UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies

GREMAN UMR 7347

THÈSE présentée par :

Sarah BOUBENIA

soutenue le : **04 juillet 2019**

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

Discipline/ Spécialité : Electronique

Générateurs piézoélectriques à base de nanofils piézo - semiconducteurs: modélisation, fabrication et caractérisation

THÈSE dirigée par :

M. ALQUIER Daniel	Professeur, Université de Tours

RAPPORTEURS :

M. EYMERY Joel	Directeur de recherche, CEA GRENOBLE
M. CHAUVEAU Jean-Michel	Maître de conférences, HDR, CRHEA-CNRS

JURY :

M. ALQUIER Daniel	Professeur, Université de Tours
M. EYMERY Joel	Directeur de recherche, CEA GRENOBLE
M. CHAUVEAU Jean-Michel	Maître de conférences, CRHEA-CNRS, Valbonne
Mme DUFOUR Isabelle	Professeur, Université de Bordeaux
Mme POULIN-VITTRANT Guylaine	Chargée de Recherche, GREMAN-CNRS, Tours
M. NADAUD Kevin	Maître de conférences, Université de Tours

Table des matières

Remerciements 3
Résumé 4
Abstract 5
Liste des figures 6
Liste des tableaux 12
Liste des acronymes 14
I. Introduction générale 16
Chapitre 1. Etude de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO 21
1.1 Les NFs de ZnO: un matériau multifonctionnel pour les nanotechnologies 21
1.2 Etat de l'art sur la synthèse hydrothermale des NFs d'oxyde de zinc 23
1.3 Procédure expérimentale 27
1.3.1 Préparation du substrat 27
1.3.2 Mise en œuvre de la synthèse hydrothermale de NFs d'oxyde de zinc 28
1.4 Etude de la densité et de la morphologie des NFs ZnO selon les paramètres de la synthèse hydrothermale 30
1.4.1 Effet de la température de croissance 31
1.4.2 Effet de la concentration en hydroxyde d'ammonium 34
1.4.3 Effet de la température et de l'hydroxyde d'ammonium 44
1.5 Conclusion 47
2.1 Etat de l'art sur le dopage intrinsèque des NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale et les méthodes de caractérisation utilisées 52
2.1.1 Dopage intrinsèque des NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale . 52
2.1.2 Méthodes de caractérisation utilisées 53
2.2 Effet de l'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés électriques et optiques des NFs de ZnO 60
2.2.1 Caractérisation électrique des transistors à base de NFs de ZnO synthétisés à différentes concentrations d'hydroxyde d'ammonium 61
2.2.2 Caractérisation optique, par spectroscopie de photoluminescence, des NFs de ZnO synthétisés à différentes concentrations d'hydroxyde d'ammonium 66
2.3 Passivation thermique des défauts dans les NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale 70

2.3.1 Optimisation de la température de recuit 71
2.3.2 Optimisation du temps de recuit 75
2.4 Conclusions 77
3.1 Etat de l'art des nanogénérateurs à base de nanostructures 84
3.1.1 Les systèmes autonomes 84
3.1.2 Les PENGs à base de nanostructures piézoélectriques 87
3.2 Fabrication et caractérisations de PENGS intégrant des NFs synthétisés avec différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium 96
3.2.1 Procédé de fabrication des VINGs sur substrat rigide 97
3.2.2 Banc de caractérisation des nanogénérateurs piézoélectriques 100
3.2.3 Résultats et discussion 100
3.3 Générateurs piézoélectriques flexibles (SNG) pour la récupération d'énergie 105
3.3.1 Etapes de fabrication des SNGs 106
3.3.2 Caractérisation fonctionnelle des SNGs 108
3.4 Conclusion 116
4.1 Les matériaux piézoélectriques pour la récupération d'énergie 122
4.2 Simulations numériques de NFs purement piézoélectriques: 126
4.2.1 Etat de l'art : 126
4.2.2 Résultats des simulations FEM d'un matériau purement piézoélectrique 132
4.3 Couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices 146
4.3.1 Etat de l'art : 146
4.3.2 Mise en place du modèle reposant sur la méthode des éléments finis 154
4.3.3 Effet du dopage sur les performances des PENGs : 157
4.3.4 Effet des propriétés géométriques (longueur et diamètre) 160
4.3.5 Effet de la force appliquée 162
4.4 Conclusion : 164
Conclusion générale et perspectives 168

Remerciements

«La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre.»
Albert Einstein

Tout d'abord je tiens à adresser mes remerciements à mes encadrants : Guylaine POULIN-VITTRANT, Kevin NADAUD, Daniel ALQUIER qui m'ont proposé le sujet et encadré mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier le Pr. Isabelle DUFOUR d'avoir présidé ce jury. Je remercie également le Pr. Joel EYMERY et Dr. Jean Michel CHAUVEAU pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le juger et pour le temps qu'ils ont consacré pour la lecture de ce manuscrit.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche GREMAN : Les ingénieurs de recherche pour les différentes formations et aide techniques, pour les différents doctorants, et plus particulièrement à Magali léger pour son aide administrative et surtout pour sa gentillesse.

Un grand merci pour mon frère Redha BOUBENIA et à Abhishek Singh DAHIYA pour votre soutien et votre patience durant cette thèse. Vos encouragements m'ont beaucoup aidé durant cette thèse et permis d'arriver à la fin.

Finalement, je tiens à remercier tout particulièrement mes parents pour leur soutien, leur présence, leur confiance et je leurs dédié ce manuscrit.

Résumé

La demande de nouvelles technologies de conversion d'énergie augmente considérablement. Elle a pour but d'offrir une durée de vie augmentée aux microsystèmes et garantir ainsi leur autonomie sans aucune intervention humaine. Dans cette thèse, nous exploitons les nanotechnologies pour le développement d'une nouvelle génération de récupérateurs d'énergie mécanique flexibles et robustes, à partir des matériaux piézoélectriques. Des études expérimentales et des simulations numériques ont été effectuées afin d'améliorer les performances des NanoGénérateurs PiézoElectriques (PENG). Le dispositif piézoélectrique actif choisi est à base de nanofils de ZnO, synthétisé via une voie de synthèse hydrothermale à faible coût et basse température, compatible avec l'utilisation de substrats souples. Des études ont été effectuées dans le but d'optimiser les propriétés des nanostructures piézoélectriques, tels que la densité de charge libre dans le semi-conducteur, mais aussi la densité surfacique et la morphologie des nanofils. Des PENGs flexibles sur substrat de polydiméthylsiloxane, ont également été fabriqués et soumis à une force de compression à basse fréquence, montrant une bonne reproductibilité des performances, avec une puissance moyenne de 0,25 µW sur une charge de 56 MΩ, pour une force de 6 N appliquée à la fréquence de 5 Hz. Cette thèse ouvre d'intéressantes perspectives de développement des systèmes de récupération d'énergie mécanique totalement flexibles pour un développement de microsystèmes autonomes.

Mots clés : ZnO, nanofils, nanogénérateurs piézoélectriques, méthode éléments finies, récupération d'énergie

Abstract

The demand for new technologies of energy conversion is dramatically increasing that can offer increased life to the micro-systems and also ensures their energy autonomy without any human intervention. By exploiting nanotechnologies, the present thesis focuses on the development of new generation of flexible and robust piezoelectric mechanical energy harvesters, from piezoelectric materials. Both experiment and theoretical simulation studies are performed to improve the performance of PiezoElectric NanoGenerators (PENGs). The active piezoelectric material, ZnO nanowires, are synthesized via cost-effective and low-temperature hydrothermal synthesis route, compatible with different types of flexible substrates. Studies have been carried out in order to optimize the properties of piezoelectric material properties such as effect of free charge density in semiconductor, density and morphology of nanowires. Flexible PENGs on a polydimethylsiloxane substrate are also manufactured and subjected to a low frequency compression force, showing good performance reproducibility, with an average power of 0,25 µW on a load of 56 MΩ, for an applied force of 6 N at the frequency of 5 Hz. This thesis can open up interesting opportunities to develop fully flexible mechanical energy recovery systems for the development of autonomous micro systems.

Keywords : ZnO, nanowires, piezoelectric nanogenerators, finite element method, energy harvesting

Liste des figures

Figure I-1: Les applications des systèmes autonomes, les sources énergétiques ambiantes, et les éléments de base d'un nœud WSN. 18
Figure 1-2: Nanotechnologies utilisant les NFs de ZnO : (a) Nanogénérateur piézoélectrique [12], *(b) Cellule solaire* [6], *(c) Capteur de pression.* [13] 22
Figure 1-3 : Diamètre, longueur et densité des NFs de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction de la concentration équimolaire des précurseurs de croissance selon [38] 25
Figure 1-4: a) Effet de la concentration des précurseurs sur la densité surfacique des NFs. b) Effet de la température de croissance sur la morphologie des NFs selon [25]..... 27
Figure 1-5: Image AFM de la couche d'or...... 28
Figure 1-6: Représentation schématique d'une croissance hydrothermale de NFs de ZnO sur une couche d'or. 29
Figure 1-7 : Equipement expérimental utilisé pour la croissance hydrothermale : a) Les éléments de l'autoclave. b) Fermeture après positionnement de la solution contenant le substrat. 29
Figure 1-8: Croissance hydrothermale de NFs ZnO sur couche a) ZnO, b) Or...... 30
Figure 1-9: Image MEB des NFs pour différentes températures de croissance (durée 6 heures) : a) 70 °C, b) 80°C, c) 90 °C, d) 100 °C. Les images intérieures représentent les NFs vue de dessus. 31
Figure 1-10: Image MEB des NFs obtenus pour différentes concentrations de l'hydroxyde d'ammonium, une température de 85 °C et un temps de croissance de 6 h: (a) 0 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, (d) 30 mM, (e) 40 mM. Les images intérieures représentent les NFs vus de dessus. 35
Figure 1-11: Graphique représentant la variation de densités surfaciques des NFs...... 35
Figure 1-12 : Image MEB des NFs pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium, une température de 85 °C et une croissance de 15 h: (a) 0 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, (d) 30 mM (e) 40 mM. Les images intérieures représentent les NFs vus de dessus, acquises du même, avec une échelle de 500 nm (f)...... 37

Figure 1-13 : Graphique représentant la variation de la densité des NFs synthétisé à 85 °C pour 15 h. 37
Figure 1-14 : Morphologie des NFs en fonction du temps et de la concentration en hydroxyde d'ammonium (température de croissance 85 °C). 39
Figure 1-15 : Densité et longueur des NFs pour différents temps de croissance, à différentes concentrations. 39
Figure 1-16: *Mécanisme intervenant lors de la croissance des NFs de ZnO. a) avec une faible densité. b) ou une forte densité.* 41
Figure 1-17: Spectres XRD des NFs de ZnO obtenus à différentes concentrations en l'*hydroxyde d'ammonium* 43
Figure 1-18: Spectre Raman obtenu sur des NFs synthétisés à différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium. 44
Figure 1-19: Images MEB des NFs de ZnO en fonction de la température et de la concentration en hydroxyde d'ammonium (croissance de 6 h). 45
Figure 1-20: Variation de la densité surfacique des NFs de ZnO en fonction de la température à deux concentrations différentes en hydroxyde d'ammonium (croissance de 6 h). 45
Figure 2-21: a) Transistors à grille inférieure, b) est un zoom de (a). 56
Figure 2-22: Les caractéristiques des transistors. a) Caractéristique de transfert, b) Caractéristique de sortie. 56
Figure 2-23: Transistors obtenus: a) Image MEB, b) Image AFM. 62
Figure 2-24: Caractéristiques de sortie et de transfert des transistors en fonction de la concentration d'hydroxyde d'ammonium utilisée pour la synthèse des NFs de ZnO (0, 20, 40 mM). 63
Figure 2-25: Mobilité et densité de charges libres des FETs à NFs ZnO en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium utilisée lors de la synthèse des NFs. 65
Figure 2-26: Spectre PL en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium, b) Décomposition par une somme de trois gaussiennes des spectres de luminescence, c) Rapport d'aspect entre l'émission dans le visible et dans l'UV. 67
Figure 2-27: a) Image MEB vue en section des NFs de ZnO. b) Spectre PL mesuré à température ambiante sur les mêmes NFs, avec une excitation de longueur d'onde 325 nm. 72

Figure 2-28: Caractéristiques de transfert des FETs à NF recuits pendant 15 h dans différentes atmosphères. 73
Figure 2-29: Caractéristiques de transfert pour différentes températures de recuit (250, 300, 350 °C), a) recuit sous air, c) recuit sous oxygène. Caractéristiques de sortie pour un recuit à 350 °C afin de confirmer la présence d'un contact MS ohmique, b) recuit sous air, d) recuit sous oxygène. 74
Figure 2-30: Caractéristiques de transfert des FETs respectivement non recuit et après différents temps de recuit à 350 °C dans l'oxygène (30, 90, 150 min et 15 h) 76
Figure 3-31: Schéma d'un système autonome et des différents sous-systèmes qui le constituent. 85
Figure 3-32: PENG prototype fabriqué par l'équipe de Georgia Tech. a) Schéma du dispositif, b) Image MEB du dispositif, c) Image MEB des NFs synthétisés sur des substrats de GaN. d) Image MEB de l'électrode supérieure en contact avec les NFs de ZnO. [36] 88
Figure 3-33: Dispositifs intégrant des NFs disposés horizontalement au substrat de croissance. a) Intégration de différents NFs sur le même substrat de croissance [1]. *b) Procédé de transfert des NFs sur un substrat récepteur.* [2] 89
Figure 3-34: Schéma des dispositifs à base de NFs de GaN et Image MEB de l'ensemble NFs +Parylène. [42] 90
Figure 3-35: PENGs réalisés sur des fibres. a) Image MEB du dispositif fabriqué. b) Schéma du PENG et mécanisme de génération de potentiel à partir des NFs de ZnO. [43] 91
Figure 3-36: a-b) VINGs utilisant un contact de nature Schottky entre l'électrode et les NFs [1]. *c-f) VINGs capacitifs, contenant une couche mince isolante entre l'électrode et les NFs.* [6] 92
Figure 3-37: VING prototype à base de NFs de GaN, a°) étapes de fabrication des dispositifs, b) méthode de caractérisation. [44] 93
Figure 3-38: Etat de l'art de différents nano-composites (NCG). a-c) Les NCG à base de nanoparticules de PZT [37]. *d-f) Les NCG à base de nanoparticules de PMN-PT* [58]. *g-i) Les NCG à base de* $ZnSnO_3$. [57] 95
Figure 3-39: Etapes de fabrication des VINGs sur substrat rigide. a) Croissance des NFs ZnO par voie hydrothermale, b) Encapsulation des NFs par le polymère, c) Définition de la surface active avec l'électrode supérieure déposée par évaporation. d) Encapsulation

du dispositif par PDMS et fixation des connexions électriques par colle epoxy conductrice. 98
Figure 3-40: Images MEB des VINGs fabriqués pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium. a) sans hydroxyde d'ammonium, b) avec 20 mM en hydroxyde d'ammonium, c) avec 40 mM en hydroxyde d'ammonium. 99
Figure 3-41: a) Photo et b) schéma du banc de mesure utilisé pour la caractérisation des VINGS. 100
Figure 3-42: Tension générée en fonction du temps, pour une force de 6 N à 5 Hz. 101
Figure 3-43: Tension, courant et puissance générées par les dispositifs à différentes densités de NFs. Pour A) des NFs synthétisés sans hydroxyde d'ammonium. B) des NFs synthétisés à 20 mM de l'hydroxyde d'ammonium. C) des NFs synthétisés à 40 mM en hydroxyde d'ammonium. 103
Figure 3-44: Etapes de fabrication des SNGs. 106
Figure 3-45: Images MEB des NFs synthétisés. a) Croissance sur couche mince de ZnO. b) Croissance sur couche d'or. 107
Figure 3-46: Les SNGs fabriqués. a) SNG de dimensions 1x1 $cm2$ b) SNG fabriqué sur une carte de crédit. [46] 108
Figure 3-47: Tension générée en fonction du temps sur charge résistive 128MΩ, pour une force de 6 N à 5 Hz. a) Mesure effectuée avant retrait de l'échantillon, b) mesure effectuée après retrait de l'échantillon du substrat de silicium. 109
Figure 3-48: Caractéristiques des SNGs en fonction de la charge résistive. a) tension crête *et b) puissance crête délivrées en fonction de la charge résistive.* 111
Figure 3-49: Caractéristiques électriques en fonction de la charge résistive. a) Tension efficace et b) puissance moyenne délivrées par le même SNG sur une période. 112
Figure 3-50: Mesure d'impédance. a) Circuit réalisé pour la mesure. b) Impédances en fonction de la fréquence. c) Capacité en fonction de la fréquence. d) Pertes en fonction de la fréquence. 113
Figure 4-51 : Les différents modes de déformations des NFs. 127
Figure 4-52: Étude réalisée par Serairi et al. [16]. *a) le NF modélisé, b) le potentiel électrique obtenu en fonction de la variation de la longueur du NF, c) le potentiel électrique obtenu en fonction du diamètre du NF.* 128
Figure 4-53: Etude de différents matériaux isolants pour la couche supérieure de polymère selon Hinchet et al. [17] 130

Figure 4-54: Résultats de simulation étudiant l'effet de la densité surfacique selon Hinchet et al. [17]. *a) structure simulée, b) densité d'énergie mécanique, c) capacité du dispositif, d) potentiel électrique récupéré sur la face supérieure du polymère, e) énergie électrique, f) efficacité, le tout en fonction du ratio du diamètre des NFs par la largeur de la cellule élémentaire.* 131
Figure 4-55: Effet de la longueur et du diamètre selon Hinchet et al. [17]. *a) énergie mécanique, b) énergie électrique, c) efficacité, tous représentés en fonction des dimensions du NF.* 132
Figure 4-56: Circuit équivalent au barreau piézoélectrique en mode 33 connecté à une charge RC. 135
Figure 4-57: Résultats de modélisation analytique en considérant une force dynamique de forme exponentionnelle. a) Amplitude maximale de tension résultante pour une capacité de $10-18\,F$*, b) puissance maximale (à la charge R optimale) pour une capacité de* $10-18\,F$*. c) Amplitude maximale de tension résultante pour une capacité de* $10-16\,F$*. d) puissance obtenue pour une capacité de* $10-16\,F$*, pour différents matériaux piézoélectriques.* 137
Figure 4-58: Résultats de simulation obtenus pour l'étude de l'effet de la structuration. a) Le potentiel électrique généré, b) l'énergie mécanique générée, c) la capacité diélectrique, d) l'énergie électrique, e) les charges surfaciques. Toutes les grandeurs sont tracées en fonction de la fraction volumique. 140
Figure 4-59: Variation des grandeurs électriques et mécaniques du NF en fonction du ratio diamètre supérieur sur diamètre inférieur : a) potentiel électrique, b) énergie mécanique, c) énergie électrique, d) charge électrique, e) force appliquée au NF. 143
Figure 4-60: Variations des grandeurs électriques et mécaniques du NF en fonction du ratio rayon supérieur sur rayon inférieur : a) potentiel électrique, b) énergie mécanique, c) force appliquée au sommet de la matrice polymère et vue par le NF, d) énergie électrique. 145
Figure 4-61: Cartographie du potentiel électrique dans un NF de ZnO a) en l'absence de dopage, b) en présence de dopage. [30] 147
Figure 4-62: Étude réalisée par Mantini et al. [31]. *A) Effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique généré par le NF. B) Effet de la force sur le potentiel piézoélectrique généré. C) Effet de la longueur et du rayon sur la génération du potentiel piézoélectrique généré.* 148

Figure 4-63: Étude réalisée par Romano et al. [32]. *A) Effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique, B) Effet de l'amplitude de la force appliquée sur le potentiel piézoélectrique. C) Effet des dimensions géométriques des NFs sur le potentiel piézoélectrique généré.* 149
Figure 4-64: Etude réalisée par O. Graton [33]. *Effet A) du dopage, B) des dimensions géométriques, C) de l'amplitude de la force appliquée, sur le potentiel piézoélectrique.* 151
Figure 4-65: Effet du dopage sur le potentiel électrique [18] *:a) cellule élémentaire simulée, b) variation du potentiel piézoélectrique en fonction du dopage du NF.* 152
Figure 4-66: Prise en compte du piégeage du niveau de Fermi [34]. *a) Cas où le piégeage du niveau de Fermi est considéré sur la face supérieure du NF. b) Cas où le piégeage du niveau de Fermi est considéré sur toutes les faces du NF.* 153
Figure 4-67: Mise en place du couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices. 156
Figure 4-68: Les résultats correspondant à l'étude en fonction du dopage du dopage du NF. a) la répartition du potentiel obtenu, b) le potentiel récupéré au sommet du NF en fonction de la variation du niveau de dopage. 158
Figure 4-69: Résultats de simulation FEM obtenus en fonction du dopage du NF : a) répartition du champ électrique le long du NF non dopé; b) répartition du champ électrique le long du NF à différents niveaux de dopage; c) répartition du potentiel piézoélectrique ; d) répartition des charges électroniques. 159
Figure 4-70: Les bandes de conduction dans le semiconducteur en fonction du dopage du NF. 159
Figure 4-71: Potentiel électrique généré le long de la longueur du NF, pour 3 dopages différents. 161
Figure 4-72: Effet du rayon du NF piézo-semiconducteur sur le potentiel électrique. . 162
Figure 4-73: Effet de la variation de la force sur le potentiel électrique généré, pour différents niveaux de dopage. a) Cas isolant et d'un faible niveau de dopage. b) Cas d'un fort niveau de dopage. 163

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Variation de la masse de ZnO produite sur le substrat en silicium en fonction de la température. 33
Tableau 1-2: *Variation de la longueur et du rapport d'aspect des NFs (température de 85 °C et temps de croissance de 6 h).* 36
Tableau 1-3: variation du rapport d'aspect en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium (température 85 °C et croissance de 15 h). 38
Tableau 1-4: Variation de la masse de ZnO produit sur le substrat en fonction de la température. 46
Tableau 2-5: Synthèse des méthodes de caractérisation employées pour l'extraction de la densité de charges libres de NFs de ZnO obtenus par différentes méthodes. 54
Tableau 2-6: Caractéristiques électriques des transistors et équations utilisées pour leur extraction à partir de la caractéristique I-V. 57
Tableau 2-7: Synthèse des études de recuit des NFs de ZnO dans la littérature. 59
Tableau 2-8: *Variation des paramètres des transistors en fonction de la concentration d'hydroxyde d'ammonium lors de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO.* 64
Tableau 2-9: *Etude par photoluminescence de l'influence de la concentration en hydroxyde d'ammonium sur les propriétés optiques des NFs de ZnO.* 69
Tableau 2-10: Caractéristiques des NFs ZnO extraites des mesures I-V des FETs à NF unique. 75
Tableau 3-11: Comparaison de différents types de récupération d'énergie. 86
Tableau 3-12: Atouts et limitations des différents principes de conversion électromécanique. 87
Tableau 3-13: Etat de l'art des performances obtenues par les PENGs à base de ZnO. 94
Tableau 3-14: Performances des nano-composites à base de nanomatériaux piézoélectriques. 96
Tableau 3-15: Tableau récapitulatif des puissances obtenues. 104
Tableau 3-16: Performances des SNGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés sur couche mince de ZnO. 105

Tableau 3-17: Impédances et capacités mesurées avant et après retrait des SNGs du substrat silicium, obtenu à 5Hz. 113
Tableau 3-18: *Etude comparative entre les deux types de SNGs.* 114
Tableau 4-19: Equations statiques de la piézoélectricité. 123
Tableau 4-20: Grandeurs et coefficients mis en jeu dans les équations piézoélectriques. 124
Tableau 4-21: Figures de mérite de différents matériaux piézoélectriques. 126
Tableau 4-22: Conditions de simulation dans l'étude de Hinchet et al. [17] 129
Tableau 4-23: Conditions de simulation utilisées pour l'étude comparative des 4 matériaux piézoélectriques AlN, PZT-5A, PVDF et ZnO. 133
Tableau 4-24: Propriétés des différents matériaux extraites de la bibliothèque COMSOL et utilisées dans la simulation. 134
Tableau 4-25: Résultats obtenus pour la simulation FEM et analytique. 135
Tableau 4-26: Caractéristiques des différents matériaux et paramètres du modèle. 136
Tableau 4-27: Conditions de simulation pour l'étude de l'effet de la nano structuration. a) cas du composite NF ZnO / Parylène C, b) cas d'une couche mince de ZnO. 138
Tableau 4-28: Conditions de simulation pour l'étude de l'effet de la forme du NF (conique ou cylindrique). 142
Tableau 4-29: Conditions de simulation dans l'étude de l'effet de la forme du NF entouré de parylène C. 144
Tableau 4-30: Conditions aux limites utilisées pour la simulation d'un NF piézoélectrique et semiconducteur. 157

Liste des acronymes

IoT	Internet of Things
WSN	Wireless Sensor Networks
E-skin	Electronic skin
ZnO	Zinc Oxide
NF	Nanofil
PENGs	PiezoElectric NanoGenerators
PDMS	PolyDiMethylSiloxane
GaN	Gallium Nitride
DRX	Diffraction des Rayons X
FWHM	Full Width at Half Maximum
NF-FET	Transistors à effet de champs à NF unique
V_o	Lacunes d'oxygène
V_{Zn}	Lacunes de zinc
O_i	Interstitiels d'oxygène
Zn_i	Interstitiels de zinc
Zn_o	Antisites de zinc dans un site d'oxygène
O_{Zn}	Antisites d'oxygène dans un site de zinc
TRST	Time-Resolved Terahertz Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
(*SCM*)	Scanning Capacitance Microscopy
BG-FET	Bottom Gate Transistors
FET	Field-Effect transistors
AFM	Atomic Force Microscopy
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
PL	Photoluminescence
UV	Ultra-Violet
LINGs	Laterally Integrated Nano Generators
VINGs	Vertically Integrated Nano Generators

PMMA	Poly(Methyl Methacrylate)
PZT	Lead Zirconate Titanate
AIN	Aluminium Nitride
VLS	Vapor-Liquid-Solid
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
EJM	épitaxie par jets moléculaire assisté par plasma
HSQ	Hydrogen SilsesQuioxane
PVD	Physical Vapor Deposition
NCG	NanoComposite Generators
CERTEM	Centre d'Etudes et de Recherches Technologiques en Microélectronique
PEN	PolyEthylene Naphthalate
CVD	Chemical Vapor Deposition
SNG	Stretchable NanoGenerators
PFOCTS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane
PAA	Poly(Acrylic Acid)
FEM	Finite Element Method
FOM	Figure of Merit
FLP	Fermi Level Pinning

I. Introduction générale

Au cours des deux dernières décennies, le concept émergeant de l'internet des objets (IoT pour Internet of Things) a suscité un intérêt croissant dans la communauté scientifique. L'IoT contribuerait, en effet, à améliorer la qualité de vie des individus, dans un environnement « intelligent » où le confort et la sécurité sont assurés, à travers différents services tels que les prévisions météorologiques, la gestion du chauffage, l'alarme incendie, la surveillance de la qualité de l'air… Cependant, la mise en place effective et l'usage répandu de l'IoT sont liés aux limites technologiques actuelles des réseaux de capteurs sans fil (*Wireless Sensor Networks (WSN)*). Ces réseaux peuvent inclure un grand nombre de nœuds de capteurs reliés entre eux, chacun doté de fonctions spécifiques, et pouvant interagir de manière indépendante avec leur environnement.

