'autres excitations mécaniques. Un élargissement de ce protocole de caractérisation à d'autres dispositifs piézocomposites 1-3 à base de nanofils de GaN ou autres, mais également à d'autres types de nanogénérateurs qui fonctionneraient en compression, peut être enrichissant.

À court terme, la suite du travail théorique sur les nanogénérateurs fabriqués au GREMAN interroge sur les pistes à explorer et les perspectives à venir. Faut-il continuer sur *COMSOL*

Multiphysics® ou essayer d'autres logiciels sachant les limites mises en évidence lors des différents travaux de cette thèse ? Faut-il utiliser des simulations temporelles ou passer en fréquentiel avec l'usage de la transformée de Fourier directe et inverse ? Est-il nécessaire de coupler les simulations par F.E.M. avec d'autres outils numériques comme Matlab ou PSpice ? La nécessité de confronter le travail théorique et la réalisation pratique ainsi que les discussions qui en découlent dans les équipes ECOSYM et DISCUS doit permettre de dégager des tendances pour des travaux à venir. En effet, les dispositifs piézoélectriques dans une configuration piézocomposite 1-3 sont communs aux deux équipes. De plus, dans le contexte local de l'INSA Centre Val de Loire, la collaboration entre le GREMAN et le LAMÉ sera poursuivie dans le cadre de la piézoélectricité en tant que phénomène de couplage électromécanique. La suite de ce travail peut donc permettre de renforcer le lien scientifique et le partage de connaissances et de bonnes pratiques entre équipes et entre laboratoires, ce qui sera profitable pour tous (voir Annexe 2).

Pour finir, les perspectives à court, moyen et long termes de ces travaux sont rassemblées sur la Figure 140 qui suit.



Figure 140 : Perspectives à court, moyen et long termes

LISTE DES PUBLICATIONS ET DES PARTICIPATIONS À DES CONFÉRENCES

Publications :

- [1] R. Bahariqushchi, S. Consentino, M. Scuderi, E. Dumons, L. P. Tran-Huu-Hue, V. Strano, D. Grandjean, P. Lievens, G. Poulin-Vittrant, C. Spinella, A. Terrasi, G. Franzò and S. Mirabella, « Free carrier enhanced depletion in ZnO nanorods decorated with bimetallic AuPt nanoclusters », *Nanoscale*, p. 19213-19222, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0NR04134C>
- [2] E. Dumons, L. P. Tran-Huu-Hue and G. Poulin-Vittrant, « Piezo-Semiconductor Coupled Model for the Simulation of Zinc Oxide 1–3 Piezo-Composite », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 6, n°12, p2300369, 2023, <https://doi.org/10.1002/adts.202300369>

Participations à des conférences :

Mars 2021 : J2C (Région CVL), Journées Jeunes Chercheurs (Région Centre Val de Loire), *Distanciel*, Poster : « Zinc oxide nanowires based sensor and nanogenerator: electronic properties due to surface effects »

Juin 2021 : JNRSE, Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d'Énergie, *Distanciel*, Présentation orale : « [Theoretical study of electro-mechanical energy conversion in ZnO nanowire-based nanogenerator](#) »

Octobre 2021 : GDR NAME, Groupe De Recherche NanoMaterials for Energy applications, *Paris*, Poster : « Electro-mechanical energy conversion in piezo-semiconducting ZnO nanowires, a theoretical study »

Juin 2022 : ISAF (IEEE), International Symposium on Applications of Ferroelectrics (Institute of Electrical and Electronics Engineers), *Tours*, Présentation orale : « [Energy balance numerical study in ZnO nanowire based nanogenerator](#) »

Juillet 2022 : JNRSE, Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d'Énergie, *Bordeaux*, Poster : « [Stress cycle on a ZnO nanowire-based nanogenerator: a phenomenological study](#) »

Septembre 2022 : J2N, Journées Nationales des Nanofils semiconducteurs, *Nice*, Présentation orale : « [Modulation of the electrical conductivity of a ZnO nanowire by surface effects](#) »