Parallèlement, avec l'émergence de l'électronique flexible, les dispositifs pouvant être pliés, enroulés, voire intégrés aux tissus ou fixés au corps humain, sans perdre leur fonctionnalité, ont récemment suscité un intérêt considérable en raison du large éventail d'applications qu'ils permettent, qui incluent l'IoT. Le secteur médical, par exemple, s'intéresse de plus en plus aux composants électroniques flexibles offrant un potentiel énorme d'applications de suivi de la santé des individus. Les applications peuvent prendre différentes formes, telles que la surveillance de l'état de santé directement à travers la peau, à l'aide de tatouages intelligents [1] ou une lentille de contact qui permet la mesure du taux de glucose à partir des larmes [2]. L'autonomie énergétique de ces microsystèmes est également un point essentiel, tout comme les nœuds d'un *WSN*.

Selon les estimations de Gartner, en 2016, il y avait 6,4 milliards d'objets connectés via l'IoT (n'incluant pas les smartphones, les tablettes et les ordinateurs) [3]. Ce nombre devrait atteindre 10 milliards d'ici 2020 et 22 milliards d'ici 2025 [4]. Cette augmentation du nombre de capteurs devrait mettre davantage l'accent sur les stratégies permettant de satisfaire leurs besoins énergétiques. En effet, le fonctionnement fiable et en continu de chaque capteur dépend de l'énergie disponible. Actuellement, l'énergie est fournie par des batteries classiques qui présentent des inconvénients tels que l'encombrement, la durée de vie limitée, le risque chimique, la nécessité d'un rechargement ou d'un remplacement périodique, et la collecte avec

recyclage en fin de vie. Avec autant de capteurs, les batteries ne semblent pas être la meilleure solution pour les alimenter.

Une alternative aux batteries consiste à récupérer l'énergie ambiante pour recharger un élément de stockage intermédiaire ou alimenter directement le capteur. Cette solution est rendue possible grâce à la miniaturisation de composants électroniques, qui a permis une réduction considérable de leur consommation. Le concept de récupération d'énergie environnante permet ainsi d'offrir une durée de vie augmentée aux dispositifs, et assure également leur autonomie énergétique, sans aucune intervention humaine. Différentes technologies de récupération de l'énergie ambiante existent et mettent à profit les propriétés et leurs couplages qui peuvent exister dans les matériaux, on peut citer l'effet piézoélectrique, triboélectrique, thermoélectrique, photovoltaïque.

Le concept de système autonome flexible alimenté par différentes technologies de récupération est schématisé sur la Figure I-1. Les puissances récupérées par ces dispositifs de récupération d'énergie sont de l'ordre de 1-1000 µW / cm^2 [5]. Une telle quantité d'énergie récupérée ne convient certes pas pour alimenter des objets électroniques lourds tels que les smartphones et les ordinateurs portables, mais peut être adaptée aux dispositifs à faible consommation d'énergie, tels que les microsystèmes constituant le nœud d'un *WSN* (Figure I-1). Cette énergie récupérée peut également être stockée dans des super-condensateurs pendant les périodes de veille des capteurs autonomes, puis être utilisée pendant les cycles actifs pour exécuter les fonctions du dispositif.

Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons sur la récupération de l'énergie de sources mécaniques, fréquemment rencontrées dans l'environnement, telles que les vibrations des véhicules, des machines industrielles, ou même les mouvements humains (mouvements volontaires comme la marche ou les mouvements de la main). Parmi les méthodes de conversion électromécanique comme l'induction électromagnétique, l'effet électrostatique ou piézoélectrique, nous nous sommes intéressés à l'effet piézoélectrique dont les atouts principaux sont la conversion électromécanique directe et les possibilités de miniaturisation des dispositifs.

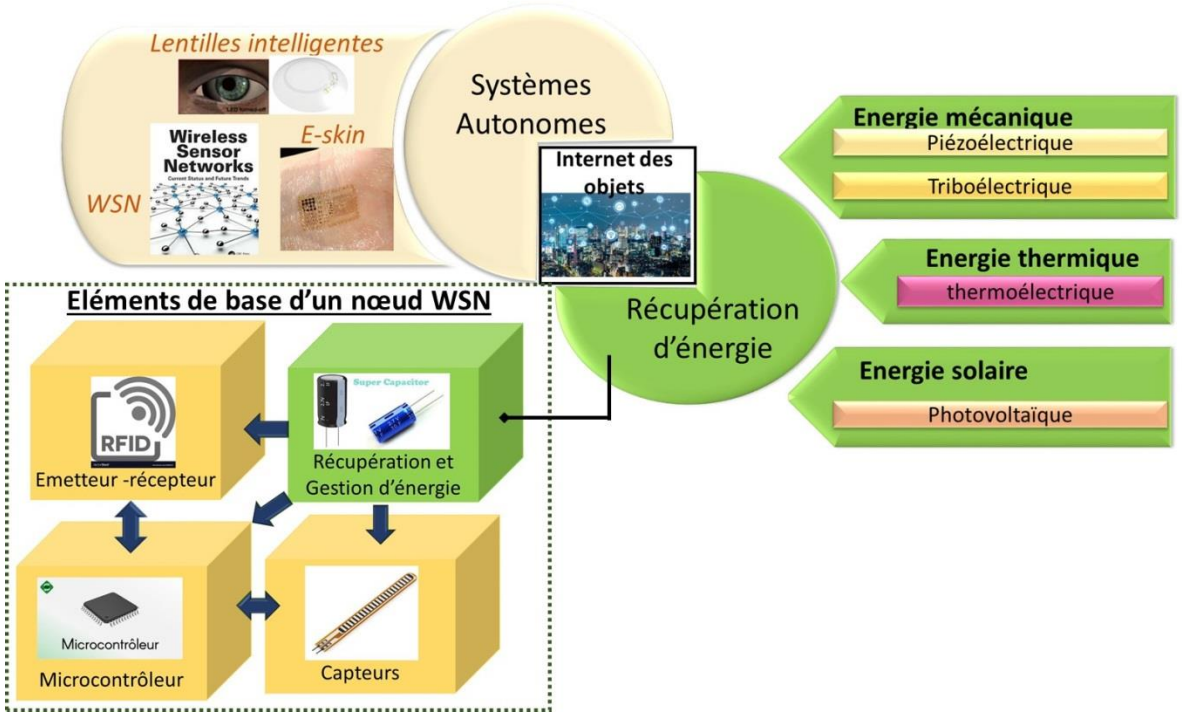


Figure I-1: Les applications des systèmes autonomes, les sources énergétiques ambiantes, et les éléments de base d'un nœud WSN.

Parmi les différentes technologies de dispositifs piézoélectriques utilisés pour récupérer l'énergie mécanique, nous nous focaliserons dans cette thèse sur les nanogénérateurs intégrant des nanofils (NFs) d'oxyde de zinc (ZnO) encapsulés dans une matrice de polymère. Le choix des NFs de ZnO en tant que matériau piézoélectrique a été largement motivé par ses avantages par rapport aux autres nanomatériaux sans plomb, notamment (i) un coefficient piézoélectrique intéressant, (ii) des méthodes de synthèse à faible température et à bas coût offrant une grande variété de nanostructures et (iii) une biocompatibilité.

Ce travail s'inscrit dans la lignée d'un projet commencé en 2008 au GREMAN, avec la thèse d'Olivier Graton, qui a abouti aux premiers modèles de simulation des NanoGénérateurs PiézoElectriques (PENGs), modèles de type analytique [6,7] et mixte analytique-numérique [8]. Puis, en 2012, l'équipe a abordé la partie fabrication des PENGs, pour aboutir en 2015 aux premiers prototypes fonctionnels [9,10]. Ma thèse avait donc pour objectifs principaux : d'une part, de mieux maîtriser la synthèse des NFs afin d'améliorer les performances des dispositifs et d'autre part, de mettre en place un modèle de simulation numérique prenant en compte les propriétés piézoélectrique et semi-conductrice du ZnO ainsi que la structure composite du PENG.

Le travail abordé dans la présente thèse englobe la synthèse des NFs de ZnO, la fabrication et la modélisation numérique des PENGs. Cette thèse est organisée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous focaliserons notre étude sur la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO. Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse hydrothermale mise en œuvre pour les obtenir. Par la suite, nous montrerons les résultats expérimentaux obtenus pour un contrôle de la morphologie et de la densité surfacique de ces NFs de ZnO, synthétisés par croissance hydrothermale sur des substrats recouverts d'une couche d'Or. A partir de ces résultats expérimentaux, nous proposerons une explication du mécanisme de croissance conduisant au contrôle de la densité surfacique des NFs.

Les NFs issus de la croissance hydrothermale, présentée dans le chapitre 1, seront ensuite utilisés dans le chapitre 2, pour montrer l'effet de l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) dans la solution de croissance sur les propriétés électriques des NFs. Des caractérisations optiques, par photoluminescence, ont été effectuées pour étudier l'influence des conditions de croissance sur la quantité de défauts dans le matériau. Des transistors à effet de champ comprenant un seul NF ont été fabriqués afin d'obtenir, grâce à des caractérisations électriques, les propriétés intrinsèques du NF, telles que la densité de charges libres et leur mobilité. Cette étude permet d'extraire la densité de porteurs libres dans le matériau et ainsi de connaître les effets des conditions de croissance sur ce dernier. Dans la suite du chapitre, une étude de passivation est réalisée afin de réduire le dopage intrinsèque des NFs, qui peut être un facteur limitant les performances des PENGs. Un travail d'optimisation des conditions de recuit est présenté, dans le but d'obtenir des NFs de ZnO de meilleure qualité à faible budget thermique, condition nécessaire pour rester compatible avec les substrats utilisés pour l'électronique flexible.

Le troisième chapitre sera consacré aux PENGs à base de NFs de ZnO. Dans ce chapitre, nous présenterons premièrement le procédé de fabrication de PENGs sur substrat rigide en silicium, et ensuite sur substrat flexible en polydimethlysiloxane (PDMS). Les performances des PENGs sur substrat flexible seront comparées à ceux sur substrat rigide.

Le quatrième chapitre traitera de la simulation par la méthode des éléments finis. Dans ce chapitre, le logiciel commercial COMSOL Multiphysics®, est utilisé pour étudier la génération de potentiel électrique par les PENGs. Dans un premier temps, des études sont concentrées sur

les paramètres pouvant influencer la génération du potentiel dans un NF purement piézoélectrique. Dans un second temps, est étudié l'effet de la présence des porteurs libres du fait des défauts structurels des NFs. Pour cela, nous montrerons d'abord comment le couplage entre les deux modules existants du logiciel a été mis en place par la réécriture des équations électriques et mécaniques. Cette approche permet le calcul du potentiel piézoélectrique prenant en compte la distribution des porteurs libres au sein du NF, et ce pour une géométrie quelconque de NF. Nous montrerons enfin comment le niveau de dopage intrinsèque des NFs, ainsi que leurs dimensions, influent sur les valeurs de potentiel calculées.

Une conclusion générale, récapitulant les différents résultats obtenus dans ce manuscrit est présentés à la fin de ce manuscrit, ainsi qu'une présentation des perspectives de ce travail

Références bibliographiques:

[1] Liu Y, Pharr M and Salvatore G A 2017 Lab-on-skin: a review of flexible and stretchable electronics for wearable health monitoring *ACS Nano* **11** 9614–35

[2] Park J, Kim J, Kim S, Cheong W H, Jang J, Park Y, Na K, Kim Y, Heo J H, Lee C Y, Lee J H, Bien F and Park J 2018 Soft, smart contact lenses with integrations of wireless circuits, glucose sensors, and displays *Sci. Adv.* **4**eaap9841

[3] Nordrum A 2016 Popular Internet of Things Forecast of 50 Billion Devices by 2020 Is Outdated *IEEE Spectr.*

[4] Lueth K L 2018 State of the IoT 2018: Number of IoT devices now at 7B – Market accelerating *IoT Anal.*

[5] Núñez C G, Manjakkal L and Dahiya R 2019 Energy-Autonomous, Flexible, and Transparent Tactile Skin *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606287

[6] Graton O, Poulin-Vittrant G, Hue L P T H and Lethiecq M 2013 Strategy of modelling and simulation of electromechanical conversion in ZnO nanowires *Adv. Appl. Ceram.* **112** 85–90

[7] Graton O, Poulin-Vittrant G, Dahiya A S, Camara N, Hue L T H and Lethiecq M 2013 Equivalent circuit model of a nanogenerator based on a piezoelectric nanowire–polymer composite *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **7** 915–8

[8] Graton O, Poulin-Vittrant G, Hue L T H and Lethiecq M 2012 Modelling tools for the simulation of microgenerators based on piezo-semiconducting nanowires *Acoustics*

[9] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31

[10] Dahiya A S, Morini F, Boubenia S, Nadaud K, Alquier D and Poulin-Vittrant G 2018 Organic / inorganic hybrid stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics *Adv. Mater. Technol.* **3** 1700249

Chapitre 1. Etude de la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO

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

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

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

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

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

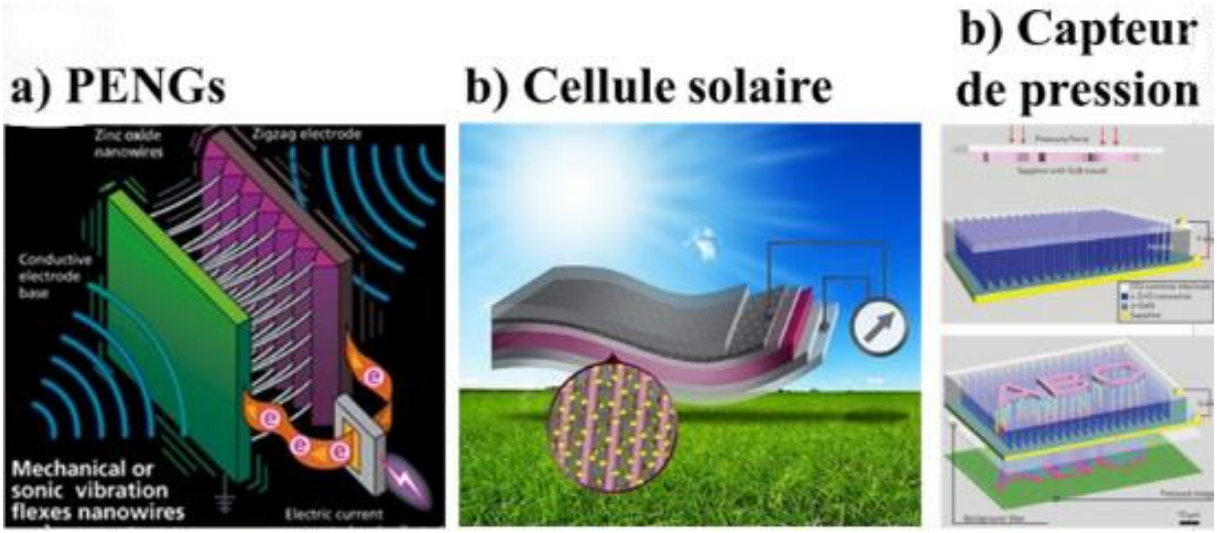


Figure 1-2: Nanotechnologies utilisant les NFs de ZnO : (a) Nanogénérateur piézoélectrique [12], *(b) Cellule solaire* [6], *(c) Capteur de pression.* [13]

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

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

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

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

Dans la littérature, il existe différentes approches pour la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO. Cependant, celle utilisant un mélange de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ et de l'hexaméthylène tétramine, appelé aussi HMTA [31–33], est la plus répandue. En se décomposant dans l'eau le $Zn(NO_3)_2$, forme différents complexes Zn(II) (Équation 1-1). La formation de ces complexes dépend de plusieurs paramètres de croissance telles que la température et le pH de la solution [34]. Le HMTA se décompose en formaldéhyde (CH_2O) et en ammoniaque (NH_3) selon l'Équation 1-2. L'ammoniaque produit ensuite des ions OH^- en réagissant avec l'eau suivant l'Équation 1-3. La formation des NFs de ZnO se produit alors à travers l'Équation 1-4

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2\,NO_3^- \qquad \text{Équation 1-1}$$

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \leftrightarrow 4NH_3 + 6\,CH_2O \qquad \text{Équation 1-2}$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + HO^- \qquad \text{Équation 1-3}$$

$$Zn^{2+} + 2HO^{-} \rightarrow ZnO(s) + H_2O \qquad \text{Équation 1-4}$$

Au cours des dernières années, un nombre important d'études ont été menées afin de pouvoir contrôler les propriétés et la morphologie des NFs obtenus par cette voie de synthèse. Le contrôle de la densité, de l'uniformité et de l'alignement des NFs, ont déjà été montrés et réalisés par l'utilisation des masques dans le cas de croissance en phase vapeur ou en bain chimique. Différents masques sont utilisés, les zones de croissance sont ouvertes par différentes techniques de lithographies. *Wang et al*. [35] ont utilisé la lithographie submicrometrique afin de définir les zones de croissance. Tout d'abord, une monocouche bidimensionnelle de sphère de taille inférieure au micron ont été formées sur un substrat monocristallin d'alumine (Al_2O_3). Puis, une fine couche de particules d'or a été déposée sur cette monocouche; les sphères sont ensuite retirées en utilisant une gravure, laissant un ensemble de motifs à base d'or. Des NFs de ZnO sont ensuite synthétisés sur le substrat en utilisant une synthèse en phase Vapeur-liquide-solide. Les NFs de ZnO obtenus sont bien perpendiculaires au substrat, même si certains se trouvent à l'horizontale. *Consonni et al.* [36], ont réalisé une croissance localisée des NFs, en utilisant la lithographie par faisceau d'électrons. Le masque est constitué d'une fine couche de SiO_x / Si_xN_y déposée sur un monocristal de ZnO réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La définition des motifs est ensuite réalisée via une étape de lithographie par faisceau d'électrons. Une gravure ionique est ensuite utilisée pour définir les zones de croissance. Ces monocristaux à motifs sont ensuite introduits dans une solution contenant de Zn $(NO_3)_2$ et de HMTA à proportion équimolaire de réactifs et à une température modérée. Dans cette étude, deux monocristaux de ZnO de polarité différentes ont été utilisés, un de polarité zinc et un de polarité oxygène. L'alignement et l'arrangement des NFs sur le substrat sont indépendants de la polarité du monocristal. Les NFs obtenus sont bien ordonnés et parfaitement alignés. Le rapport de forme est, quant à lui, dépendant de la polarité du monocristal. En effet, le rapport de forme est important pour les NFs synthétisés sur un monocristal de ZnO de polarité oxygène (4,7) deux fois plus élevée que les NFs synthétisés sur un monocristal de polarité zinc (2,7) [36]. *Wei et al*. [37] ont utilisé la lithographie par interférence laser afin de former des motifs sur la couche de résine photosensible négative SU-8, qui est appliquée par centrifugation sur une plaquette de silicium. Le motif des réseaux à trous ouverts a été formé uniformément aux emplacements de la résine non exposés. Le substrat à motifs est ensuite introduit dans une solution de croissance contenant une solution de Zn $(NO_3)_2$ et (HMTA) à proportion équimolaire de concentration 5 mM, la température de la croissance est fixée à 85 °C, la croissance est effectuée pendant 24 heures. L'utilisation de ces

méthodes reste limitée du fait de leur coût élevé et de la complexité des équipements utilisés, mais aussi de leur incompatibilité avec les substrats flexibles. Pour y remédier, de nombreuses études ont été consacrées à l'étude des paramètres intervenant dans la synthèse hydrothermale. *Parize et al.* [38] montre que le contrôle de la morphologie des NFs de ZnO est possible par un contrôle précis de la concentration des précurseurs de croissances utilisés (Zn $(NO_3)_2$ et (HMTA)). D'après ces études, une faible concentration de précurseurs, permet d'obtenir des NFs courts et fins. En augmentant la concentration des précurseurs de croissance, les NFs possèdent une longueur et un diamètre plus important (Figure 1-3). La densité surfacique des NFs correspondant au nombre de NFs sur 1 µm² diminue lorsqu'on augmente la concentration des précurseurs. A une concentration de 50 mM, les NFs ont tendance à coalescer (Figure 1-3) et à former une couche mince au-delà de cette concentration. Cependant, les NFs de ZnO synthétisés présentent une bonne verticalité. Dans ces études, une concentration limite a été trouvée afin de pouvoir obtenir des NFs et elle est égale à 50 mM.

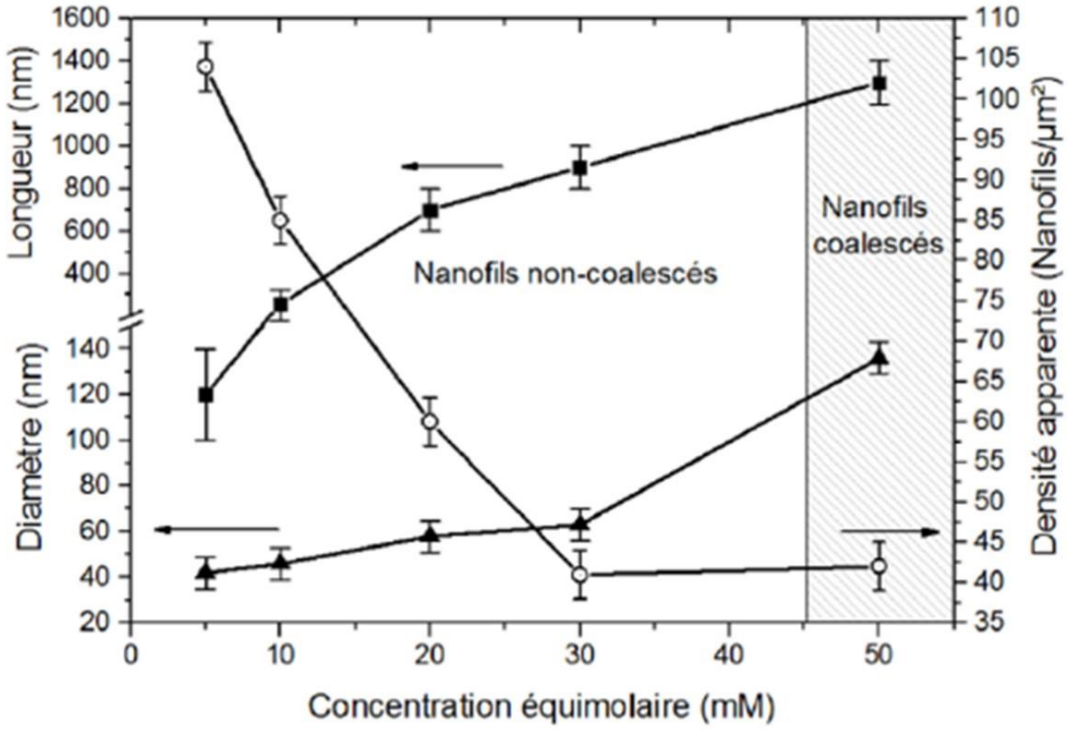


Figure 1-3 : Diamètre, longueur et densité des NFs de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction de la concentration équimolaire des précurseurs de croissance selon [38]

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

performances du dispositif final en raison d'une mauvaise injection / extraction des charges au travers l'interface métal / semi-conducteur. Ce transport de charges, via le contact métal / semi-conducteur, peut être amélioré par une synthèse des NFs réalisé directement sur une électrode métallique telle que l'or, comme cela est proposé dans ce travail. Ce choix s'inspire des travaux de *Xu et al.* [24] qui ont réalisé la synthèse des NFs de ZnO dans une solution contenant du $Zn(NO_3)_2$ et du HMTA en proportion équimolaire. Ils ont ainsi obtenu, sur une couche mince d'or déposée sur deux substrats différents (silicium (100) et Kapton) des NFs de ZnO monocristallins orientés selon l'axe c avec une bonne uniformité tout au long du NF. Dans leurs travaux, une dépendance entre la densité surfacique des NFs et la concentration des précurseurs a été démontrée. En effet, lorsque la concentration des précurseurs augmente, la densité des NFs augmente également, puis présente un pallier avant une légère diminution (Figure 1-4). Ils ont aussi étudié l'effet de la température de croissance sur la morphologie des NFs. Dans leurs conditions de croissance, la température optimale est définie à 70 °C pour obtenir des NFs avec un rapport d'aspect élevé et une morphologie hexagonale bien définie.