Novembre 2023 : Electroceramics for End Users XII (ECEUXII): PIEZO 2023 with Ferroelectrics UK, *Glasgow*, Présentation orale : « Relevant parameters to increase the harvested energy of a ZnO nanowires-based nanogenerator »

ANNEXES

Annexe 1 : Simulation avec *COMSOL Multiphysics*®

A) Données matériaux COMSOL utilisées :

1) ZnO :

- Masse volumique : $\rho = 5680 \text{ kg.m}^{-3}$ (bibliothèque COMSOL)

a) Données piézoélectriques (bibliothèque COMSOL) :

Rigidités élastiques	Coefficients piézoélectriques « e »	Permittivités diélectriques
$c_{11}^E = 20,9714 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$	$e_{15} = -0,480508 \text{ C.m}^{-2}$	$\epsilon_{11}^S = 8,5446\epsilon_0$
$c_{12}^E = 12,114 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$	$e_{31} = -0,567005 \text{ C.m}^{-2}$	$\epsilon_{33}^S = 10,204\epsilon_0$
$c_{13}^E = 10,5359 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$	$e_{33} = 1,32044 \text{ C.m}^{-2}$	
$c_{33}^E = 21,1194 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$		
$c_{44}^E = 4,23729 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$		
$c_{66}^E = 4,42478 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$		

b) Données semiconductrices (ajout pour le couplage) :

[A-1] C. Klingshirn, « ZnO: Material, Physics and Applications », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 6, p. 782-803, 2007, <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>

[A-2] J.-H. Lim & S.-J. Park, « Chapter 7: Contacts to ZnO ; Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures », Chapitre 7, Ed. Elsevier, 2006, <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50007-5>

- gap : $E_{g,0} = 3,4 \text{ eV}$ [A-1]
- affinité électronique : $\chi_0 = 4,1 \text{ eV}$ [A-2]
- mobilité des électrons : $\mu_n = 0,01 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [A-1]
- mobilité des trous : $\mu_p = 0,002 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [A-1]
- densité des niveaux d'énergie calculées à l'aide des masses effectives

$$\circ N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{\text{eff},c} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ avec } m_{\text{eff},c} = 0,28 m_0 \text{ [A-1]}$$

$$\circ N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_{\text{eff},v} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ avec } m_{\text{eff},v} = 0,59 m_0 \text{ [A-1]}$$

2) Parylène C :

D'après la bibliothèque COMSOL :

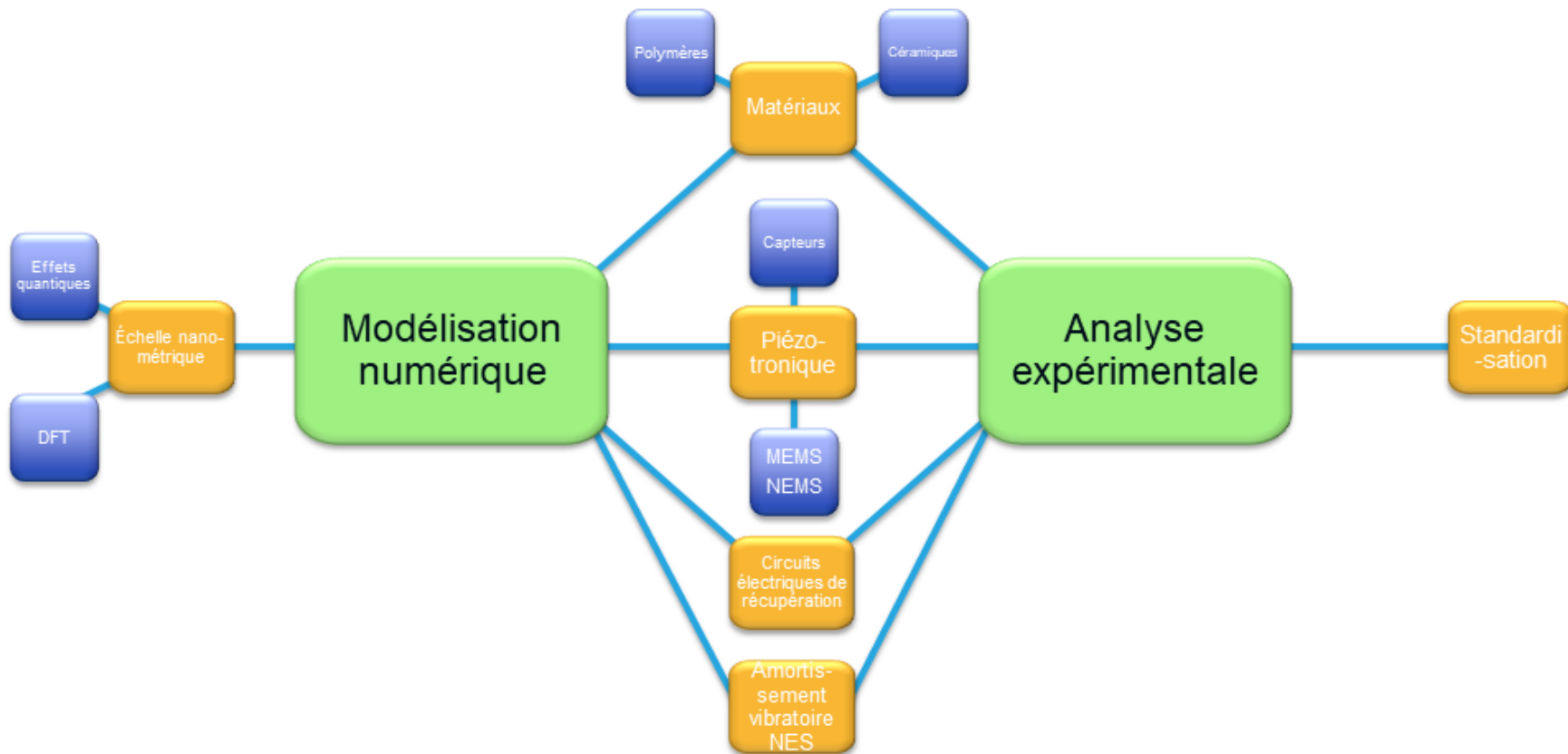
- Masse volumique : $\rho = 1400 \text{ kg. m}^{-3}$
- Permittivité diélectrique : $\epsilon = 2,95\epsilon_0$
- Module d'Young : $E^Y = 2,8 \text{ GPa}$
- Coefficient de Poisson : $\nu = 0,35$

B) Couplage PZ-SC dans les équations :

- Géométrie en 2D axisymétrique
- Utilisation des Physiques « Mécanique du solide » et « Semi-conducteur »
- Vérifier que la discrétisation soit en éléments finis et pas en volumes finis
- Dans « Mécanique du solide » : remplacement du « Matériau élastique linéaire » par « Matériau piézoélectrique »
- Affichage des « Vue des équations » du « Matériau piézoélectrique » et remplacement dans « Variables » de :
 - $\text{solid.DpzeR} = \text{semi.DR}$
 - $\text{solid.DpzePHI} = \text{semi.DPHI}$
 - $\text{solid.DpzeZ} = \text{semi.DZ}$
 - $\text{solid.EpzeR} = \text{semi.ER}$
 - $\text{solid.EpzePHI} = \text{semi.EPHI}$
 - $\text{solid.EpzeZ} = \text{semi.EZ}$

- Affichage des « Vue des équations » du « Modèle de matériau semi-conducteur » et remplacement dans « Variables » de :
 - $\text{semi.DR} = \text{epsilon0_const} * \text{semi.epsilonrRR} * \text{semi.ER} + \text{solid.PpzeR} + \text{solid.DrR}$
 - $\text{solid.DpzePHI} = \text{epsilon0_const} * \text{semi.epsilonrPHIPHI} * \text{semi.EPHI} + \text{solid.PpzePHI} + \text{solid.DrPHI}$
 - $\text{solid.DpzeZ} = \text{epsilon0_const} * \text{semi.epsilonrZZ} * \text{semi.EZ} + \text{solid.PpzeZ} + \text{solid.DrZ}$