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

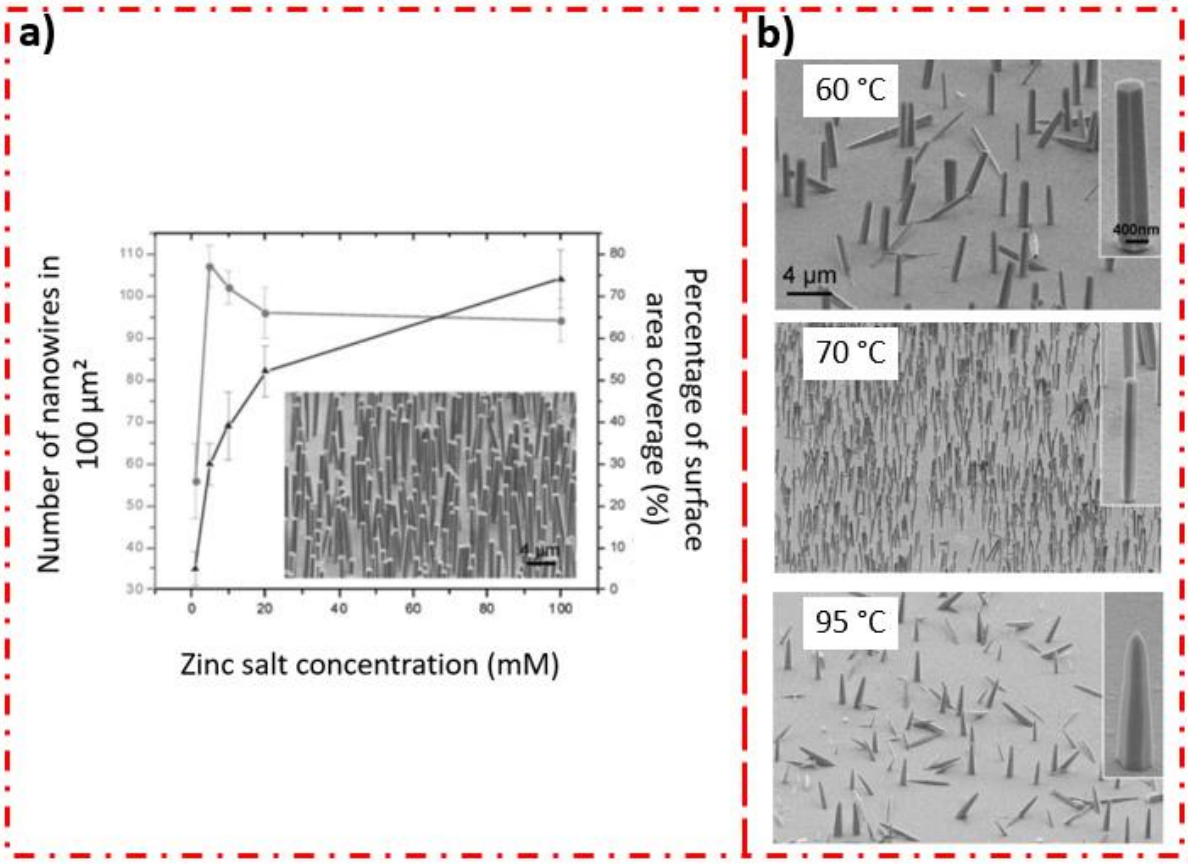


Figure 1-4: a) Effet de la concentration des précurseurs sur la densité surfacique des NFs. b) Effet de la température de croissance sur la morphologie des NFs selon [25]

1.3 Procédure expérimentale

1.3.1 Préparation du substrat

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

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

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

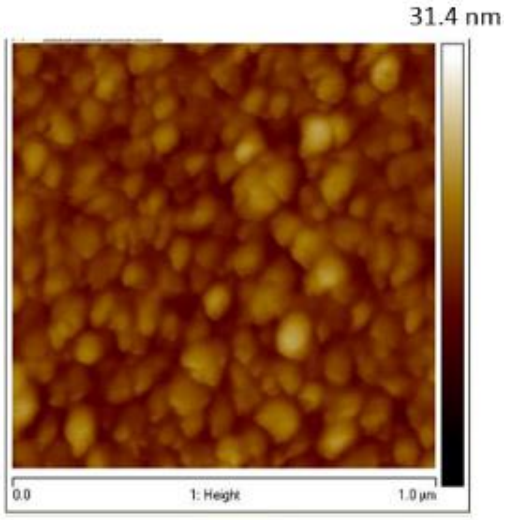


Figure 1-5: Image AFM de la couche d'or.

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

Les substrats recouverts de la couche d'or sont ensuite introduits dans un autoclave contenant une solution de Zn $(NO_3)_2$ et de HMTA dissouts en proportion équimolaire dans de l'eau de-ionisée. Ces substrats sont placés face d'intérêt vers le bas (face où la croissance de NFs est souhaitée) et inclinés par rapport à la verticale afin d'éviter les impuretés qui viennent s'installer au-dessus, afin d'éviter les problèmes liés à la croissance homogène (Figure 1-6)

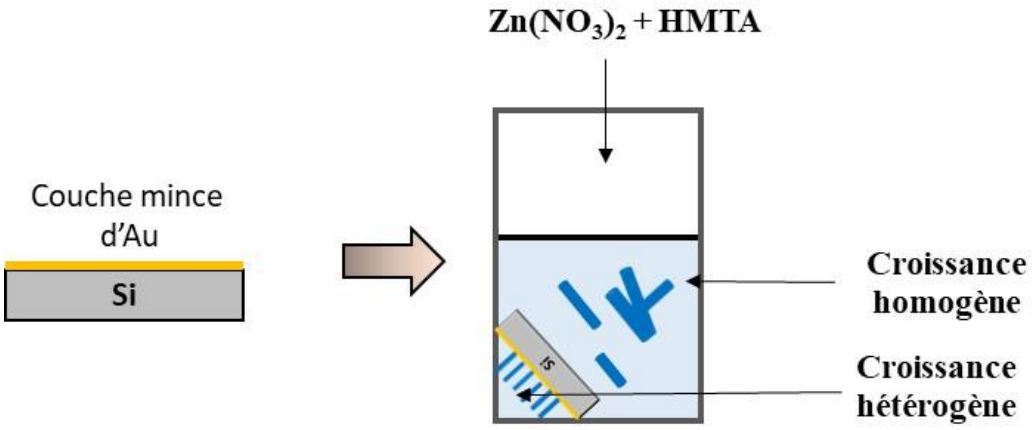


Figure 1-6: Représentation schématique d'une croissance hydrothermale de NFs de ZnO sur une couche d'or.

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

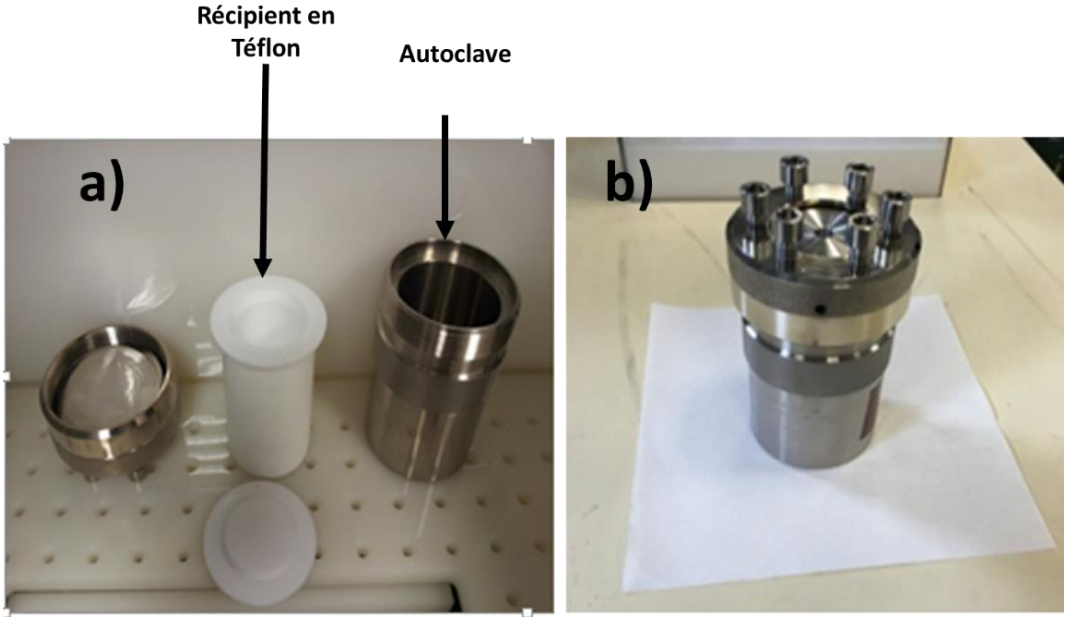


Figure 1-7 : Equipement expérimental utilisé pour la croissance hydrothermale : a) Les éléments de l'autoclave. b) Fermeture après positionnement de la solution contenant le substrat.

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

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

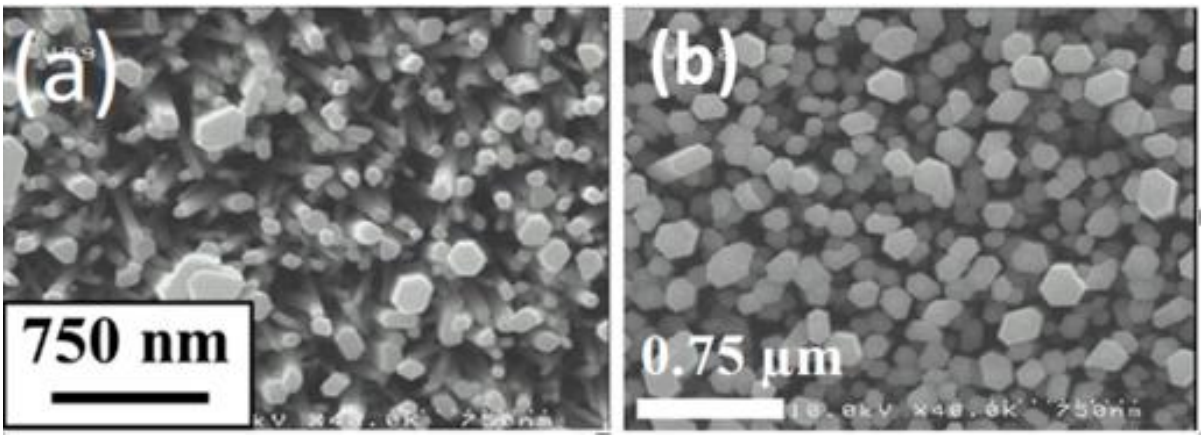


Figure 1-8: Croissance hydrothermale de NFs ZnO sur couche a) ZnO, b) Or.

La croissance est réalisée à 100 °C, pour des concentrations équimolaires de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA correspondant à 100 mM, avec l'ajout d'hydroxyde d'ammonium comme additif. Cette recette permet d'obtenir une densité surfaciques élevée ($7{,}5\times10^9$ NFs / cm²), de 0,97±0,34 µm de longueur et de 115±64 nm de diamètre. Cependant, une étude systématique, pour contrôler la densité et la morphologie des NFs a été nécessaire afin d'améliorer les performances du PENGs. En effet, des études antérieures réalisées en simulation par *Hinchet et al*. [1] ont montré que la densité ainsi que la morphologie des NFs ont un effet déterminant sur l'efficacité des PENGs à base de NFs de ZnO.

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

1.4.1 Effet de la température de croissance

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

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

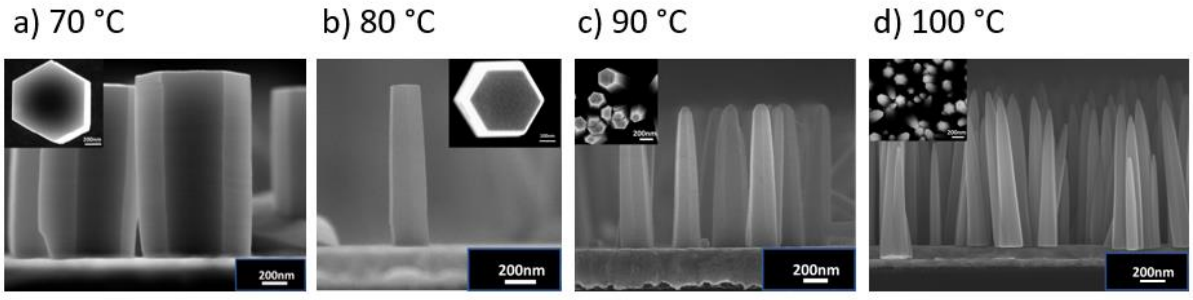


Figure 1-9: Image MEB des NFs pour différentes températures de croissance (durée 6 heures) : a) 70 °C, b) 80°C, c) 90 °C, d) 100 °C. Les images intérieures représentent les NFs vue de dessus.

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

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

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

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

Température de croissance ***(°C)***	**Masse produite sur le substrat** ***(mg)***	**Longueurs (µm)**	**Diamètre (µm)**	**Densité (/ cm²)**
70	0,015	1,47±0,07	1,12±0,17	$4{,}6 \pm 2\times10^{5}$
80	0,012	1,25±0,07	0,304±0,084	$6{,}25 \pm 1{,}7 \times10^{6}$
90	1,3	1,53±0,18	0,244±0,069	$8{,}25 \pm 3{,}5\times10^{8}$
100	0,76	1,2±0,3	0,123±0,066	$2{,}4 \pm 1{,}25 \times 10^{9}$

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

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

1. La masse de ZnO présente sur le substrat est maximale à 90 °C et commence à diminuer au-dessus de cette valeur, en raison de la consommation rapide de précurseurs de croissance.

2. Jusqu'à 80 °C, les NFs possèdent une section constante sur toute la longueur. Au-delà de 90 °C, ils commencent à présenter une forme de « *nanopencils* ».

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

1.4.2 Effet de la concentration en hydroxyde d'ammonium

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

1.4.2.1 Temps de croissance de 6 heures

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

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

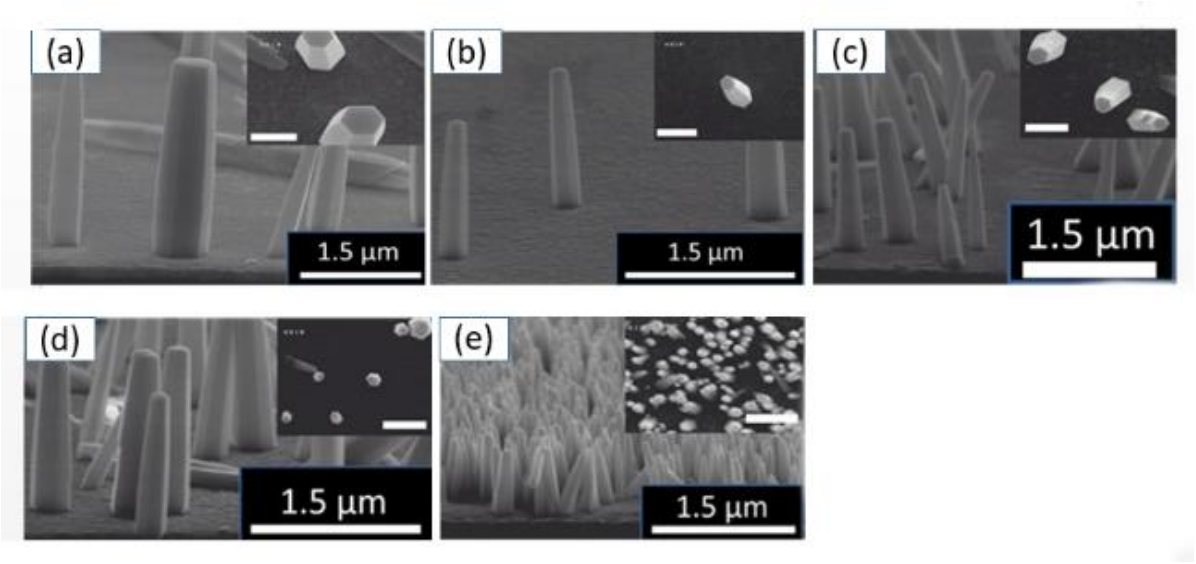


Figure 1-10: Image MEB des NFs obtenus pour différentes concentrations de l'hydroxyde d'ammonium, une température de 85 °C et un temps de croissance de 6 h: (a) 0 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, (d) 30 mM, (e) 40 mM. Les images intérieures représentent les NFs vus de dessus.

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

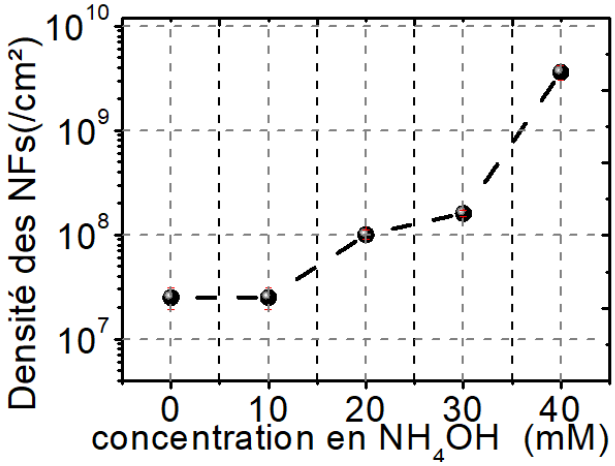


Figure 1-11: Graphique représentant la variation de densités surfaciques des NFs.

La densité des NFs passe de $2{,}5\times10^{7}$ (/ cm²) à 3×10^{9} (/ cm²), lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium augmente de 10 mM à 40 mM. Le rapport d'aspect, correspondant au

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

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

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

1.4.2.2 Temps de croissance de 15 heures

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

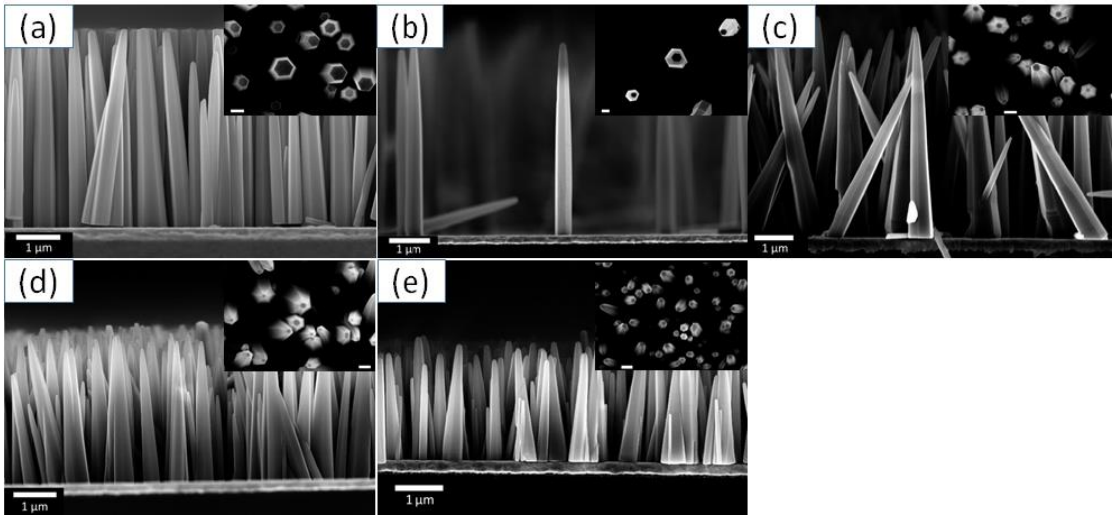


Figure 1-12 : Image MEB des NFs pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium, une température de 85 °C et une croissance de 15 h: (a) 0 mM, (b) 10 mM, (c) 20 mM, (d) 30 mM (e) 40 mM. Les images intérieures représentent les NFs vus de dessus, acquises du même, avec une échelle de 500 nm (f).

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

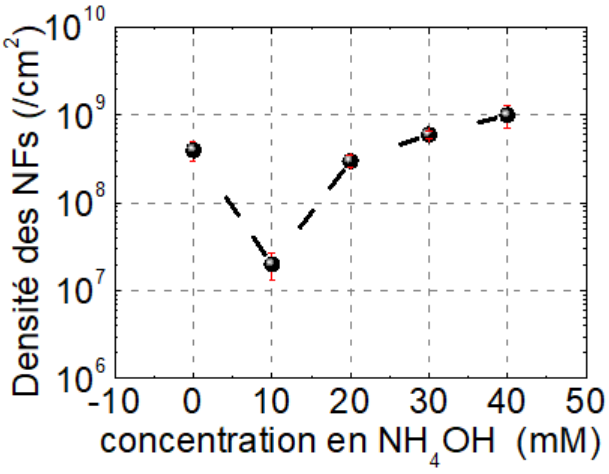


Figure 1-13 : Graphique représentant la variation de la densité des NFs synthétisé à 85 °C pour 15 h.

D'après la Figure 1-13, la densité surfacique des NFs augmente avec la concentration en hydroxyde d'ammonium, elle est de 10^7 (/ cm²) lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium est de 10mM. Lorsque la concentration devient 40 mM, la densité des NFs est de

10^9 (/ cm²). De plus, les NFs changent de forme en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium. Des *nanopencil*s sont observés à haute concentration en hydroxyde d'ammonium. De plus, l'aspect «*nanopencil* » est plus prononcé comparé au cas synthétisé en 6 h. Pour estimer avec précision la variation du rapport d'aspect, ces NFs ont été dispersés sur un substrat de silicium. Pour cela les échantillons intégrant des NFs disposés verticalement au substrat sont introduits dans une solution d'isopropanol. Une brève agitation, dans un bain sonique (5-10 sec) permet une libération et une suspension des NFs dans le solvant. La solution contenant les NFs est ensuite directement transférée sur les substrats en utilisant une pipette. Le rapport d'aspect supérieur correspond au ratio entre le diamètre supérieur et la longueur du NF, alors que le rapport d'aspect inférieur correspond au ratio entre le diamètre inférieur et la longueur du NF. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1-3.

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

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

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

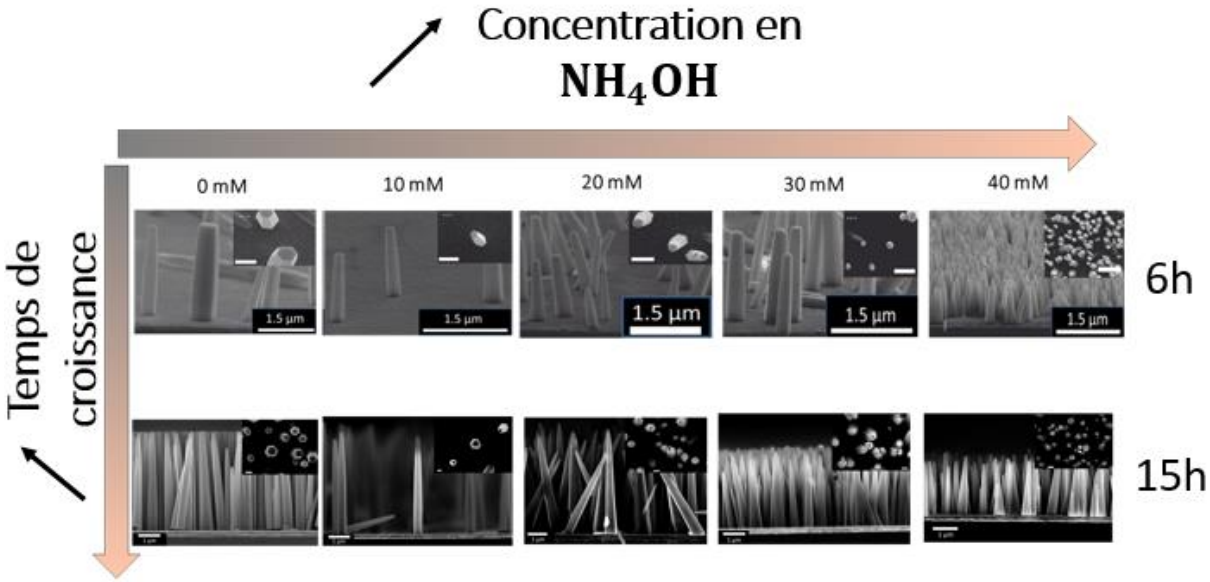


Figure 1-14 : Morphologie des NFs en fonction du temps et de la concentration en hydroxyde d'ammonium (température de croissance 85 °C).

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

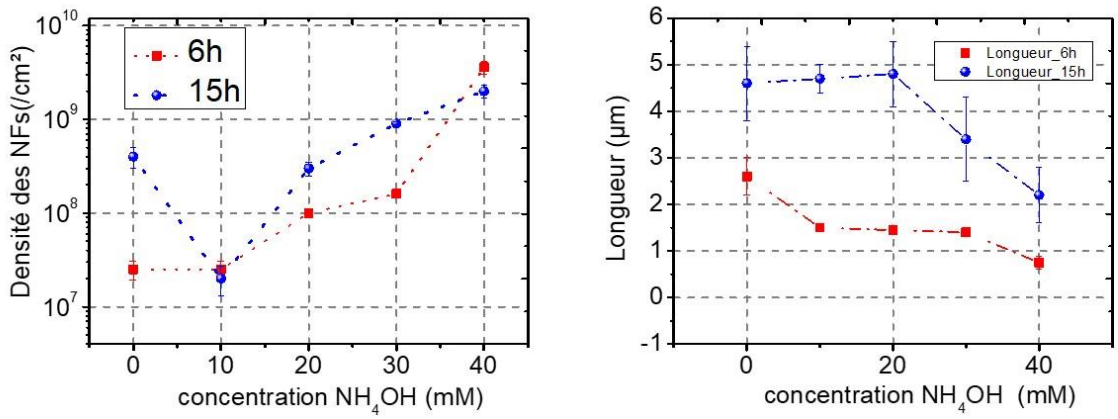


Figure 1-15 : Densité et longueur des NFs pour différents temps de croissance, à différentes concentrations.

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

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

1.4.2.3 Mécanisme intervenant lors de la croissance

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

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

Suivant les conditions de pH et de température, le Zn (II) peut exister principalement sous la forme $ZnOH_4^{2-}$ ou $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Les NFs sont alors formés sur des substrats par la condensation de ces complexes Zn (II) (Équation 1-5, Équation 1-6, Équation 1-7)

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + H_2O \leftrightarrow ZnO + 4NH_3 + 2H^+ \qquad \text{Équation 1-5}$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \qquad \text{Équation 1-6}$$

$$[Zn(C_6H_{12}N_4)]^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow ZnO + H_2O + C_6H_{12}N_4 \qquad \text{Équation 1-7}$$

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

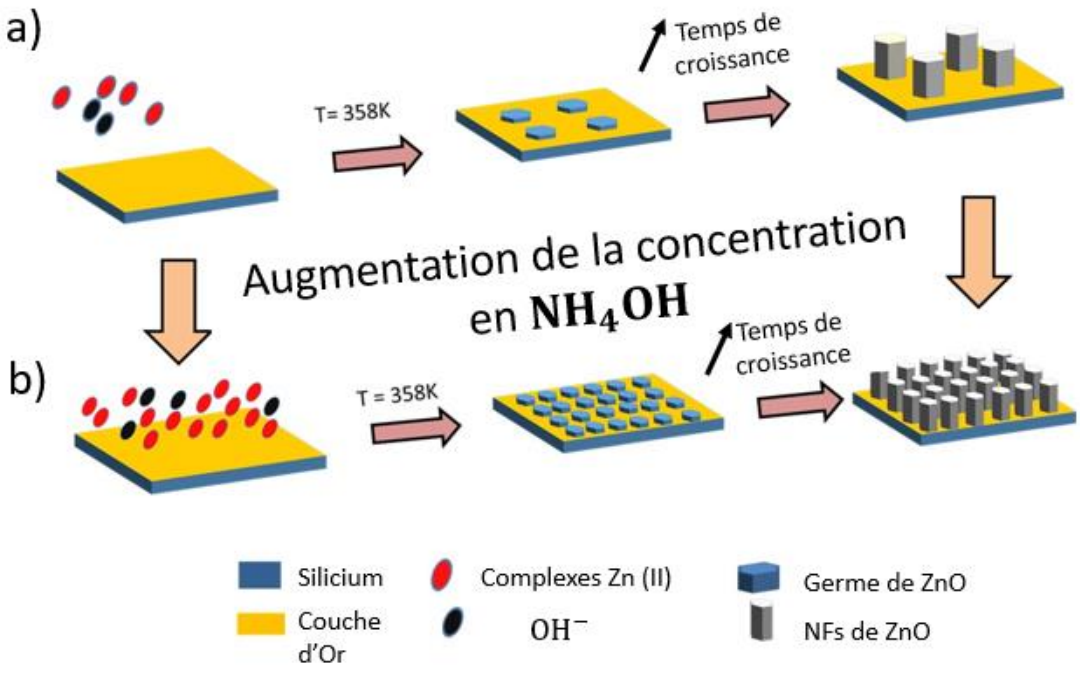


Figure 1-16: *Mécanisme intervenant lors de la croissance des NFs de ZnO. a) avec une faible densité. b) ou une forte densité.*

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

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

Nous avons ensuite réalisé des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) afin d'évaluer la cristallinité des NFs avec la concentration en hydroxyde d'ammonium. Un diffractomètre Bruker D8 à faisceau parallèle et à haute résolution a été utilisé. Les rayons X sont produits par rayonnement Kα1 du cuivre. Le balayage de 2θ est effectué dans la gamme 2θ de 25 ° à 50 ° à une vitesse de balayage de 0.01° / s. Les spectres DRX enregistrés à partir des échantillons à différents concentrations de NH_4OH sont présentés sur la Figure 1-17. Les pics de diffraction attribués au ZnO sont détectés à 31,7 ° et à 34,4 °. Le pic apparaissant à 38,3 °est attribué à l'or. Le pic de diffraction à 34,4 ° correspondant à des réflexions des plans (0002) est dominant. Cette observation prouve que les réseaux de NFs de ZnO présentent une orientation préférentielle suivant l'axe c et sont synthétisés verticalement par rapport au substrat. Aucun changement n'est observé au niveau de ce pic de ZnO (0002) lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium augmente. Ceci permet d'affirmer qu'aucune contrainte n'est induite par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium, et qu'aucune distorsion du paramètre de maille des NFs de ZnO n'est engendrée par le changement de densité des NFs. L'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance, n'induit pas d'apparition de nouveaux pics de diffractions. Ceci permet de, conclure que les NFs ne présentent pas de nouvelle phase

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

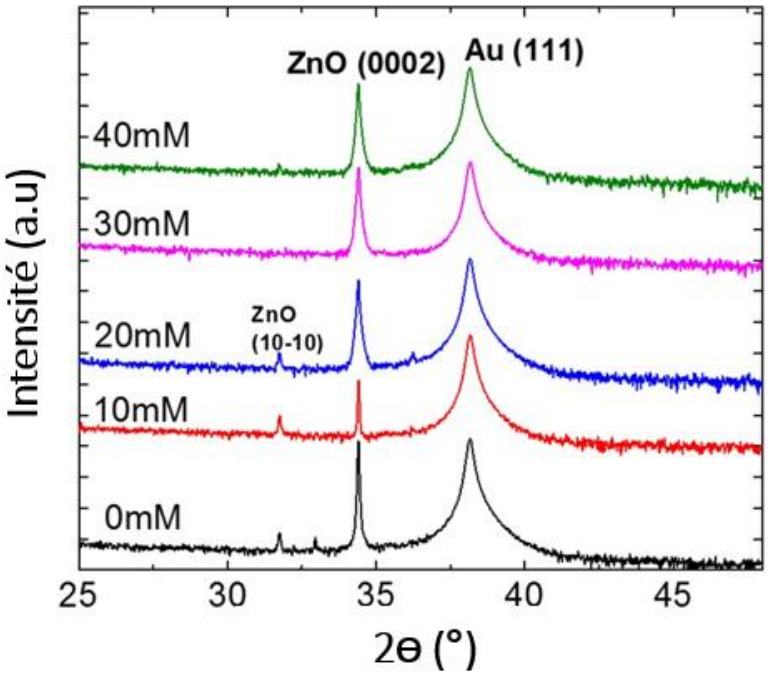


Figure 1-17: Spectres XRD des NFs de ZnO obtenus à différentes concentrations en l'*hydroxyde d'ammonium*

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

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

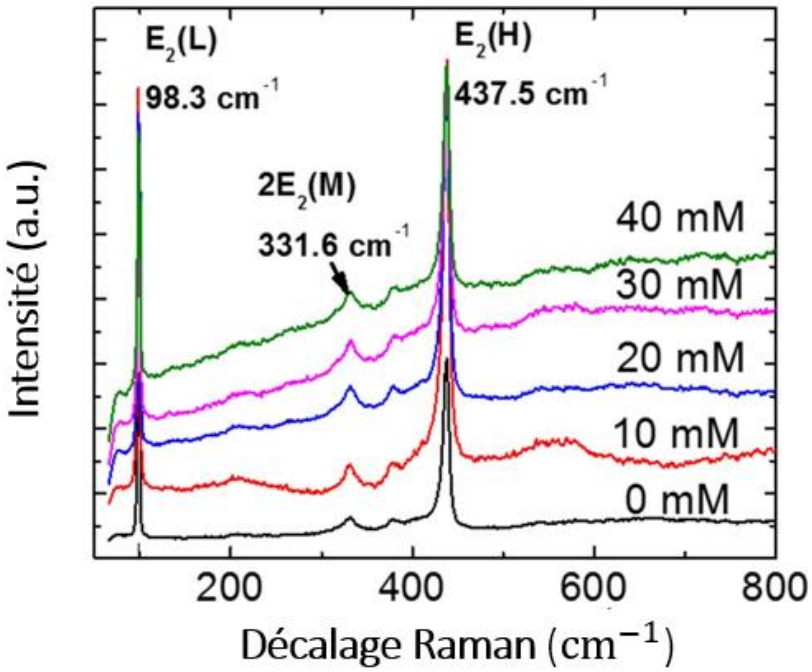


Figure 1-18: Spectre Raman obtenu sur des NFs synthétisés à différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium.

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

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

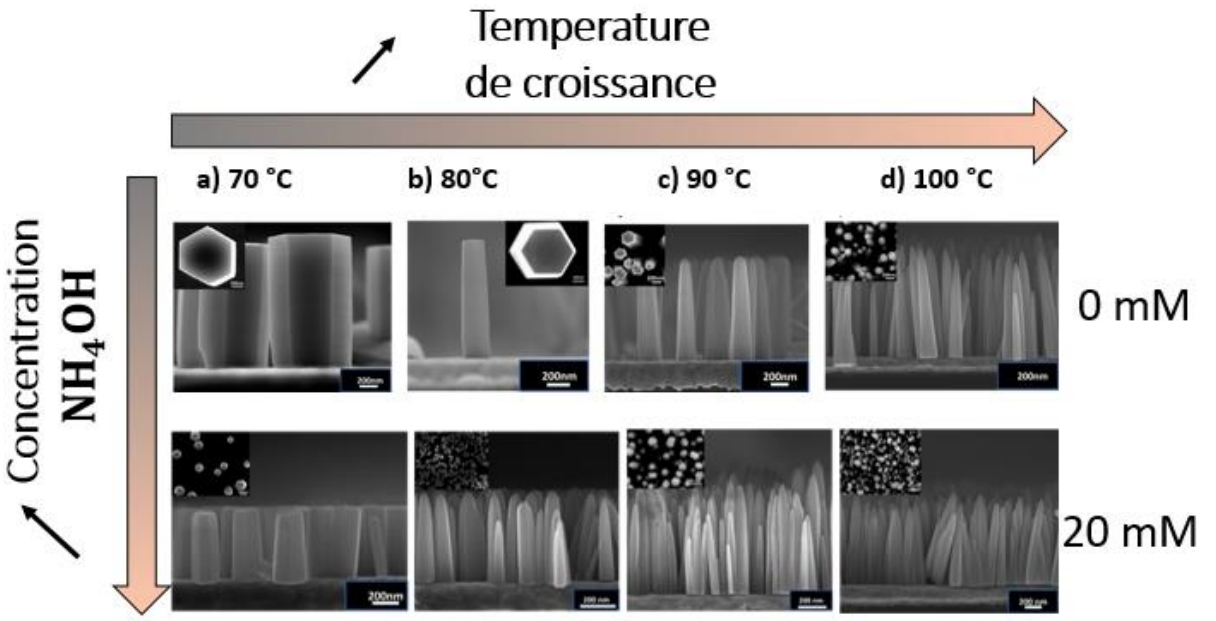


Figure 1-19: Images MEB des NFs de ZnO en fonction de la température et de la concentration en hydroxyde d'ammonium (croissance de 6 h).

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

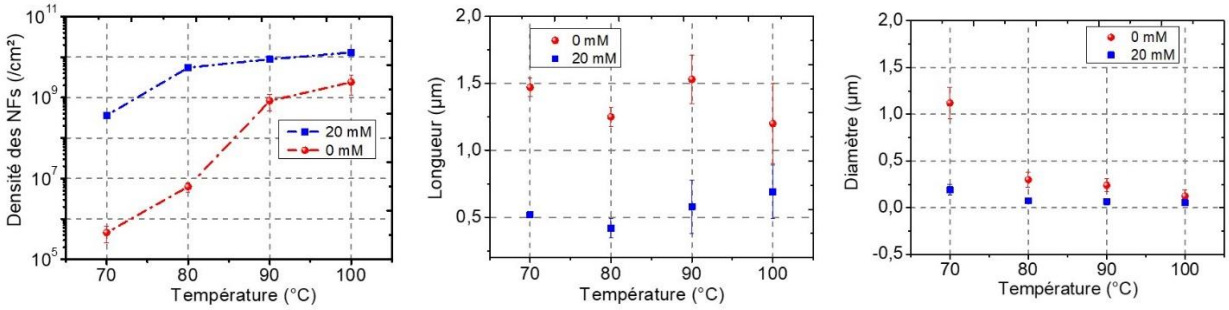


Figure 1-20: Variation de la densité surfacique des NFs de ZnO en fonction de la température à deux concentrations différentes en hydroxyde d'ammonium (croissance de 6 h).

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

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

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

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

1.5 Conclusion

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

Références bibliographiques:

[1] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2014 Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* **24** 971–7

[2] Chu S, Wang G, Zhou W, Lin Y, Chernyak L, Zhao J, Kong J, Li L, Ren J and Liu J 2011 Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires *Nat. Nanotechnol.* **6** 506

[3] Hu Y, Lin L, Zhang Y and Wang Z L 2012 Replacing a battery by a nanogenerator with 20 v output *Adv. Mater.* **24** 110–4

[4] Yang Y, Guo W, Pradel K C, Zhu G, Zhou Y, Zhang Y, Hu Y, Lin L and Wang Z L 2012 Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy *Nano Lett.* **12** 2833–8

[5] Sudhagar P, Kumar R S, Jung J H, Cho W, Sathyamoorthy R, Won J and Kang Y S 2011 Facile synthesis of highly branched jacks-like ZnO nanorods and their applications in dye-sensitized solar cells *Mater. Res. Bull.* **46** 1473–9

[6] Nitta N, Wu F, Lee J T and Yushin G 2015 Li-ion battery materials: Present and future *Mater. Today* **18** 252–64

[7] Wang Z L 2004 Zinc oxide nanostructures : growth , properties and applications *J. Phys. Condens. matter* **16** R28

[8] Greene L E, Yuhas B D, Law M, Zitoun D and Yang P 2006 Solution-grown zinc oxide nanowires *Inorg. Chem.* **45** 7535–7543

[9] Wang X, Zhou J, Song J, Liu J, Xu N and Wang Z L 2006 Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire *Nano Lett.* **6** 2768–72

[10] Zhao M H, Wang Z L and Mao S X 2004 Piezoelectric characterization individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope *Nano Lett.* **4** 587–90

[11] Léonard F and Talin A A 2011 Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials *Nat. Nanotechnol.* **6** 773

[12] Wang Z L, Wang X, Song J, Liu J and Gao Y 2008 Piezoelectric nanogenerators for self-powered nanodevices *IEEE Pervasive Comput.* **7** 49–55

[13] Pan C, Dong L, Zhu G, Niu S, Yu R, Yang Q, Liu Y and Wang Z L 2013 High-resolution electroluminescent imaging of pressure distribution using a piezoelectric nanowire LED array *Nat. Photonics* **7** 752

[14] Schmidt-Mende L and MacManus-Driscoll J L 2007 ZnO - nanostructures, defects, and devices *Mater. Today* **10** 40–8

[15] Susner M A, Carnevale S D, Kent T F, Gerber L M, Phillips P J, Sumption M D and Myers R C 2014 Catalyst-free ZnO nanowires on silicon by pulsed laser deposition with tunable density and aspect ratio *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **62** 95–103

[16] Dahiya A S, Opoku C, Alquier D, Poulin-vittrant G, Cayrel F and Graton O 2014 Controlled growth of 1D and 2D ZnO nanostructures on 4H-SiC using Au catalyst *Nanoscale Res Lett* **9** 379

[17] Zheng N, Huang Y, Sun W, Du X, Liu H Y, Moody S, Gao J and Mai Y W 2016 In-situ pull-off of ZnO nanowire from carbon fiber and improvement of interlaminar toughness of hierarchical ZnO nanowire/carbon fiber hydrid composite laminates *Carbon N. Y.* **110** 69–78

[18] Baruah S and Dutta J 2009 Hydrothermal growth of ZnO nanostructures *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** 13001

[19] Xu S and Wang Z L 2011 One-dimensional ZnO nanostructures : solution growth and functional properties *Nano Res.* **4** 1013–98

[20] Cao H. L., Qian X. F., Gong Q., Du W. M., Ma X. D. and K Z Z 2006 Shape-and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature

Nanotechnology **17** 3632

[21] Wen B, Huang Y and Boland J J 2008 Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process *J. Phys. Chem. C1* **112** 106–11

[22] Pauportè T 2014 *Preparation of ZnO Nanorods and Nanowires by Wet Chemistry*

[23] Baxter J B, Walker A M, Van Ommering K and Aydil E S 2006 Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells *Nanotechnology* **17** S304

[24] Xu S, Adiga N, Ba S, Dasgupta T, Wu J and Wang Z L 2009 Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments *ACS Nano* **3** 1803–12

[25] Xu S, Lao C, Weintraub B and Lin Z 2008 Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays *J. Mater. Res.* **23** 20

[26] Xu S, Wei Y, Kirkham M, Liu J, Mai W, Davidovic D, Snyder R L and Wang Z L 2008 Patterned growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays on inorganic substrates at low temperature without catalyst *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14958–9

[27] Vergés M A, Mifsud A and Serna C J 1990 Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 959–63

[28] Vayssieres L, Keis K, Lindquist S-E and Hagfeldt A 2001 Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO *J. Phys. Chem. B* **105** 3350–2

[29] Richardson J J and Lange F F 2009 Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 1. thermodynamic analysis *Cryst. Growth Des.* **9** 2570–5

[30] Ma T, Guo M, Zhang M, Zhang Y and Wang X 2007 Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays. *Nanotechnology* **18** 35605

[31] Vayssieres B L 2003 Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions *Adv. Mater.* **15** 464–6

[32] Govender K, Boyle D S, Kenway P B and O'Brien P 2004 Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution *J. Mater. Chem.* **14** 2575–91

[33] Boyle D S, Govender K and Brien P O 2002 Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO : substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth *Chem. Commun.* 80–1

[34] Richardson J J and Lange F F 2009 Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 2. A novel continuous circulation reactor *Cryst. Growth Des.* **9** 2576–81

[35] Wang X, Summers C J and Wang Z L 2004 Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays *Nano Lett.* **4** 423–

6

[36] Consonni V, Sarigiannidou E, Appert E, Bocheux A and Guillemin S 2014 Selective area growth of well-ordered ZnO nanowire arrays with controllable polarity *ACS Nano* **8** 4761–70

[37] Wei Y, Wu W, Rui Wu, Yuan D, Das S and Wang Z L 2010 Wafer-scale high-throughput ordered growth of vertically aligned ZnO nanowire arrays *Nano Lett.* **10** 3414–9

[38] Parize R, Parize R, Zno D De and Parize R 2018 *Architectures radiales à base de réseaux de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques*

[39] Opoku C, Singh A, Oshman C, Cayrel F, Poulin-vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures *Phys. Procedia* **70** 858–62

[40] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31

[41] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures *Phys. Procedia* **70** 858–62

[42] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Daumont C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of high performance field-effect transistors and practical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704

[43] Hu Z, Oskam G and Searson P C 2003 Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles *J. Colloid Interface Sci.* **263** 454–60

[44] Pacholski C, Kornowski A and Weller H 2002 Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41** 1188–91

[45] Richardson J J and Lange F F 2009 Controlling low temperature aqueous synthesis of ZnO. 2. A novel continuous circulation reactor *Cryst. Growth Des.* **9** 2570–5

[46] Yang Z, Wang M, Shukla S, Zhu Y, Deng J, Ge H, Wang X and Xiong Q 2015 Developing seedless growth of ZnO micro/nanowire arrays towards ZnO/FeS2/CuI P-I-N photodiode application *Sci. Rep.* **5** 11377

[47] Xu S and Wang Z L 2011 One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties *Nano Res.* **4** 1013–98

[48] Tian J-H, Hu J, Li S-S, Zhang F, Liu J, Shi J, Li X, Tian Z-Q and Chen Y 2011 Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires. *Nanotechnology* **22** 245601

[49] Zhang H, Yang D, Li D, Ma X, Li S and Que D 2005 Controllable growth of ZnO

microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process *Cryst. Growth Des.* **5** 547–50

[50] Cao B, Cai W, Duan G, Li Y, Zhao Q and Yu D 2005 A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties *Nanotechnology* **16** 2567

[51] Dahiya A S 2016 *Nanostructures en ZnO pour l'électronique et la récupération d'énergie* (Université François – Rabelais de Tours)

[52] Weintraub B, Deng Y and Wang Z L 2007 Position-controlled seedless growth of ZnO nanorod arrays on a polymer substrate via wet chemical synthesis *J. Phys. Chem. C* **111** 10162–5

[53] Murillo G, Lozano H, Cases-utrera J, Lee M and Esteve J 2017 Improving morphological quality and uniformity of hydrothermally grown ZnO nanowires by surface activation of catalyst layer *Nanoscale Res. Lett.* **12** 51

Chapitre 2. Etude du dopage des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale

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

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

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

2.1.1 Dopage intrinsèque des NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale

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

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

2.1.2 Méthodes de caractérisation utilisées

Caractérisation des propriétés électriques

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

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

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

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

Caractérisation par transistors FET

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

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

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

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

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

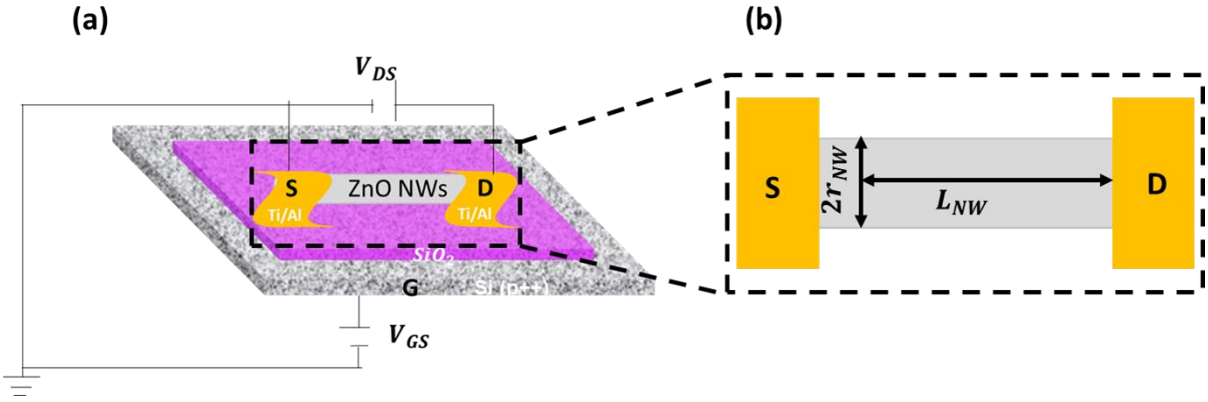


Figure 2-21: a) Transistors à grille inférieure, b) est un zoom de (a).

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

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

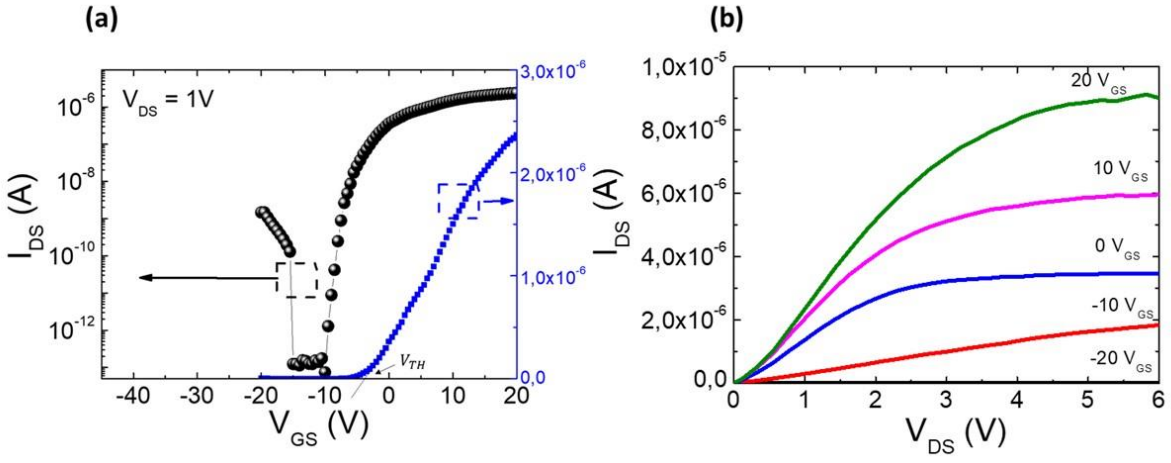


Figure 2-22: Les caractéristiques des transistors. a) Caractéristique de transfert, b) Caractéristique de sortie.

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

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

Caractéristiques	**Equation**	**Unité**
Densité de charge $\boldsymbol{n_e}$	$\frac{V_{TH} \times C_{NF}}{2\,\pi\, r^2 \times q\, L}$	cm^{-3}
Mobilité $\boldsymbol{\mu_e}$	$g_m \frac{L^2}{V_{DS} \times C_{NF}}$	cm^2/Vs
Transductance $\boldsymbol{g_m}$	$\frac{dI_{DS}}{dV_{GS}}$	Siemens
Capacité $\boldsymbol{C_{NF}}$	$C_{NF} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ox}L}{\cosh^{-1}\left(\frac{r_{NF}+t_{ox}}{r_{NF}}\right)}$	F

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

rapportées dans la littérature, telles que des recuits thermiques [24,25], des traitement plasma d'oxygène [26] ou un revêtement avec un polymère de type p [27]. Le recuit thermique en milieu oxydant s'est avéré être un excellent moyen pour améliorer fortement la qualité du matériau. Plusieurs études sur les recuits des NFs de ZnO synthétisés par voie hydrothermales ont été rapportées. Par exemple, dans l'étude réalisée par *Kalblein et al.* [19], des NFs de ZnO synthétisés ont été dispersés sur un substrat composé d'oxyde et de silicium dopé P (SiO_2 / p-Si). Une fois les contacts métalliques déposés, des caractérisations ont été effectuées. Ces caractérisations n'ont pas montré de modulation du courant de drain en fonction de la tension de grille V_{GS}, ce qui manifeste d'un fort dopage des NFs constituant le canal. Des recuits thermiques à l'air ambiant ont été effectués pour des températures allant de 200-600 °C pendant 15 min. Les NFs recuit à 200 et 400 °C présentent un comportement électrique comparable à un métal, et le courant de drain est indépendant des tensions électriques V_{GS}. Les NFs recuit à 600 °C présentent, quant à eux, une forte modulation du courant par rapport aux champs électriques. Ceci a conduit les auteurs à affirmer que cette température correspond à la température idéale pour réduire le dopage des NFs de ZnO. Dans une autre étude, *Opoku et al.* [24] ont étudié l'effet du recuit thermique sur les propriétés électriques des NFs. Les caractérisations de ces transistors à NF ont montré une modulation du courant de drain avec la tension de grille V_{GS} après un recuit sous air à 450 °C. Les différents résultats issus de la littérature sur les procédures de recuit des NFs intégrés dans des transistors sont représentés dans le Tableau 2-7. On peut voir que la densité de charges est rarement rapportée dans les cas des transistors, alors que pour certaines applications cette propriété est essentielle [28]. Dans le cadre de cette thèse, la densité des porteurs de charges libres présents dans les NFs de ZnO étant un paramètre déterminant pour les performances des futurs PENGs, nous avons choisi d'étudier les effets d'un recuit des NFs sous atmosphère oxydante, afin de chercher comment minimiser cette température et, d'en déduire quels substrats seront compatibles avec un tel procédé.