Annexe 2 : Positionnement de ce travail de Modélisation numérique et d'Analyse expérimentale, avec d'autres thématiques de recherche, suggérant de possibles collaborations au sein ou en dehors du GREMAN



Emmanuel DUMONS

Modélisation numérique et analyse expérimentale de dispositifs piézoélectriques à base de nanofils d'oxyde de zinc

Parmi les objectifs de développement durable, la sobriété énergétique et la diminution de l'usage de matériaux aux ressources limitées sont importants dans le domaine de l'électronique. Ainsi, récupérer de l'énergie inutilisée dans un environnement donné pour rendre autonomes des dispositifs électriques comme les objets connectés et pouvoir se passer de pile fait partie des réponses à ces objectifs. L'utilisation des sources d'énergies ambiantes pour les alimenter est envisagée à l'aide de récupérateurs d'énergie basés sur des matériaux piézoélectriques qui convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc, sous forme nanostructurée, est apparu comme un bon candidat car facile à synthétiser, compatible avec la Directive européenne RoHS et biocompatible. Cette thèse de doctorat étudie des nanogénérateurs à base de nanofils d'oxyde de zinc et le couplage de leurs propriétés piézoélectriques et semiconductrices. Des simulations numériques utilisant un modèle multiphysique permettent de prévoir les conséquences des variations des différents paramètres mécaniques, piézoélectriques et électriques sur la tension générée ou sur l'énergie électrique récupérée du fait de la nanostructuration. D'autres éléments, comme le choix du polymère et les propriétés géométriques du composite, sont étudiés afin de donner des pistes d'amélioration du procédé de fabrication. Enfin, un circuit électrique externe capable d'extraire l'énergie électrique est intégré dans différentes simulations permettant de déduire la résistance équivalente optimale. Afin d'envisager la validation expérimentale des résultats obtenus par simulation et dans le but de pouvoir comparer les performances des nanogénérateurs, un protocole de caractérisation expérimentale est proposé. Il utilise une machine mécanique de compression, permettant de créer une excitation mécanique maîtrisée, et un circuit électrique de mesure dédié.

Mots clés : nanogénérateur, nanofils, piézo-semiconducteur, récupération d'énergie, piézocomposite

Numerical modelling and experimental analysis of piezoelectric devices based on zinc oxide nanowires

Among the objectives of sustainable development, improving energy efficiency and reducing the use of materials with limited resources are particularly important in the field of electronics. Harvesting unused energy in a given environment in order to make an electrical device autonomous such as connected objects, and therefore avoiding the use of a battery, is in line with these objectives. The use of ambient energy sources to power them is planned with the help of energy harvesting systems based on piezoelectric materials that convert mechanical energy into electrical energy. Among these piezoelectric materials, zinc oxide, in nanostructured form, emerged as a good candidate because it is easy to synthesise, it is compatible with the European RoHS Directive and biocompatible. This PhD thesis studies zinc oxide nanowires based nanogenerator and their coupling of the piezoelectric and semiconducting properties. Numerical simulations using a multiphysics model make it possible to better predict the consequences of variations in mechanical, piezoelectric and electrical parameters on the voltage generated or the electrical energy harvested because of nanostructuring. Other elements, such as the choice of polymer and the geometrical properties of the composite, are studied in order to provide ideas for improving the manufacturing process. Finally, an external electrical circuit capable of extracting the electrical energy from the nanogenerator is integrated into various simulations to deduce the optimum equivalent resistance. In order to validate the simulation results experimentally and compare the performance of the nanogenerators, an experimental characterisation protocol is proposed. It uses a mechanical compression machine to create a controlled mechanical excitation and a dedicated electrical measurement circuit.

Keywords: nanogenerator, nanowires, piezo-semiconductor, energy harvesting, piezocomposite



GREMAN UMR 7347
3 rue de la Chocolaterie
41000 BLOIS