Caractérisation par photoluminescence

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

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

Croissance des NFs	Recuit (°C)	Caractérisations	V_{th} (V)	I_{ON} / I_{off}	Mobilité (cm² / Vs)	Densité de charges libres (cm^{-3})	Réf	Année
Reduction carbothermale	200-400	FET à 1NF	3,8 ± 3,3	10^5 - 10^7	13±5	$5,2±2,5×10^{17}$	[16]	2004
hydrothermale	600	FET	-2,5	10^7	40	Non reportée	[19]	2011
hydrothermale	400	FET	-50	10^5	1-5	Non reportée	[29]	2005
hydrothermale	450 -550	FET à 1NF	-5 à -2	10^5 - 10^7	5-11	$2×10^{17}$- $8×10^{16}$	[24]	2015
hydrothermale	550	FET	-48,5	10^6	18,27	Non reportée	[30]	2010

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

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

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

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

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

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

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

Afin d'évaluer l'effet de l'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés électriques des NFs de ZnO, des transistors à effet de champ (FET) à grille inférieure, utilisant un NF de ZnO comme canal, ont été fabriqués sur des substrats Si / SiO_2. Les NFs, synthétisés par voie hydrothermale, pour des concentrations d'hydroxyde d'ammonium correspondant à 0, 20, 40 mM, ont ainsi été intégrés dans 3 séries de 5 transistors chacune. Les NFs sont tous été recuits à 450 °C dans l'air pendant 30 min, afin d'obtenir une modulation du courant de drain I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} appliquée, permettant ainsi l'extraction des paramètres électriques. Sans ce recuit, les caractéristiques I-V de tous les transistors ne montraient aucune modulation du courant en fonction de la tension de grille, attestant de niveaux de dopages N trop élevés, empêchant l'extraction de ces valeurs de dopage puisque les caractéristiques ne présentaient pas de seuil.

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

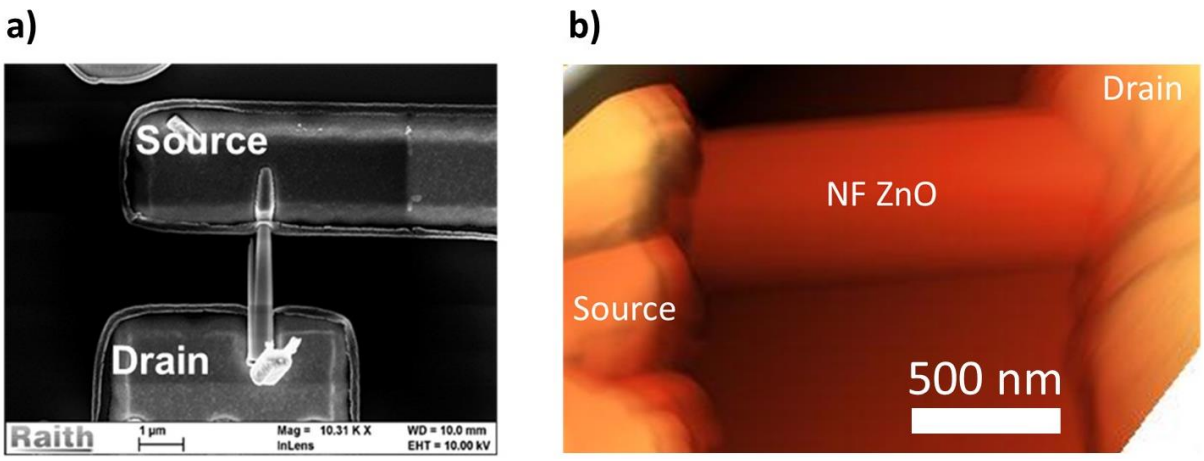


Figure 2-23: Transistors obtenus: a) Image MEB, b) Image AFM.

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

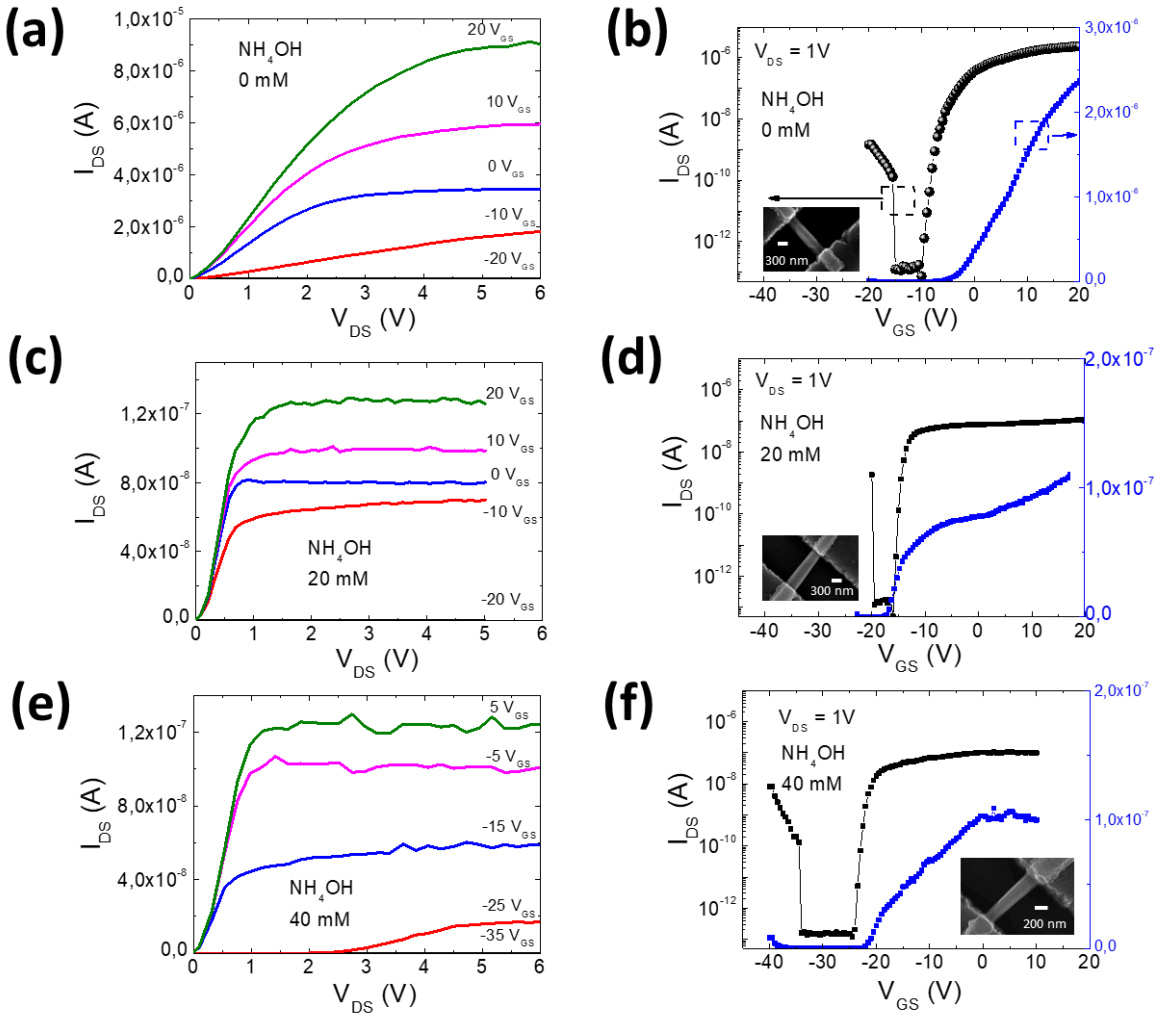


Figure 2-24: Caractéristiques de sortie et de transfert des transistors en fonction de la concentration d'hydroxyde d'ammonium utilisée pour la synthèse des NFs de ZnO (0, 20, 40 mM).

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

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

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

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

NH_4OH (mM)	**V_{TH} (V)**	**I_{ON} / I_{Off}**	**Mobilité à effet de champ μ_{FE} (cm^2 / Vs)**	**Densité de charges libres n_e (/ cm^3)**
0	-5,4±4,7	$10^6 – 10^7$	3,8 ± 3,3	$4,3 \pm 3,9 \times 10^{16}$
20	-20,7±18	$10^5 – 10^6$	2 ± 2	$8,3 \pm 4 \times 10^{16}$
40	-13±18	$10^5 – 10^7$	0,35 ± 0,3	$2 \pm 1 \times 10^{17}$

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

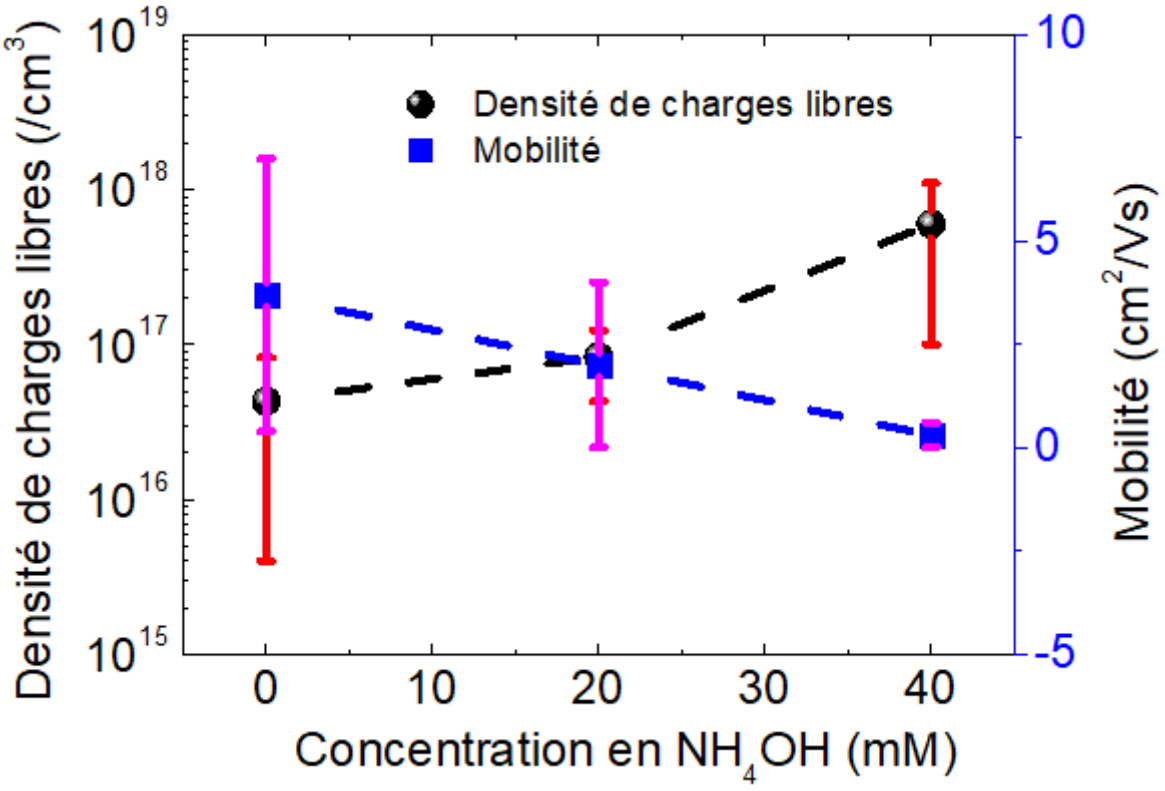


Figure 2-25: Mobilité et densité de charges libres des FETs à NFs ZnO en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium utilisée lors de la synthèse des NFs.

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

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

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

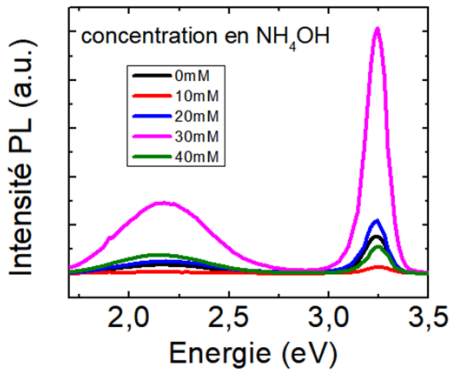
Afin d'étudier l'effet de la concentration d'hydroxyde d'ammonium sur les propriétés optiques des NFs de ZnO, les mesures de PL ont été réalisées sur des échantillons de NFs de ZnO synthétisés avec les mêmes concentrations d'hydroxyde d'ammonium utilisées dans l'étude électrique. Les spectres PL sont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

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

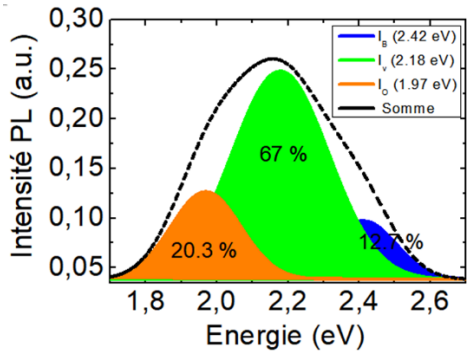
- un pic d'émission de forte intensité et étroit, centré autour de 3,24 eV, résultant des émissions liées aux excitons près du bord de la bande interdite, y compris la recombinaison des excitons libres et de ses répliques optiques des phonons longitudinaux (LO) [50], des transitions entre accepteurs et neutres [51] et des recombinaisons de paires donneurs-accepteurs [52] dépendant du paramètre de maille local et de la présence de défauts [53–55].

- un large pic d'émission s'étendant du vert vers l'orange. La présence de ce pic dans le visible peut s'expliquer par l'existence de multiples défauts qui dominent à la surface des nanostructures de ZnO [45,56]. Cependant, malgré un certain nombre de références sur la présence d'émission visible dans le spectre PL du ZnO, il n'y a pas de consensus clair dans la littérature sur la position de ce pic dans la région visible ou même sur son origine.

a)



b)



c)

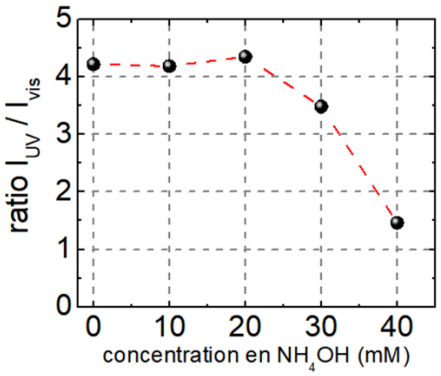


Figure 2-26: Spectre PL en fonction de la concentration en hydroxyde d'ammonium, b) Décomposition par une somme de trois gaussiennes des spectres de luminescence, c) Rapport d'aspect entre l'émission dans le visible et dans l'UV.

Il faut également noter qu'en raison, de variation de la densité des NFs (10^6/ cm² lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium est 10mM et 10^9/ cm² pour une concentration en hydroxyde d'ammonium de 40 mM) et de la variation du rapport d'aspect des NFs d'un échantillon à l'autre (7,5 pour une concentration de 10mM en hydroxyde d'ammonium et 12,5 pour 40 mM), il est difficile de sonder la même quantité de matériau pour des échantillons

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

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

NH_4OH (mM)	**Rapport d'aspect**	**I_{UV}**	**I_G**	**I_{UV} / I_G**	**Densité des charges libres (/ cm^3)** [57]
0	6,5	0,61	0,14	4,4	$4{,}3 \pm 3{,}9 \times 10^{16}$
10	7,5	0,33	0,07	4,6	N/A
20	7,3	0,43	0,1	4,3	$8{,}3 \pm 4 \times 10^{16}$
30	14	0,75	0,22	3,4	N/A
40	12,5	0,38	0,27	1,4	$2 \pm 1 \times 10^{17}$

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

La première hypothèse est suggérée par l'étude effectuée par *Djurisic et al.* [56], selon laquelle le rapport d'aspect peut grandement affecter l'intensité de l'émission dans le visible. Ces résultats ont été prouvés en effectuant une analyse PL approfondie sur des nanostructures de ZnO et ont mené à la conclusion que la luminescence verte dans les spectres PL de ZnO provient probablement de certains défauts non paramagnétiques ou complexes, et que ces défauts sont majoritairement à la surface des nanostructures. Dans le Tableau 2-9, une forte augmentation du rapport d'aspect (L / d) est observée pour des concentrations en NH_4OH au-dessus de 20 mM. L et d sont la longueur et le diamètre du NF, respectivement. Un grand rapport d'aspect

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

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

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

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

Dans la section précédente du chapitre, nous avons montré que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance peut introduire des défauts ponctuels supplémentaires dans les NFs de ZnO, ce qui peut augmenter la densité de charges libres. Dans cette partie, nous allons étudier les conditions du recuit thermique (durée et température du recuit, gaz utilisé) des NFs de ZnO permettant d'obtenir des propriétés semi-conductrices. Pour ces expériences, les NFs de ZnO sont synthétisés dans une solution utilisant un mélange équimolaire de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ et de HMTA $(CH_2)_6N_4$, et ne contenant pas d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH, afin de ne pas introduire de défauts supplémentaires dans les NFs ZnO obtenus, et donc de limiter la densité de charges libres. La durée de la synthèse hydrothermale a été fixée à 15 h, permettant ainsi d'obtenir des NFs assez longs pour faciliter

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

2.3.1 Optimisation de la température de recuit

Pour optimiser la température ainsi que l'environnement de recuit, nous avons fixé le temps de recuit à 15 heures, et avons choisi de tester 3 environnements gazeux : air, oxygène et azote. Les caractéristiques morphologiques des NFs synthétisés sont réalisées par microscopie électronique (MEB). La Figure 2-27a, correspond à une image de la coupe transversale des NFs. On peut voir sur cette image que les NFs de ZnO sont parfaitement alignés et perpendiculaires au substrat de croissance. La caractérisation par photoluminescence (PL) a été réalisée à température ambiante. Les spectres de PL mesurés sur les échantillons non recuits sont représentés sur la Figure 2-27b. Le spectre PL des NFs de ZnO comporte comme classiquement deux bandes d'émission, une émission dans l'ultraviolet et une large émission dans le visible. Le pic d'émission ultraviolet (UV) fort et étroit, centré à 3,24 eV, peut être affecté à la transition bande-bande. Cependant, il a été mentionné dans la littérature que le pic d'émission UV observé, centré à 3,24 eV, peut être dû à la présence d'états électroniques proches des minima de la bande de conduction [45]. La présence de ces états se traduit par un décalage du pic de PL correspondant à la transition entre les bandes (Conduction et Valence) vers les basses énergies. D'après les données de caractérisation de PL, Figure 2-27b, il est suggéré que des états électroniques proches de la valeur de $3k_BT$ (~ 110 meV) sont situés au-dessous des minima de la bande de conduction. Cela montre que le semi-conducteur est dégénéré. En effet un semi-conducteur est défini comme étant dégénéré lorsque le niveau d'énergie des états électroniques est égal ou inférieur à 3 k_BT par rapport aux minima de la bande de conduction.

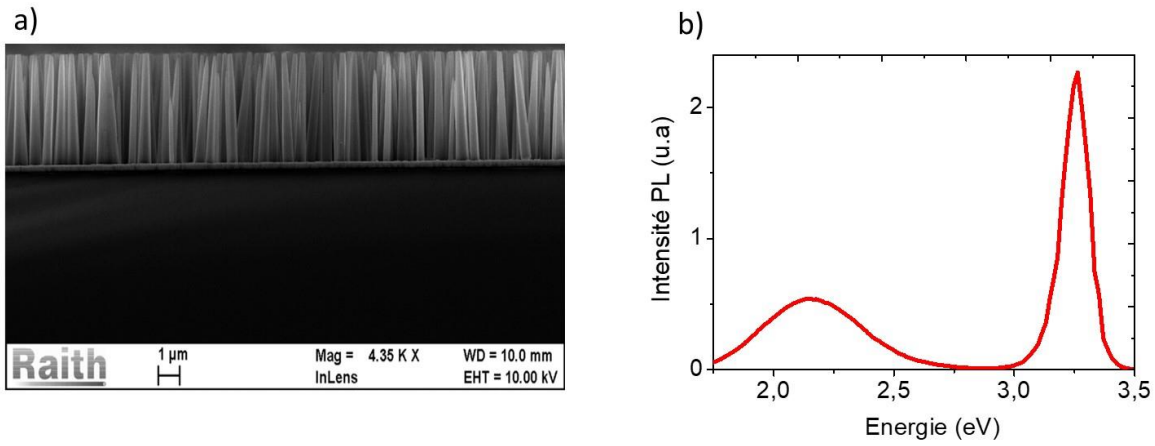


Figure 2-27: a) Image MEB vue en section des NFs de ZnO. b) Spectre PL mesuré à température ambiante sur les mêmes NFs, avec une excitation de longueur d'onde 325 nm.

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

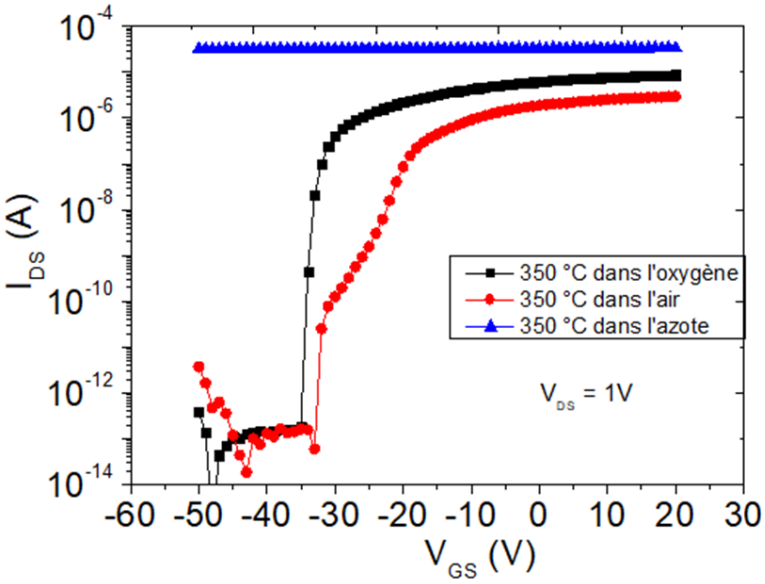


Figure 2-28: Caractéristiques de transfert des FETs à NF recuits pendant 15 h dans différentes atmosphères.

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

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

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

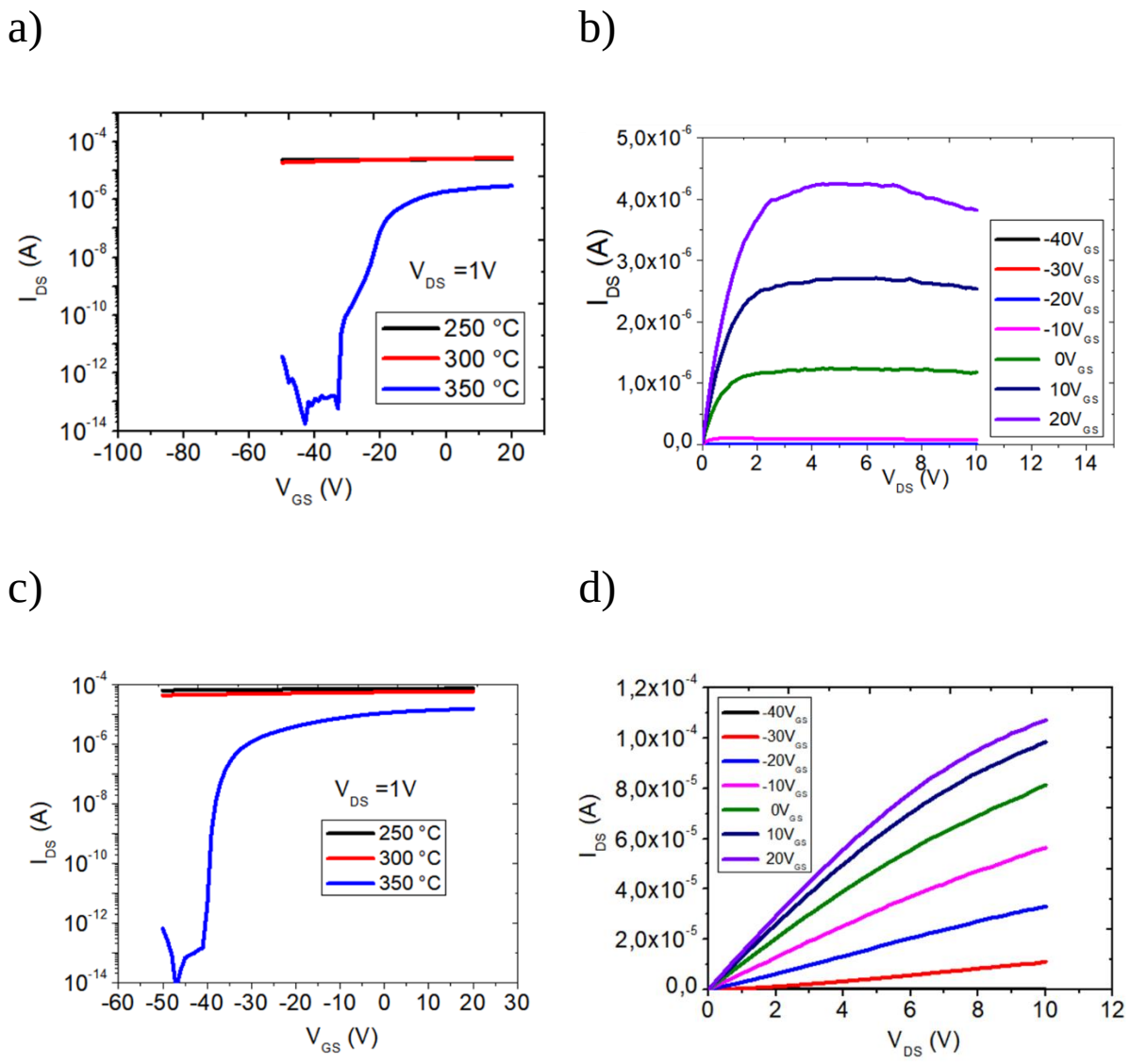


Figure 2-29: Caractéristiques de transfert pour différentes températures de recuit (250, 300, 350 °C), a) recuit sous air, c) recuit sous oxygène. Caractéristiques de sortie pour un recuit à 350 °C afin de confirmer la présence d'un contact MS ohmique, b) recuit sous air, d) recuit sous oxygène.

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

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

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

Environnement	**Nb de transistors**	**Densité des charges libres (/ cm^3)**	**Mobilité (cm^2/ Vs)**
Air	4	1,2±1 x10^{17}	25±22
Oxygène	7	3,6±2,3 x10^{17}	25,3±12,4
Azote	7	NA	NA

2.3.2 Optimisation du temps de recuit

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

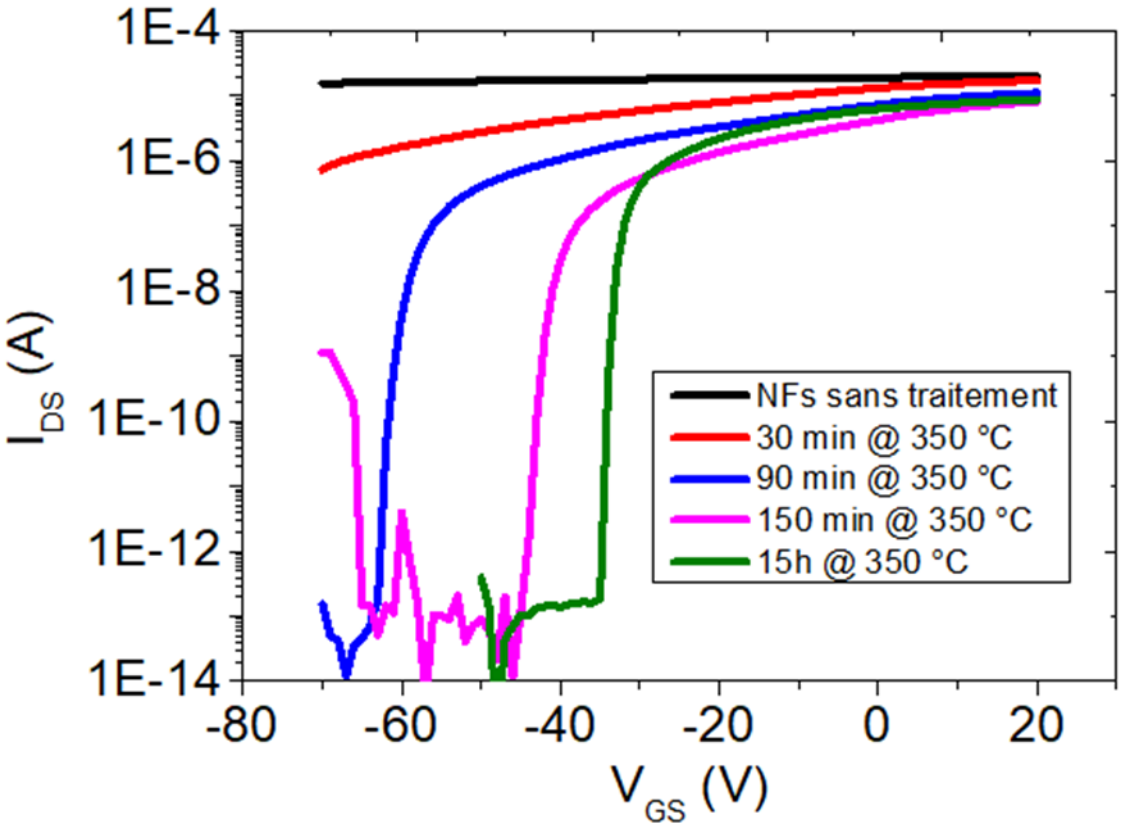


Figure 2-30: Caractéristiques de transfert des FETs respectivement non recuit et après différents temps de recuit à 350 °C dans l'oxygène (30, 90, 150 min et 15 h)

2.4 Conclusions

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

Références bibliographiques:

[1] Jae Shi Choi and Chul Hyun Yo 1976 Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide *J. Phys. Chem. Solids* **37** 1149–51

[2] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S and Morkoç H 2005 A comprehensive review of ZnO materials and devices *J. Appl. Phys.* **98** 11

[3] Janotti A and Walle C G Van De 2009 Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Reports Prog. Phys.* **72** 126501

[4] Hofmann D M, Hofstaetter A, Leiter F, Zhou H, Henecker F, Meyer B K, Orlinskii S B, Schmidt J and Baranov P G 2002 Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide *Phys. Rev. Lett.* **88** 45504

[5] Erhart P, Klein A and Albe K 2005 First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Phys. Rev. B* **72** 85213

[6] Janotti A and Van De Walle C G 2007 Native point defects in ZnO *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76** 165202

[7] Hadis Morkoç and Ümit Özgur 2008 *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

[8] Schvartzman M, Tsivion D, Mahalu D, Raslin O and Joselevich E 2013 Self-integration of nanowires into circuits via guided growth *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 15195–200

[9] Subannajui K, Kim D S and Zacharias M 2008 Electrical analysis of individual ZnO nanowires *J. Appl. Phys.* **104** 14308

[10] Song S, Hong W-K, Kwon S-S and Lee T 2008 Passivation effects on ZnO nanowire field effect transistors under oxygen, ambient, and vacuum environments *Appl. Phys. Lett.* **92** 263109

[11] Kushwaha A and Aslam M 2012 Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films *J. Appl. Phys.* **112** 54316

[12] Sohn J I, Cha S N, Song B G, Lee S, Kim S M, Ku J, Kim H J, Park Y J, Choi B L, Wang Z L, Kim J M and Kim K 2013 Engineering of efficiency limiting free carriers and an interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation *Energy Environ. Sci.* **6** 97–104

[13] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31

[14] Heo Y W, Norton D P and Pearton S J 2005 Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy *J. Appl. Phys.* **98** 73502

[15] Wang L, Guillemin S, Chauveau J-M, Sallet V, Jomard F, Brenier R, Consonni V and Brémond G 2016 Characterization of carrier concentration in ZnO nanowires by scanning capacitance microscopy *Phys. Status Solidi* **13** 576–80

[16] Goldberger J, Sirbuly D J, Law M and Yang P 2005 ZnO nanowire transistors *J. Phys. Chem. B* **109** 9–14

[17] Baxter J B and Schmuttenmaer C A 2006 Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy *J. Phys. Chem. B* **110** 25229–39

[18] Mora-Seró I, Fabregat-Santiago F, Denier B, Bisquert J, Tena-Zaera R, Elias J and Lévy-Clément C 2006 Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques *Appl. Phys. Lett.* **89** 203117

[19] Kälblein D, Weitz R T, Böttcher H J, Ante F, Zschieschang U, Kern K and Klauk H

2011 Top-gate ZnO nanowire transistors and integrated circuits with ultrathin self-assembled monolayer gate dielectric *Nano Lett.* **11** 5309–15

[20] Fan Z and Lu J G 2005 Chemical sensing with ZnO nanowire FETs *Nanosensing Mater. Devices II. Int. Soc. Opt. Photonics* **6008**60080H

[21] Ng H T, Han J, Yamada T, Nguyen P, Chen Y P and Meyyappan M 2004 Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor *Nano Lett.* **4** 1247–52

[22] Dahiya A S 2016 *Nanostructures en ZnO pour l'électronique et la récupération d'énergie* (Université François – Rabelais de Tours)

[23] Wunnicke O 2006 Gate capacitance of back-gated nanowire field-effect transistors *Appl. Phys. Lett.* **89** 83102

[24] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Daumont C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of high performance field-effect transistors and practical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704

[25] Opoku C, Dahiya A S and Oshman C 2015 Fabrication of high performance field-effect transistors andpractical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704

[26] Janotti A and Van de Walle C G 2009 Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Reports Prog. Phys.* **72** 126501

[27] Lee K Y, Kumar B, Seo J S, Kim K H, Sohn J I, Cha S N, Choi D, Wang Z L and Kim S W 2012 P-type polymer-hybridized high-performance piezoelectric nanogenerators *Nano Lett.* **12** 1959–64

[28] Hinchet R 2016 *Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs. Application aux capteurs et recuperateurs d'énergie mecaniques* (Université de Grenoble)

[29] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R and Yang P 2005 Nanowire dye-sensitized solar cells *Nat. Mater.* **4** 455

[30] Wang Y, Sun X wei, Zhao J, Goh G kia liang, Chen L, Liew L, Qiu J and HWANG Y-H 2010 Comparison of the Hydrothermal and Vpt Grown ZnO Nanowire Field Effect Transistors *Int. J. Nanosci.* **9** 317–20

[31] Barbagiovanni E G, Strano V, Franzò G, Reitano R, Dahiya A S, Poulin-Vittrant G and Mirabella D A and S 2016 Universal model for defect-related visible luminescence in ZnO nanorods *RSC Adv.* **6** 73170–5

[32] Chen Y Q, Jiang J, He Z Y, Su Y, Cai D and Chen L 2005 Growth mechanism and characterization of ZnO microbelts and self-assembled microcombs *Mater. Lett.* **59** 3280–3

[33] Meng X Q, Shen D Z, Zhang J Y, Zhao D X, Lu Y M, Dong L, Zhang Z Z, Liu Y C and

Fan X W 2005 The structural and optical properties of ZnO nanorod arrays *Solid State Commun.* **135** 179–82

[34] Zhao Q X, Klason P, Willander M, Zhong H M, Lu W and Yang J H 2005 Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO *Appl. Phys. Lett.* **87** 211912

[35] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A and Gnade B E 1996 Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders *J. Appl. Phys.* **79** 7983–90

[36] Brillson L J, Mosbacker H L, Hetzer M J, Strzhemechny Y, Jessen G H, Look D C, Cantwell G, Zhang J and Song J J 2007 Dominant effect of near-interface native point defects on ZnO Schottky barriers *Appl. Phys. Lett.* **90** 102116

[37] Dong Y, Fang Z Q, Look D C, Doutt D R, Cantwell G, Zhang J, Song J J and Brillson L J 2010 Defects at oxygen plasma cleaned ZnO polar surfaces *J. Appl. Phys.* **108** 103718

[38] Dong Y, Tuomisto F, Svensson B G, Kuznetsov A Y and Brillson L J 2010 Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO *Phys. Rev. B* **81** 81201

[39] Kwok W M, Djurišić A B, Leung Y H, Li D, Tam K H, Phillips D L and Chan W K 2006 Influence of annealing on stimulated emission in ZnO nanorods *Appl. Phys. Lett.* **89** 183112

[40] Djurišić A B, Leung Y H, Tam K H, Hsu Y F, Ding L, Ge W K, Zhong Y C, Wong K S, Chan W K, Tam H L, Cheah K W, Kwok W M and Phillips D L 2007 Defect emissions in ZnO nanostructures *Nanotechnology* **18** 95702

[41] Xie R, Sekiguchi T, Ishigaki T, Ohashi N, Li D, Yang D, Liu B and Bando Y 2006 Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam *Appl. Phys. Lett.* **88** 134103

[42] Panigrahy B, Aslam M, Misra D S, Ghosh M and Bahadur D 2010 Defect-related emissions and magnetization properties of ZnO Nanorods *Adv. Funct. Mater.* **20** 1161–5

[43] Li D, Leung Y H, Djurišić A B, Liu Z T, Xie M H, Shi S L, Xu S J and Chan W K 2004 Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods *Appl. Phys. Lett.* **85** 1601–3

[44] Kwok W M, Djurišić A B, Leung Y H, Chan W K and Phillips D L 2005 Time-resolved photoluminescence study of the stimulated emission in ZnO nanoneedles *Appl. Phys. Lett.* **87** 93108

[45] Barbagiovanni E G, Reitano R, Franzò G, Strano V, Terrasi A and Mirabella S 2016 Radiative mechanism and surface modification of four visible deep level defect states in ZnO nanorods *Nanoscale* **8** 995–1006

[46] Barbagiovanni E G, Strano V, Franzò G, Crupi I and Mirabella S 2015 Photoluminescence transient study of surface defects in ZnO nanorods grown by

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

[47] Chen L-Y, Yin Y-T, Chen C-H and Chiou J-W 2011 Influence of Polyethyleneimine and Ammonium on the Growth of ZnO Nanowires by Hydrothermal Method *J. Phys. Chem. C* **115** 20913–9

[48] Dahiya A S, Opoku C, Poulin-Vittrant G, Camara N, Daumont C, Barbagiovanni E G, Franzò G, Mirabella S and Alquier D 2017 Flexible Organic/Inorganic Hybrid Field-Effect Transistors with High Performance and Operational Stability *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 573–84

[49] Allen M W and Durbin S M 2008 Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO *Appl. Phys. Lett.* **92** 122110

[50] Wang L and Giles N C 2003 Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy *J. Appl. Phys.* **94** 973–8

[51] Zhang B P, Binh N T, Segawa Y, Kashiwaba Y and Haga K 2004 Photoluminescence study of ZnO nanorods epitaxially grown on sapphire (11$\bar{2}$0) substrates *Appl. Phys. Lett.* **84** 586–8

[52] Peng W Q, Qu S C, Cong G W and Wang Z G 2006 Synthesis and temperature-dependent near-band-edge emission of chain-like Mg-doped ZnO nanoparticles *Appl. Phys. Lett.* **88** 101902

[53] Hsu H C, Tseng Y K, Cheng H M, Kuo J H and Hsieh W F 2004 Selective growth of ZnO nanorods on pre-coated ZnO buffer layer *J. Cryst. Growth* **261** 520–5

[54] Park W I, Jun Y H, Jung S W and Yi G C 2003 Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods *Appl. Phys. Lett.* **82** 964–6

[55] Kim S, Park H, Nam G, Yoon H, Kim J S, Kim J S, Son J S, Lee S H and Leem J Y 2013 Temperature-dependent photoluminescence of boron-doped ZnO nanorods *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** 3335–9

[56] Djurišić A B, Choy W C H, Roy V A L, Leung Y H, Kwong C Y, Cheah K W, Rao T K G, Chan W K, Lui H F and Surya C 2004 Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structures *Adv. Funct. Mater.* **14** 856–64

[57] Boubenia S, Dahiya A S, Morini F, Nadaud K and Alquier D 2017 A facile hydrothermal approach for the density tunable growth of ZnO nanowires and their electrical characterizations *Sci. Rep.* **7** 15187

[58] Cheng B, Shi W, Russell-tanner J M, Zhang L, Samulski E T, Carolina N, Hill C and Carolina N 2006 Synthesis of Variable-Aspect-Ratio , Single-Crystalline ZnO Nanostructures *Inorg. Chem.* **45** 1208–14

[59] Chen L Y, Yin Y T, Chen C H and Chiou J W 2011 Influence of polyethyleneimine and ammonium on the growth of ZnO nanowires by hydrothermal method *J. Phys. Chem. C*

115 20913–9

[60] Fan Z, Wang D, Chang P C, Tseng W Y and Lu J G 2004 ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property *Appl. Phys. Lett.* **85** 5923–5

[61] Maeng J, Jo G, Kwon S S, Song S, Seo J, Kang S J, Kim D Y and Lee T 2008 Effect of gate bias sweep rate on the electronic properties of ZnO nanowire field-effect transistors under different environments *Appl. Phys. Lett.* **92** 233120

[62] Sohn J I, Hong W-K, Lee M J, Lee T, Sirringhaus H, Kang D J and Welland M E 2009 The influence of surface chemical dynamics on electrical and optical properties of ZnO nanowire field effect transistors *Nanotechnology* **20** 505202

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

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

surfacique des NFs de ZnO jouerait un rôle important dans la détermination des performances des PENGs. Enfin, des études théoriques ont montré l'importance de l'alignement des NFs [12].

Le but de ce chapitre est de montrer l'intérêt du contrôle de la densité surfacique des NFs, afin de maximiser les performances des VINGs. Pour cela, différents dispositifs sont fabriqués sur des substrats rigides en silicium et intégrant des NFs de ZnO de différentes densités surfaciques, obtenues en faisant varier la concentration en hydroxyde d'ammonium comme cela a été développé dans le chapitre 1. Or, si ce contrôle est fait via l'hydroxyde d'ammonium, cela introduit des défauts, comme montré dans le chapitre 2, qui ont tendance à diminuer les performances des VINGs [10,13]. Des premiers résultats ont mis en avant les meilleures performances des VINGs intégrant des NFs de densité intermédiaire (5×10^7 / cm^2).

Ces VINGs ont été fabriqués sur substrats rigide à de températures inférieures à 100 °C. Ces températures sont tout à fait compatibles avec des croissances de NFs de ZnO sur substrats flexibles à base de polymères étirables. Ainsi, la diminution de la température de croissance à des températures inférieures à 100°C, comme cela a été montrée dans le premier chapitre de cette thèse, permet la croissance des NFs de ZnO et la fabrication de VING sur divers substrats plastiques et flexibles. En guise d'illustration, les Stretchable NanoGenerators (SNGs) mis au point et fabriqués au GREMAN sur des substrats flexibles en polydimethlysiloxane (PDMS) sont présentés en fin de chapitre. Leurs performances accrues par rapport aux VINGs sur substrats rigides ouvrent des perspectives d'applications dans le domaine de l'électronique autonome flexible.

3.1 Etat de l'art des nanogénérateurs à base de nanostructures

3.1.1 Les systèmes autonomes

La miniaturisation des composants électroniques et les progrès réalisés dans l'électronique basse consommation ont permis le développement des systèmes autonomes communicants [14–17]. Ces systèmes sont constitués d'un ensemble de composants capables de détecter, traiter ou communiquer une information (Figure 3-31). L'un des principaux problèmes à résoudre pour réaliser de tels systèmes est de trouver une source d'alimentation en énergie électrique. En effet, leurs alimentation électrique est assurée par des batteries, qui possèdent plusieurs inconvénients tels que, une durée de vie limitée, et qui sont volumineux. Ces limitations des batteries ont mené à la recherche de nouvelles solutions pour assurer l'alimentation des microsystèmes. Une des

solutions possibles est d'utiliser une source d'énergie nomade présente dans notre environnement, ce qui est pertinent, au regard de la réduction de consommation électrique des microsystèmes autonomes, actuellement dans la gamme du milliwatt, voire du microwatt. De ce fait, l'utilisation d'un système de récupération d'énergie ambiante, issue de notre environnement, pour la convertir en énergie électrique, semble être un bon choix pour répondre aux besoins énergétiques des systèmes autonomes [3].

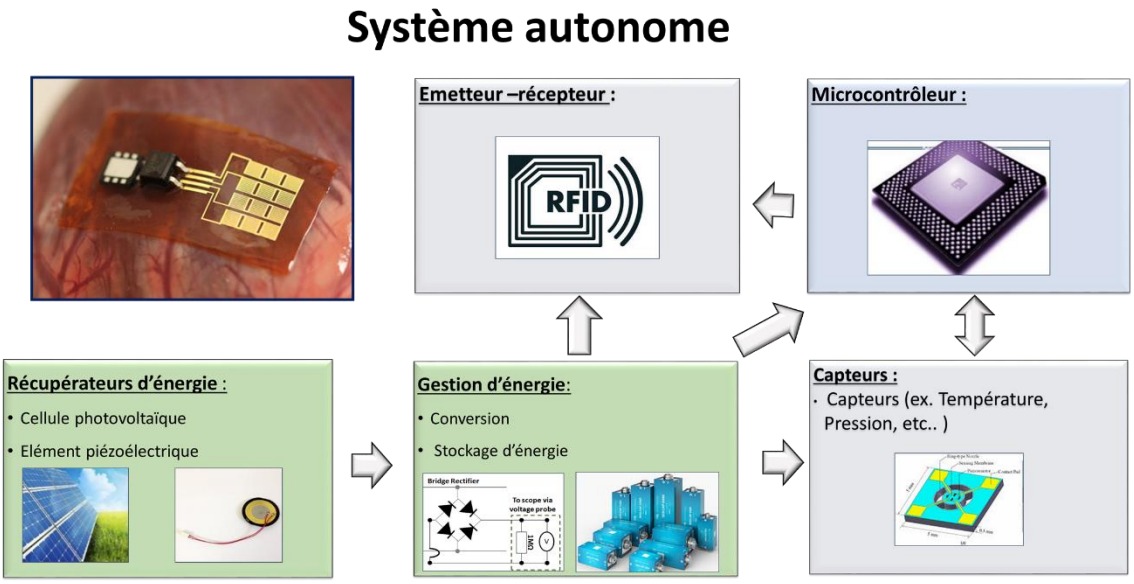


Figure 3-31: Schéma d'un système autonome et des différents sous-systèmes qui le constituent.

Plusieurs techniques de récupération d'énergie sont possibles, et dépendent de la source d'énergie ambiante. Le Tableau 3-11 présente différents types de récupération d'énergie avec les avantages et les inconvénients de chacun. L'inconvénient des récupérateurs d'énergie thermique [18], qui génèrent une tension électrique grâce à un gradient de température, est la difficulté à disposer de gradients de température élevés dans les microsystèmes. Les récupérateurs d'énergie solaire [19] nécessitent évidemment une source lumineuse, qu'elle soit naturelle ou artificielle. La récupération d'énergie mécanique apparaît comme une solution prometteuse, dès qu'une source de vibration ou de déplacement est présente, car ces sources sont nombreuses dans l'environnement [20,21].

Tableau 3-11: Comparaison de différents types de récupération d'énergie.

Source	Conversion	Avantages	Inconvénient
Thermique	Thermoélectrique	Dispositif solide sans partie mobile	Un fort gradient de température est nécessaire. Performances faibles des matériaux thermoélectriques
Solaire	Photovoltaïque	Puissance disponible très intéressante	Sensibilité aux conditions d'éclairement : Difficiles à utiliser pour alimenter des dispositifs dans des endroits sombres
Mécanique	Electromécanique	Présent dans beaucoup d'environnement	Signal de sortie non continu

La récupération d'énergie mécanique peut se faire en utilisant trois principes de conversion : piézoélectrique [22], électrostatique [23] ou électromagnétique [24,25]. Les avantages et les inconvénients des différents principes sont résumés dans le Tableau 3-12. Les récupérateurs électromagnétiques sont difficilement miniaturisables et donc peu adaptés à l'alimentation des microsystèmes autonomes. Les récupérateurs piézoélectriques présentent l'avantage d'avoir des densités de puissance élevées qui restent constantes avec la miniaturisation. Généralement les récupérateurs piézoélectriques utilisent des céramiques piézoélectriques comme le titano-zirconate de plomb (PZT) [26], ou des couches minces comme le nitrure d'aluminium (AlN) [27]. Le PZT est un matériau contenant du plomb et est donc très nocif et non biocompatible, qu'il faudra remplacer en vertu des recommandations européennes (directives ROHS). Dans le cas des couches minces d'AlN, les synthèses utilisées sont souvent coûteuses et nécessitent des méthodes de fabrications à des températures de croissance et des traitements thermiques élevés [28].

Tableau 3-12: Atouts et limitations des différents principes de conversion électromécanique.

	Densité de puissance normalisée	**Avantages**	**Limitations**
Electrostatique	10 µW / (m / s²)²	Tension élevée	Polarisation initiale (solution : électret) Courant faible
Electromagnétique	10 mW / (m / s²)²	Basse fréquence	Diminution de puissance avec la miniaturisation
Piézoélectrique	100 µW / (m / s²)²	Puissance constante avec la miniaturisation	Courant faible

Avec l'émergence des nanotechnologies, une amélioration de certaines propriétés du matériau à l'échelle nanométrique, notamment les propriétés électromécaniques, a été observée [29,30]. De ce fait, il a été démontré expérimentalement et par simulation numérique que l'utilisation de nanostructures, telles que les NFs, permet d'augmenter les performances des récupérateurs d'énergie, du fait du rapport élevé de la surface par rapport au volume et de leur sensibilité aux faibles forces liée au rapport élevé de la surface par rapport au volume. Dans ce contexte, un nouveau domaine de recherche sur les récupérateurs d'énergie mécanique, également connus sous le nom de NanoGénérateurs PiézoElectriques (PENGs), a été proposé pour le développement de l'électronique autonome [31–34].

3.1.2 Les PENGs à base de nanostructures piézoélectriques

Le concept de PENGs a été introduit pour la première fois en 2006 par l'équipe de *Wang et al*. de l'Institut Georgia Tech [35]. Ces derniers ont démontré la possibilité de générer un potentiel électrique à partir des NFs de ZnO. Pour ce faire, ils ont appliqué une force à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique (AFM) sur des NFs disposés perpendiculairement au substrat de croissance. Le premier PENG prototype est proposé et fabriqué en 2007 (Figure 3-32) par la même équipe. Ce PENG est constitué de NFs de ZnO synthétisés verticalement par une croissance en phase vapeur-liquide-solide (VLS) sur un substrat de nitrure de gallium (GaN) recouvert d'une couche mince de ZnO (Figure 3-32c). Afin de solliciter les NFs, l'électrode supérieure est fabriquée avec un profil en dent de scie pour pouvoir se rapprocher de l'expérience réalisée avec les pointes AFM (Figure 3-32b). La tension et le courant générés par

ce PENG étaient alors de l'ordre de 0,7 mV et de quelques nA [36]. Ces faibles valeurs de tension générée sont dues à un mauvais contact entre les NFs et l'électrode [3].

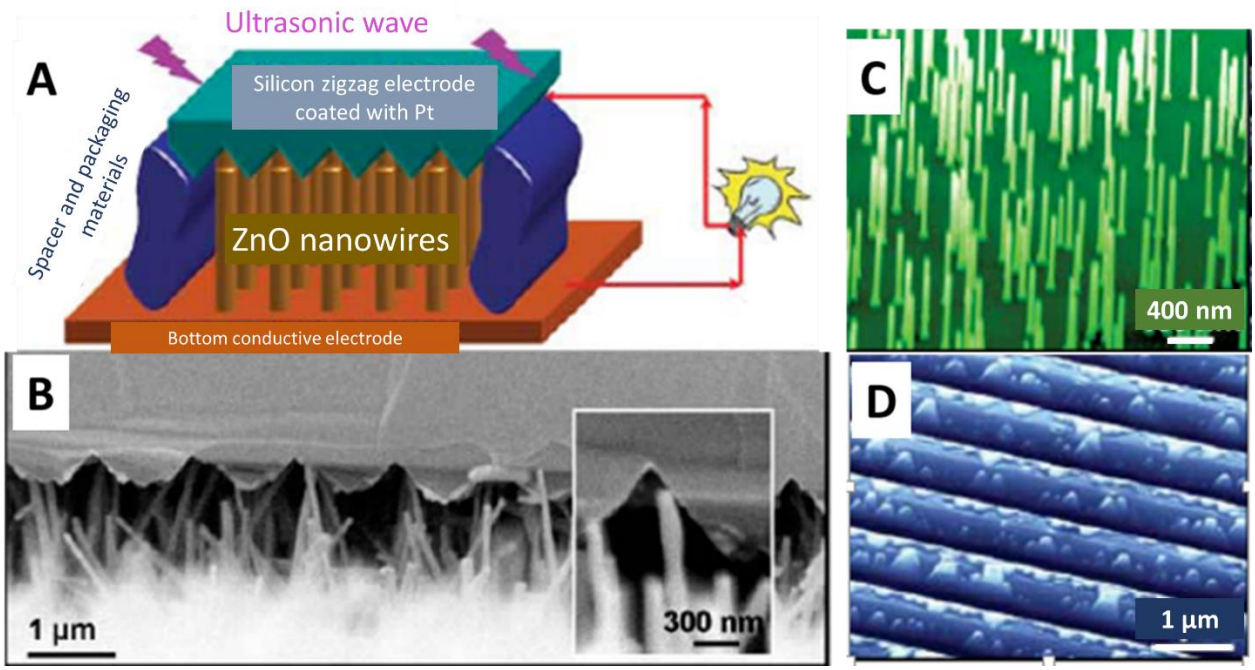


Figure 3-32: PENG prototype fabriqué par l'équipe de Georgia Tech. a) Schéma du dispositif, b) Image MEB du dispositif, c) Image MEB des NFs synthétisés sur des substrats de GaN. d) Image MEB de l'électrode supérieure en contact avec les NFs de ZnO. [36]

Différents prototypes de PENGs ont été ensuite proposés, dans l'optique d'améliorer les performances obtenues par les premiers dispositifs PENGs. Ces prototypes PENGs peuvent être classés en différentes catégories suivant la disposition des NFs sur le substrat. Ainsi, lorsque les NFs sont disposés latéralement au substrat, on les nomme LINGs. On les nomme VING, si les NFs sont disposés verticalement au substrat. Enfin, des composites contenants des nanoparticules ou des NFs piézoélectriques ordonnés [4,6] ou non [37–39].

Les PENGs à base de NFs synthétisés latéralement au substrat de croissance

Les LINGs ont été introduits par *Yang et al.* [40]. Des NFs ont d'abord été disposés latéralement sur un substrat flexible, les contacts métalliques ont par la suite été réalisés sur les deux extrémités du NF. Les tensions et courants récupérés, à partir de ces LINGs, sont de 20 mV et 400 pA, respectivement. Afin d'améliorer les performances de ces dispositifs, *Xu et al.* [1] ont proposé d'intégrer plusieurs NFs au sein d'un même LING. Cependant, plusieurs précautions doivent être prises, lorsque plusieurs NFs sont intégrés dans un LING. Un des contacts présents

aux extrémités des NFs est de type Schottky [40,41]. De plus, les NFs doivent avoir la même orientation cristallographique afin de ne pas neutraliser le potentiel généré lorsque les NFs sont reliés à une même électrode. Afin de remédier à cette problématique, *Xu et al*. synthétisent des NFs de ZnO à partir d'une couche de germination initialement disposée sur les substrats de Kapton. Le contact Schottky est ensuite réalisé en déposant une couche mince d'or sur l'extrémité libre du NF. Cette configuration (Figure 3-33a) a permis d'obtenir une tension de l'ordre de 1,2 V et un courant d'une valeur de 26 nA [1]. Afin de respecter l'alignement des orientations cristallines des NFs, *Zhu et al.* [2] ont mis en place un nouveau procédé qui consiste à transférer des NFs, initialement alignés verticalement sur un substrat de croissance, sur un substrat receveur. En maintenant les NFs vers le bas et en déplaçant le substrat receveur, ce simple balayage mécanique arrache les NFs du substrat de croissance et les dépose, avec un alignement satisfaisant, sur le substrat receveur (Figure 3-33). Le potentiel généré par ce LING est de l'ordre de 2 V et le courant généré est de l'ordre de 107 nA.

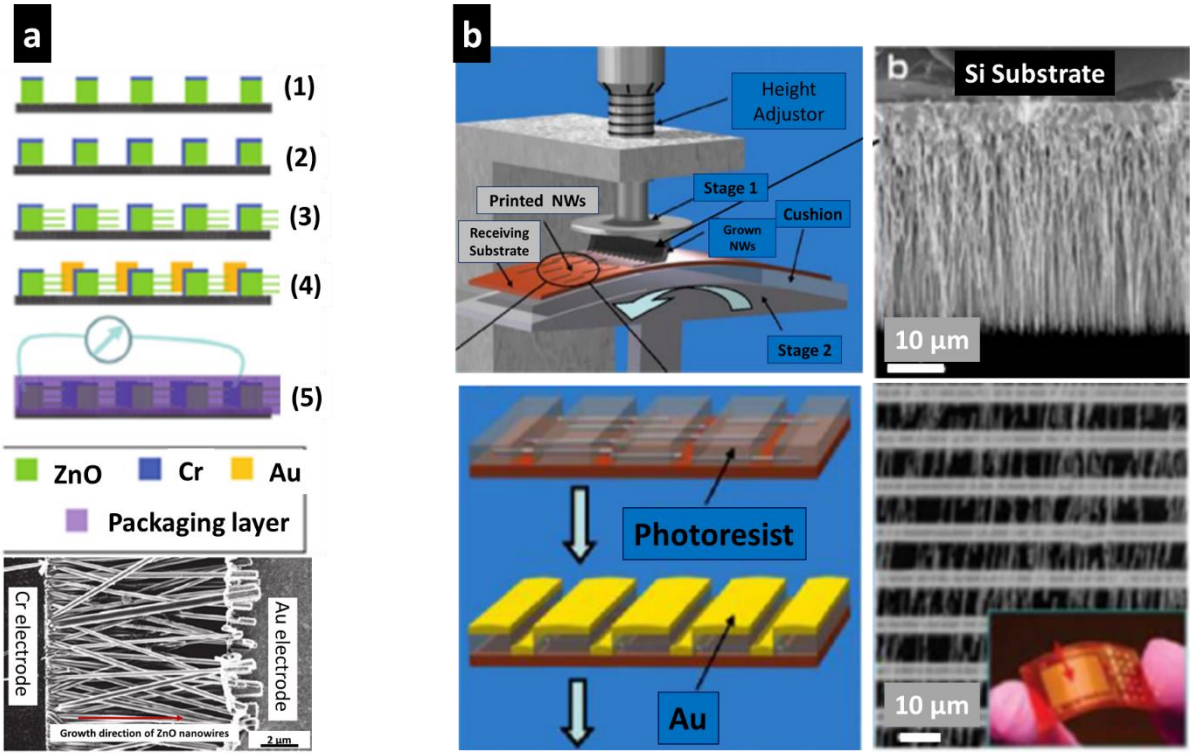


Figure 3-33: Dispositifs intégrant des NFs disposés horizontalement au substrat de croissance. a) Intégration de différents NFs sur le même substrat de croissance [1]. *b) Procédé de transfert des NFs sur un substrat récepteur.* [2]

El Kacimi et al. [42] ont par la suite réalisé un capteur capacitif à base de NFs de nitrure de gallium (GaN) disposés latéralement au substrat de croissance. Les NFs synthétisés par épitaxie en phase vapeur (MOVPE) sont assemblés par voie chimique et encapsulés dans du parylène (Figure 3-34). Les électrodes métalliques sont ensuite déposées par évaporation. La tension récupérée varie entre 0,2 V et 0,6 V pour une force de compression de 1 N / cm².

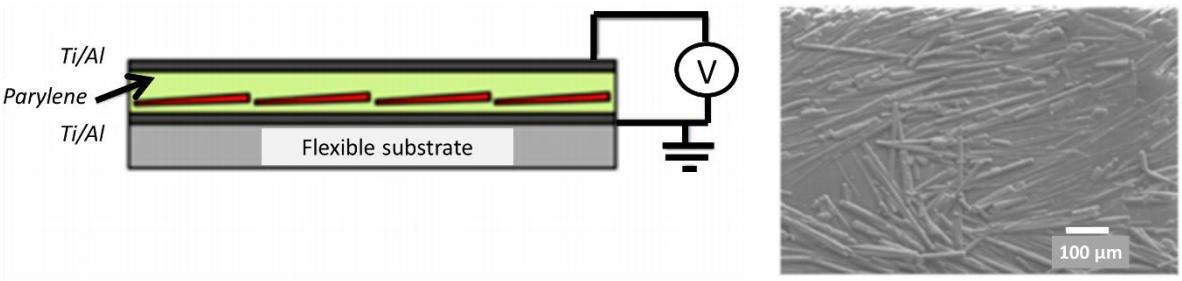


Figure 3-34: Schéma des dispositifs à base de NFs de GaN et Image MEB de l'ensemble NFs +Parylène. [42]

Les PENGs à NFs synthétisés sur des fibres textiles

Dans le but de pouvoir intégrer les PENGs dans les fibres textiles, une nouvelle configuration a été développée par *Quin et al.* [43] (Figure 3-35). Pour cela, les NFs de ZnO sont synthétisés sur deux fibres séparément. Une couche mince d'or est déposée sur les NFs de la fibre, en guise d'électrode supérieure. Le potentiel piézoélectrique est généré par la friction entre les deux fibres recouvertes de NFs de ZnO. Le potentiel obtenu à partir de ce PENG est de l'ordre du mV et le courant est d'environ 4 pA.

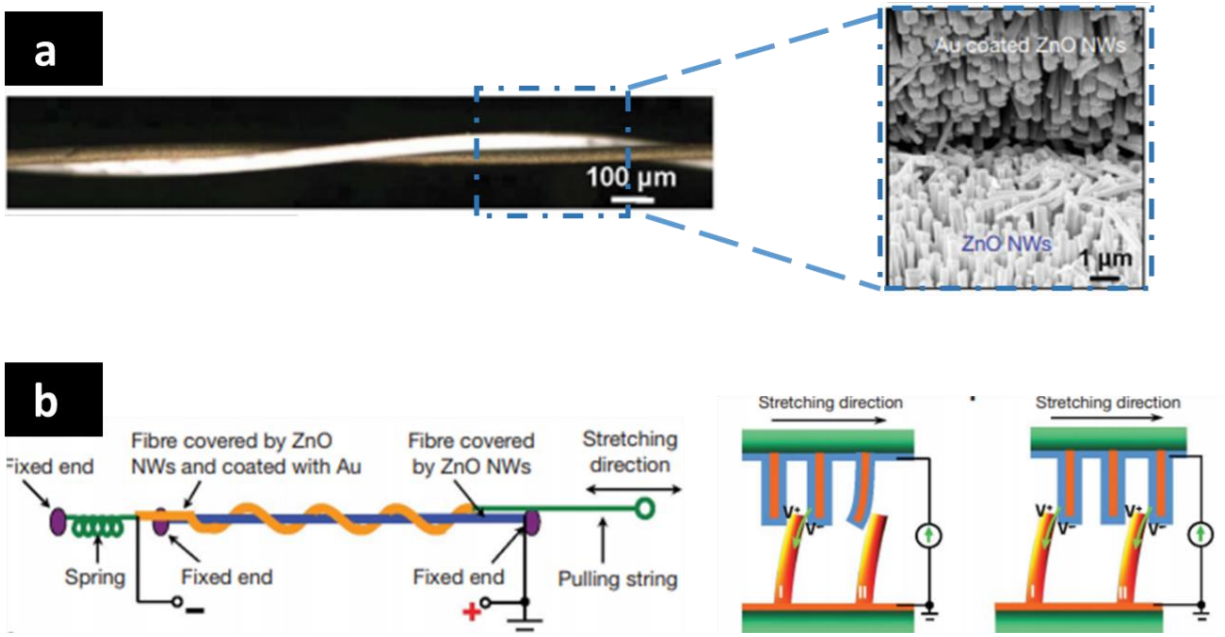


Figure 3-35: PENGs réalisés sur des fibres. a) Image MEB du dispositif fabriqué. b) Schéma du PENG et mécanisme de génération de potentiel à partir des NFs de ZnO. [43]

Les PENGs à base de NFs disposés verticalement sur les substrats de croissance

Les PENGs, à base de NFs synthétisés verticalement (VING), sont classés en deux catégories suivant la nature du contact métallique réalisé entre l'électrode et les NFs piézoélectriques. Une première configuration consiste à déposer l'électrode métallique directement en contact avec les NFs et à créer ainsi un contact Schottky nécessaire car elle permet de créer une barrière de potentiel empêchant les électrons de circuler à l'intérieur du NF, et de préserver ainsi le potentiel piézoélectrique [40]. Une seconde configuration consiste à déposer une couche mince isolante sur les NFs avant le dépôt du contact supérieur, de sorte à créer un couplage capacitif.

Un VING prototype (Figure 3-36), basé sur un contact Schottky entre les NFs ZnO et l'électrode inférieure, est proposé en 2008 par *Xu et al.* [1]: les NFs ZnO sont synthétisés sur un substrat de silicium recouvert d'une couche mince d'or (Figure 3-36a-b). Ces NFs sont ensuite encapsulés dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), assurant juste un rôle mécanique et non d'isolant électrique. En effet, cette matrice est ensuite gravée par un traitement de plasma oxygène de sorte à obtenir une couche d'épaisseur correspondant aux plus petits NFs, dont le sommet reste accessible (pas de couche résiduelle de PMMA au sommet des NFs). Cela permet non seulement de solidifier la structure, mais assure aussi un meilleur transfert des déformations à l'ensemble des NFs puisqu'ils sont tous de même longueur. L'électrode supérieure, sur laquelle la compression est appliquée, est ensuite déposée (couche

mince de platine). Les tensions générées par ce type de VINGs correspondent à 50 mV sous une contrainte de compression de 6,25 MPa à 2 Hz appliquée sur un dispositif de 4 mm².

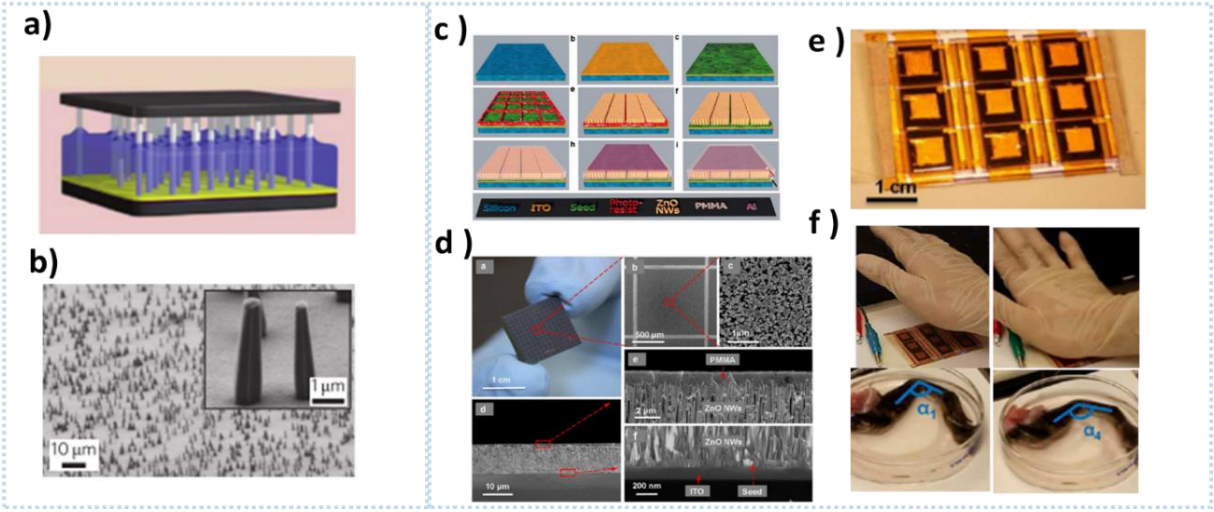


Figure 3-36: a-b) VINGs utilisant un contact de nature Schottky entre l'électrode et les NFs [1]. *c-f) VINGs capacitifs, contenant une couche mince isolante entre l'électrode et les NFs.* [6]

Un VING prototype intégrant cette fois des NFs de GaN, et basé sur un contact Schottky entre les NFs et l'électrode supérieure, est présentée par *Jamond et al*. en 2016 [44]. Les NFs GaN sont synthétisés par épitaxie par jets moléculaire assisté par plasma (EJM) et sont ensuite encapsulés dans une résine de silesquioxane d'hydrogène (HSQ) déposée par spin coating. Cette résine est ensuite gravée pour libérer les sommets des NFs, et pouvoir déposer l'électrode supérieure constituée de chrome et de platine. Ce dépôt est effectué par PVD à travers un masque constitué d'un réseau de motifs circulaires de 2 mm de diamètre. Un contact ohmique, formé à la base des NFs, est constitué de titane et d'or. Afin de déformer le dispositif, une force est appliquée à chaque élément circulaire à l'aide d'un actuateur, comme montré sur la Figure 3-37. Le dispositif délivre une densité de puissance moyenne de 6,35 mW / cm^3 et une densité de puissance maximale de 12,7 mW / cm^3.

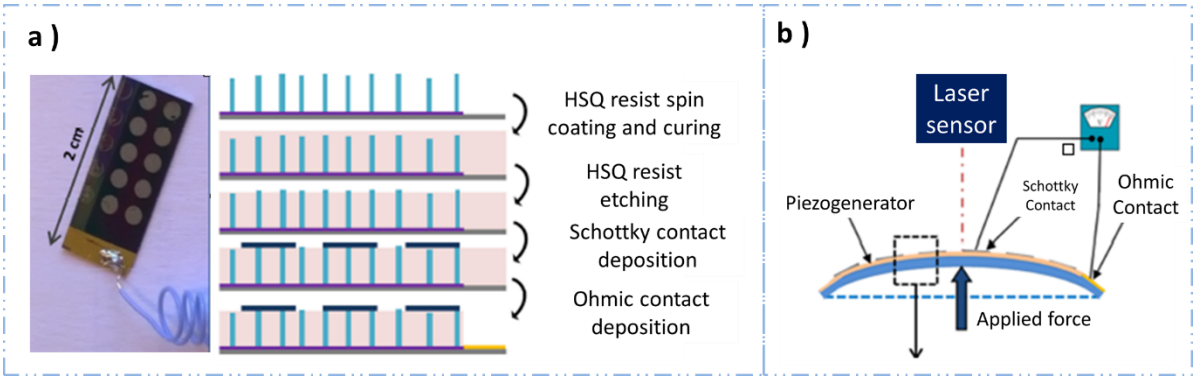


Figure 3-37: VING prototype à base de NFs de GaN, a°) étapes de fabrication des dispositifs, b) méthode de caractérisation. [44]

La seconde configuration de VING, basée sur un couplage capacitif, répond au problème liée au mauvais contact de Schottky et aux difficultés de répétabilité pour les NFs de ZnO synthétisés par croissance hydrothermale. Ce problème provient du fait de l'existence de fortes densités de défauts dans les NFs [10,45], ce qui permet au contact Schottky de se comporter comme un contact de type ohmique, du fait de la présence des états d'interfaces entre le contact métal-semi-conducteur. Afin de contourner ces problèmes, ainsi que les problématiques liées au choix du métal et de sa géométrie, qui influencent énormément la récupération des charges électriques, *Zhu et al.* [6] ont introduit en 2012 le VING à couplage capacitif en encapsulant les NFs par une couche isolante de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avant de déposer l'électrode supérieure. Ces VINGs sont constitués de NFs de ZnO synthétisés verticalement sur un substrat d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), en guise d'électrode inférieure, l'électrode supérieure étant une couche mince d'aluminium. Soumis à une pression de 1 MPa, ce VING délivre une tension de 37 V et un courant de 12 µA, et représente le nouvel état de l'art des PENGs avec une densité de puissance atteignant 0,78 $W.cm^{-3}$. Les performances de ces VINGs ont été largement augmentées en superposant plusieurs VINGs identiques. Ainsi, les auteurs ont connecté neuf VINGs en parallèle (Figure 3-36e-f). La tension en circuit ouvert et le courant de court-circuit que délivre ce VING multicouches est de 58 V et 134 µA respectivement, lorsqu'on frappe dessus avec la main.

L'intérêt de la communauté scientifique s'est surtout intensifié pour les VINGs car ils sont faciles à fabriquer, ne nécessitant pas d'étapes de fabrication supplémentaires telles que plusieurs étapes de lithographie ou le transfert de NFs sur un autre substrat. Le Tableau 3-13 présente les performances des VINGs intégrant des NFs de ZnO. Les dispositifs obtenus par *Zhu et al.* [6] restent les plus performants, délivrant des valeurs de tension et courant les plus

élevés. Cependant, il faut noter qu'il est très difficile d'effectuer une étude comparative entre les différents dispositifs et de définir ainsi une figure de mérite de ces dispositifs, du fait de l'absence d'information sur leur surface et / ou leur volume. En effet, certains auteurs fournissent des puissances normalisées par rapport à la surface, d'autres par rapport au volume, ou même des puissances absolues. En outre, les performances des PENGs sont dans certains cas données sous forme de tension en circuit ouvert et de courant de court-circuit, alors que d'autres fournissent directement des densités de puissance. Enfin, les contraintes mécaniques appliquées aux différents dispositifs sont difficiles à comparer. En absence d'un consensus dans la littérature, les tensions en circuit ouvert restent un paramètre qui peut être comparé, tout en tenant compte de la force appliquée.

Tableau 3-13: Etat de l'art des performances obtenues par les PENGs à base de ZnO.

Nanomatériaux actifs	Substrat	Contrainte / déformation	V_{oc}	I_{sc}	Surface active	Réf.	Année
NFs de ZnO	Kapton	1 MPa	37V	12 µA	1 cm²	[6]	2012
NFs de ZnO	PDMS	0,1 MPa	9V	0.5 µA	1.2 cm²	[46]	2017
NFs de ZnO	Si	Force de 5 N	0.06V	NA		[4]	2017
NFs de ZnO	Polyester	NA	5V	300 nA	1 cm²	[47]	2014

Les nano-composites à base de nanostructures piézoélectriques

Le domaine de l'électronique a connu un intérêt important pour les dispositifs flexibles car ils ouvrent des perspectives à de nombreuses applications innovantes telles que la peau artificielle (e-skin) [48–50], les dispositifs biomédicaux [51–54] ou les lentilles biomimétiques [55,56]. La réalisation des PENGs sur substrat flexibles a rendu possible l'auto-alimentation de ces derniers [57]. Pour la conversion des mouvements des muscles et organes internes en énergie électrique, les PENGs fabriqués sur substrats rigides sont inadaptés. La communauté scientifique s'est fortement intéressée à un nouveau type de PENGs flexibles, où les nanoparticules piézoélectriques sont insérées dans une matrice polymère pour pouvoir former un Générateur Nano-Composite (NCG) [37,38,58]. L'avantage de tels dispositifs est de combiner le fort couplage piézoélectrique des nanoparticules et la souplesse des polymères qui permettra la flexibilité des PENGs et les avancées vers une électronique flexible. De plus, ces dispositifs sont robustes et faciles à réaliser avec des procédés bas coût qui peuvent être étendus à large échelle. Ces dispositifs ont été introduits pour la première fois par *Park et al.* en 2012

[38], en dispersant des nanoparticules de BTO dans du PDMS. Ce mélange est, ensuite, pris en sandwich entre deux substrats plastiques revêtus de métal. De tels dispositifs fournissent des tensions en circuit ouvert de 3.2 V et un courant de court-circuit de 350 nA. La même équipe [37] a remplacé ces nanoparticules BTO par des nanoparticules de PZT. La couche de PDMS avec les nanoparticules de PZT est ensuite prise en sandwich entre des substrats souples de poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) revêtus d'oxyde d'indium-étain (ITO) (Figure 3-38a). Les dispositifs réalisés ont permis de générer des tensions de 100 V et des courants de court-circuit de 10 µA. Le dispositif développé a permis d'alimenter 12 LEDs montées en série (Figure 3-38). Des NCG à base de nano-cubes de $ZnSnO_3$ dans du PDMS (Figure 3-38) ont par la suite été développés par *Lee et al.* [32] et ont délivré des tensions de 20 V et une densité de courant de 1 µA / cm².

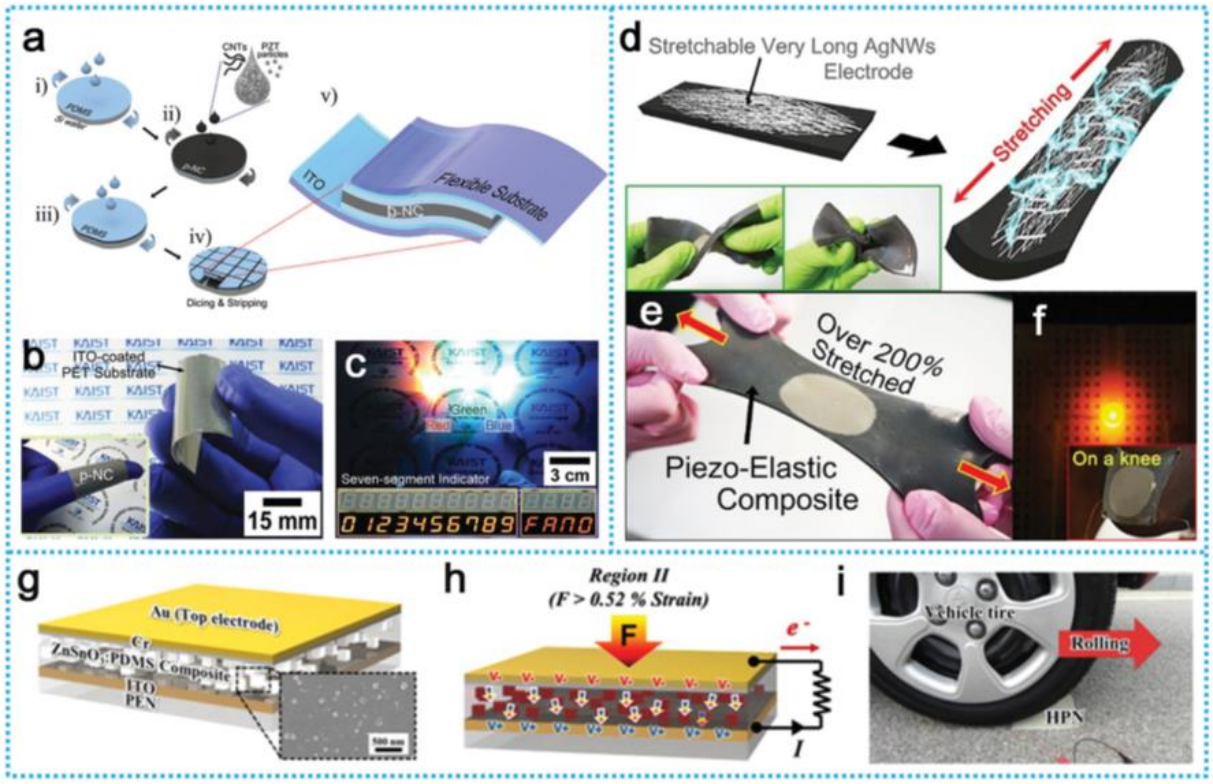


Figure 3-38: Etat de l'art de différents nano-composites (NCG). a-c) Les NCG à base de nanoparticules de PZT [37]*. d-f) Les NCG à base de nanoparticules de PMN-PT* [58]*. g-i) Les NCG à base de $ZnSnO_3$.* [57]

D'autres NCGs ont été réalisés, intégrant différents matériaux piézoélectriques tels que des pérovskites : $NaNbO_3$ [59], $BaTiO_3$ [60], $KNbO_3$ [61] ou PMN-PT [62]. Les performances obtenues par ces différents NCGs sont récapitulées dans le Tableau 3-14. Ces derniers

présentent des tensions en circuit ouvert élevées. Etant généralement ferroélectriques, une étape de polarisation est nécessaire afin d'aligner les domaines ferroélectriques dans une seule direction pour augmenter le signal à l'échelle du composant complet.

Tableau 3-14: Performances des nano-composites à base de nanomatériaux piézoélectriques.

	Substrat	**Contrainte / déformation**	**V_{OC} (V)**	**I_{SC}**	**Surface active (cm^2)**	**Puissance (mW)**	**Réf.**	**Année**
$Na_{0.47}K_{0.47}Li_{0.06}NbO_3$ / PDMS	PET	20 N	48	0,43 µA	1	~0,02	[63]	2016
KNN / PDMS	PET	Déformation 0.44 %	72	-	4	-	[64]	2016
$ZnSnO_3$ / PDMS	PEN	Déformation 0.91 %	12	0,89 µA / cm^2	1	0,01	[32]	2014

Dans ce chapitre, nous allons combiner les avantages des VINGs, où les NFs de ZnO sont alignés orthogonalement au substrat, et les atouts des NCGs, de grande flexibilité permettant ainsi une plus grande déformation des NFs. Dans ce qui suit, nous allons essayer d'étudier l'effet de la densité surfacique des NFs ZnO sur les performances des VINGs. Pour cette étude, nous avons fabriqué une première série de VINGs intégrant des NFs de ZnO de densités différentes.

3.2 Fabrication et caractérisations de PENGS intégrant des NFs synthétisés avec différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium

Avant d'entreprendre la fabrication des dispositifs, nous avons noté dans la littérature (simulations numériques réalisées par *Hinchet et al.* [65]) que la densité surfacique des NFs de ZnO influence les performances des VINGs. Cette étude théorique (analyse statique et VING en circuit ouvert) met en évidence l'existence d'une densité surfacique optimale maximisant l'énergie électrique récupérée lorsque le VING est soumis à une compression verticale. En effet, une faible densité augmente l'énergie mécanique stockée dans le composite, cependant les pertes diélectriques dans le polymère diminuent l'énergie électrique récupérée sur les électrodes. A l'inverse, pour une même contrainte appliquée, une forte densité de NF tend à

diminuer l'effet des pertes diélectriques dans la matrice, et augmente la capacité diélectrique du composite, cependant l'énergie mécanique stockée dans le composite diminue, diminuant ainsi l'énergie récupéré sur l'électrode. L'énergie électrique récupérée sur les électrodes du VING passe donc par un maximum. Bien que théoriquement, ces études montrent qu'il existe une densité surfacique optimale des NFs, il est difficile d'en trouver une vérification expérimentale dans la littérature. Par conséquent, nous avons fabriqué des VINGs sur substrat rigide (silicium) intégrant trois différentes densités surfaciques des NFs. Pour cela, nous avons fait varier la densité surfacique des NFs en changeant la concentration en hydroxyde d'ammonium introduite dans la solution de croissance, comme montré dans le chapitre 1.

3.2.1 Procédé de fabrication des VINGs sur substrat rigide

Les dispositifs de récupération d'énergie réalisés dans cette partie sont des PENGs de type VING capacitif. La fabrication de ces VINGs à base de NFs de ZnO a été mise au point au GREMAN par Charles Opoku en 2014 [66]. Ces VINGs sont réalisés dans la salle blanche de la plateforme CERTEM, selon les étapes de fabrication détaillées sur la Figure 3-39. Réalisés dans un premier temps sur substrat rigide (silicium [66]), ils ont également été fabriqués sur substrats flexibles: Kapton®, PolyEthylene Naphthalate (PEN) [5].

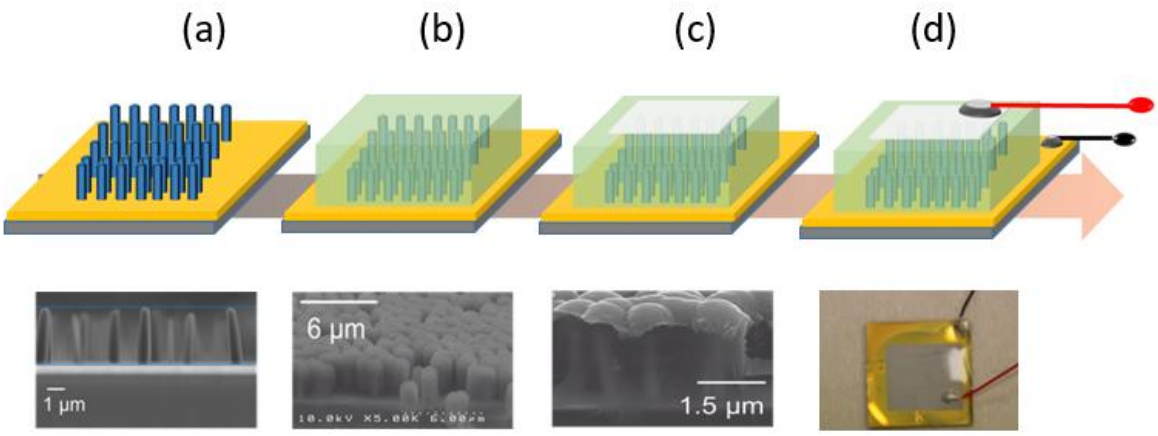


Figure 3-39: Etapes de fabrication des VINGs sur substrat rigide. a) Croissance des NFs ZnO par voie hydrothermale, b) Encapsulation des NFs par le polymère, c) Définition de la surface active avec l'électrode supérieure déposée par évaporation. d) Encapsulation du dispositif par PDMS et fixation des connexions électriques par colle epoxy conductrice.

3.2.1.1 Croissance hydrothermale des NFs de ZnO

Les NFs de ZnO sont synthétisés par croissance hydrothermale sur des substrats de silicium de 2×2 cm (Figure 3-39a). La solution est un mélange de nitrate de zinc hexahydrate et d'hexaméthylènetétramine à proportion équimolaire égale à 100 mM. La croissance est réalisée à 85 °C pendant 6 h. Afin de contrôler la densité des NFs, nous avons introduit de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution comme montré dans le premier chapitre.

3.2.1.2 Encapsulation des NFs avec le polymère

Une matrice de polymère est ensuite déposée sur les réseaux de NFs de ZnO (Figure 3-39b). Le polymère choisi est le parylène C. Il est déposé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à température ambiante. Le dimer en poudre est d'abord sublimé à 100 °C dans une chambre de sublimation différente de celle du dépôt du parylène et est ensuite envoyé dans le tube de pyrolyse à 690 °C pour enfin se déposer en couche mince par polymérisation. L'épaisseur de la couche de parylène peut être contrôlée par la masse de poudre initiale introduite. Dans notre cas, on introduit 0,8 g qui correspond à des épaisseurs de 600 nm. La Figure 3-39 présente une image réalisée par un microscope à balayage électronique (MEB). Les NFS sont bien encapsulés par la matrice parylène C. De plus, on constate que le parylène est bien infiltré entre les NFs, ce qui est préférable dans nos dispositifs afin de protéger les NFs et éviter les courts-circuits.

3.2.1.3 Dépôt de l'électrode supérieure

L'électrode supérieure est réalisée par le dépôt successif de couches minces de titane et d'aluminium (le titane servant de couche d'adhésion), effectuées par évaporation par faisceau d'électrons (Figure 3-39c). L'évaporation des métaux est réalisée dans une chambre à vide 10^{-6} mbar à température ambiante. Les épaisseurs des métaux peuvent être contrôlées en ajustant les temps de dépôt. Dans notre cas, les épaisseurs de titane et d'aluminium correspondent à 100 et 400 nm, respectivement.

3.2.1.4 Encapsulation du dispositif

Une fois les métaux déposés, une colle époxy chargée en argent permet de fixer les fils électriques qui permettront la caractérisation des échantillons et leur connexion à un circuit externe (Figure 3-39d). Les connexions réalisées, une couche d'encapsulation en PDMS est déposée pour protéger les dispositifs finaux des efforts mécaniques appliqués ainsi que de l'environnement extérieur (humidité et les poussières).

Des VINGs ont été fabriqués avec différentes densités surfaciques de NFs. Afin d'obtenir une variation de cette densité surfacique, la synthèse des NFs est réalisée en utilisant différentes concentrations de l'hydroxyde d'ammonium : sans hydroxyde d'ammonium, concentration de 20 mM et concentration de 40 mM. Ces croissances correspondent à des densités de 1×10^6, 5×10^7 et 5×10^9 NFs / cm^2, respectivement.

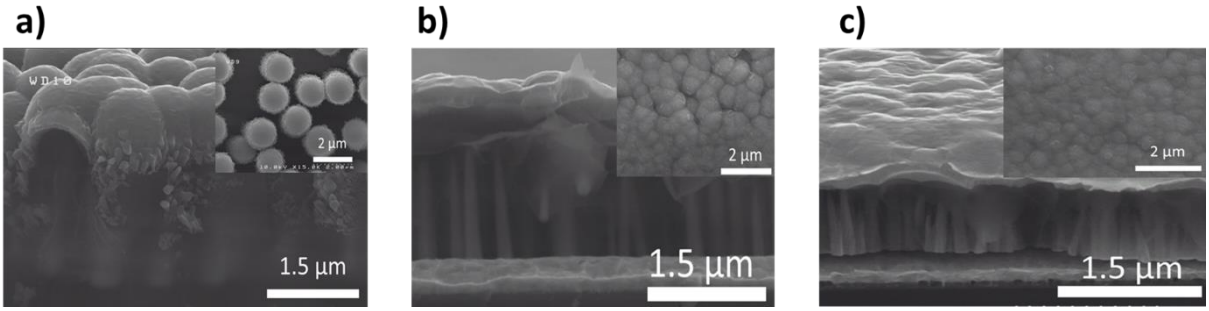


Figure 3-40: Images MEB des VINGs fabriqués pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium. a) sans hydroxyde d'ammonium, b) avec 20 mM en hydroxyde d'ammonium, c) avec 40 mM en hydroxyde d'ammonium.

Les caractérisations morphologiques des VINGs ont été effectuées par MEB et sont représentées sur la Figure 3-40. Les NFs sont bien encapsulés par la matrice de polymère quelles que soient les conditions. Toutefois on constate que l'électrode métallique supérieure

n'est pas continue dans le cas des VINGs avec la plus faible densité de NFs, alors que dans le cas d'une forte densité de NFs l'électrode représente bien un film mince continu.

3.2.2 Banc de caractérisation des nanogénérateurs piézoélectriques

Les performances des VINGs ainsi fabriqués sont évaluées à l'aide du banc de caractérisation représenté dans la Figure 3-41. Ce dernier est constitué d'un pot vibrant intégrant un bras rigide qui applique une force sur l'échantillon à l'aide d'une gomme (Figure 3-41b) afin d'éviter d'endommager les dispositifs pendant les mesures. L'amplitude et la fréquence du pot vibrant sont contrôlées via un générateur de fonctions Agilent 33 250A, connecté à un amplificateur de puissance LDS PA100E qui alimente le pot vibrant. Le bras de l'actionneur est fixé à la plateforme vibrante à une extrémité et une vis réglable en hauteur est insérée à son extrémité opposée. Enfin, une résistance variable de 1 kΩ à 128 MΩ permet de faire varier la charge résistive connectée au PENG. L'acquisition et le stockage des données, ainsi que le contrôle du banc de mesure, s'effectuent à l'aide d'une interface logicielle développée au laboratoire.

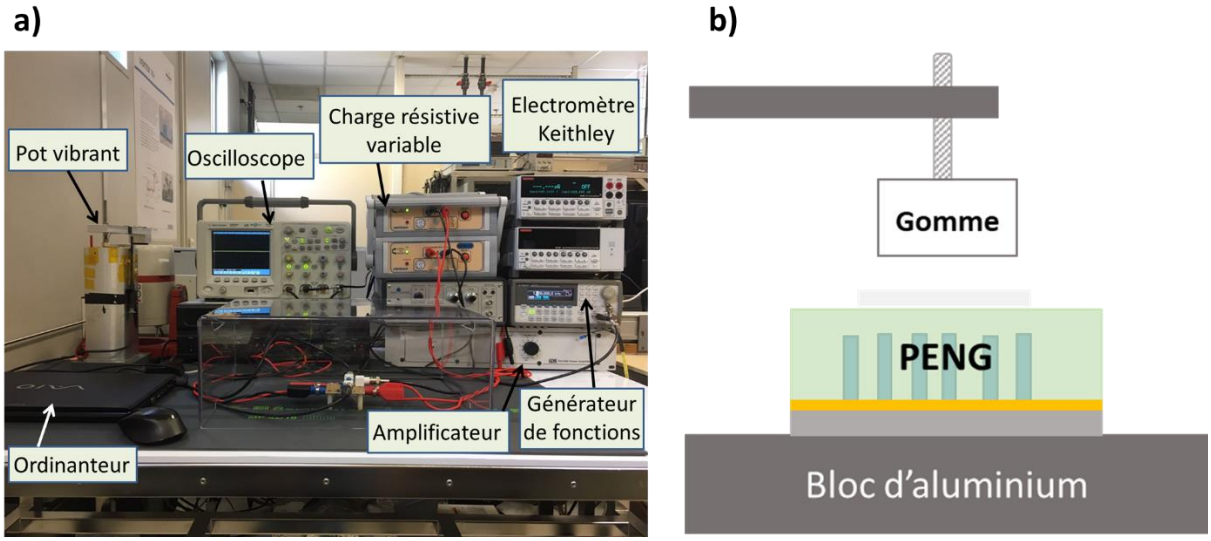


Figure 3-41: a) Photo et b) schéma du banc de mesure utilisé pour la caractérisation des VINGS.

3.2.3 Résultats et discussion

Lors des caractérisations de ces dispositifs, la tension délivrée par ces dispositifs est mesurée pour une force d'amplitude 6 N à la fréquence 5 Hz, comme représentée dans la Figure 3-42. On note que l'amplitude de la tension crête augmente lorsqu'on ajoute de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution. Les performances du VING sur différentes charges résistives

sont représentées sur la Figure 3-43. En introduisant de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance, une amélioration des performances des VINGs est constatée. La valeur crête de densité de puissance surfacique passe de 1,22 nW/ cm² sans hydroxyde d'ammonium à 173 nW/ cm² lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium est de 20 mM. On constate, dans le Tableau 3-15 comme sur la Figure 3-42, que lorsque la concentration de l'hydroxyde d'ammonium passe de 20 mM (densité 5×10^7 NF / cm²) à 40 mM (densité 10^9 NF / cm²), l'amplitude de la tension sature à une valeur d'environ 3 V. Cependant, la valeur crête de densité de puissance surfacique diminue sensiblement de 173 nW / cm² à 117 nW / cm². Ces résultats sont en accord avec l'étude théorique de *Hinchet et al.* [65] selon laquelle une densité moyenne est optimale du point de vue de l'énergie électrique convertie en circuit ouvert.

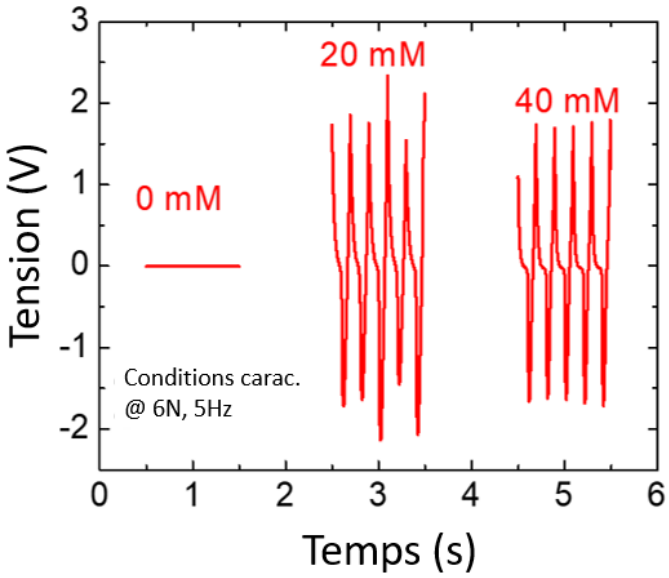
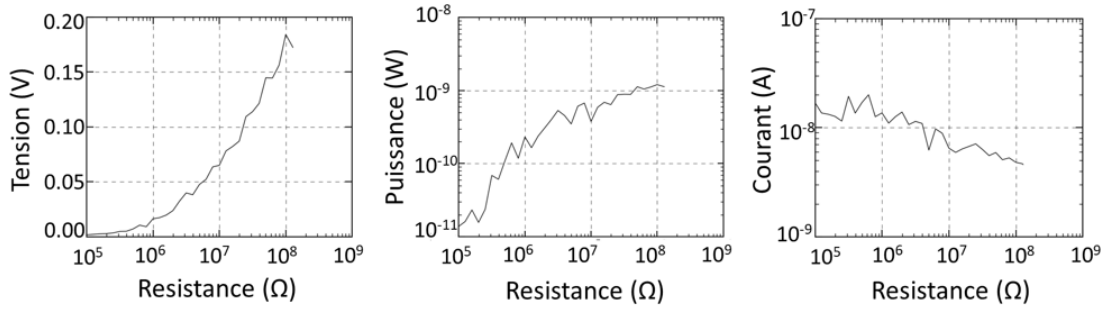


Figure 3-42: Tension générée en fonction du temps, pour une force de 6 N à 5 Hz.

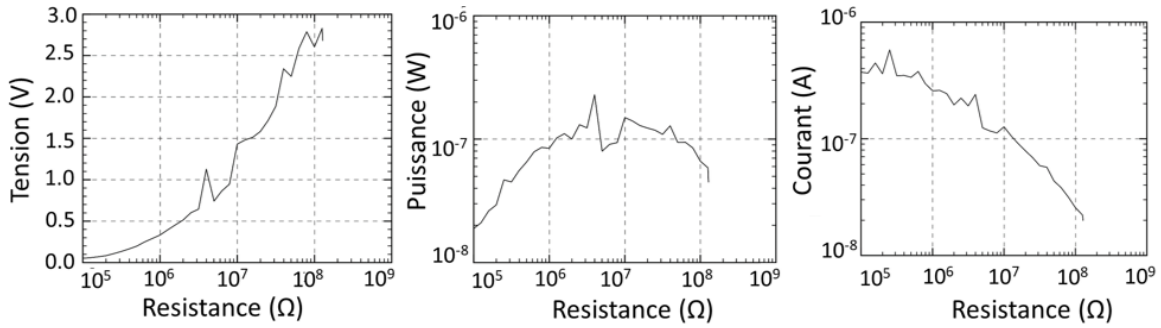
Toutefois, le choix de contrôler la densité des NFs par le biais de la concentration en d'hydroxyde d'ammonium laisse entrevoir un compromis dû au fait que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium augmente la quantité de défauts des NFs. En effet, comme il a été montré dans le deuxième chapitre, par la caractérisation I(V) des transistors à effet de champ ainsi que par des mesures de photoluminescence, l'augmentation de la concentration en hydroxyde d'ammonium dans la solution a pour conséquence directe une augmentation de la densité de charges libres dans les NFs, ce qui est dû à une plus grande quantité de défauts dans ces NFs. Nous avons donc là deux effets qui coexistent et influencent les performances de différentes manières : i)

l'effet de la densité qui entrainerait l'existence d'un optimum (ceci résulte d'effets contraires des propriétés mécaniques et diélectriques des deux matériaux constituant le composite), et ii) l'effet de l'hydroxyde d'ammonium (utilisé comme moyen de moduler la densité des NFs) entraînant des défauts dans les NFs donc une baisse de performance du VING.

a)



b)



c)

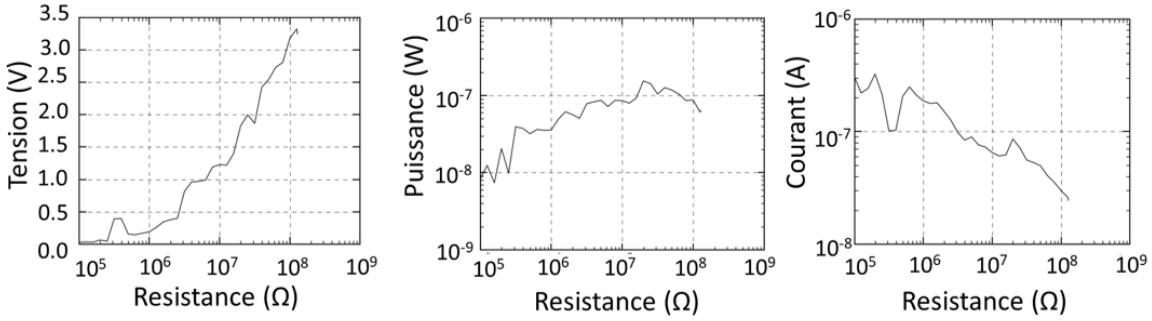


Figure 3-43: Tension, courant et puissance générées par les dispositifs à différentes densités de NFs. Pour A) des NFs synthétisés sans hydroxyde d'ammonium. B) des NFs synthétisés à 20 mM de l'hydroxyde d'ammonium. C) des NFs synthétisés à 40 mM en hydroxyde d'ammonium.

Tableau 3-15: Tableau récapitulatif des puissances obtenues.

Concentration en hydroxyde ammonium (mM)	**Résultats**			
	Densité des NFs (/cm²)	Recuit thermique (air)	Charge optimale R_{opt} (Ω)	Densité de puissance ($nW.cm^{-2}$)
0	$10^6 - 10^7$	450 °C	1×10^5	1,22
20	5×10^7	450 °C	4×10^6	173,2
40	7×10^9	450 °C	20×10^6	117,2

Enfin, un dernier facteur peut également expliquer la faible puissance délivrée par le VING fabriqué sans hydroxyde d'ammonium lors de la synthèse des NFs. Sur la Figure 3-40a, on peut craindre une non-continuité de l'électrode métallique supérieure sur les NFs très espacés, entre lesquels le parylène C ne remplit pas entièrement l'espace. Ceci peut alors expliquer que le VING correspondant délivre une faible tension en circuit ouvert et une faible puissance (Figure 3-42a), traduisant une faible extraction d'énergie électrique.

Afin de remédier à ce problème, une alternative est d'utiliser deux polymères de propriétés mécaniques différentes. En effet, selon des études d'optimisation des performances des VINGs, il a été démontré [9], qu'il fallait utiliser un polymère interstitiel de faible module de Young tel que le PMMA, permettant de bien infiltrer et encapsuler les NFs de ZnO. Cette couche composite NF-PMMA est ensuite recouverte d'un diélectrique de module de Young élevé, tel que l'alumine (Al_2O_3) afin de transférer de façon efficace la force au NFs de ZnO [11]. En déposant ainsi une couche diélectrique pleine, l'électrode supérieure devrait être de plus conforme et continue sur toute la surface du VING. Les résultats expérimentaux obtenus par la variation de la densité surfacique des NFs tendent à indiquer qu'une densité surfacique moyenne des NFs de ZnO est préférable pour une amélioration des performances des PENGs. Cependant deux phénomènes entrent en jeu par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance. En effet, comme vu dans le chapitre 2, l'ajout de la concentration de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution tend à augmenter la densité des charges libres dans les NFs, entrainant une baisse des performances. De plus, le contact métallique supérieur est non continu sur les PENGs réalisé sans hydroxyde d'ammonium, ce qui peut entrainer une baisse des performances. Une nouvelle série d'échantillons en plus grande quantité doit être caractérisée dans le but de confirmer cette étude.

3.3 Générateurs piézoélectriques flexibles (SNG) pour la récupération d'énergie

Au sein du GREMAN, après la première génération de dispositifs VINGs sur substrat rigide ou flexible, un second type de VING a été mis au point par Abhishek Singh DAHIYA [46]. Ces PENGs flexibles et étirables, nommés Stretchable NanoGenerators (SNG), sont des structures similaires aux VINGs, mais sur substrat flexible et étirable à base de polydiméthylsiloxane (PDMS). Les performances de ces derniers sont résumées dans le Tableau 3-16. La puissance générée est 4 fois plus élevée que celle des VINGs sur silicium.

Tableau 3-16: Performances des SNGs intégrant des NFs de ZnO synthétisés sur couche mince de ZnO.

Nature de la matrice polymère	**Parylène C**
Amplitude de la force (N)	13
Fréquence (Hz)	5
Tension (V)	3
Courant (nA)	320
Charge optimale (MΩ)	8
Puissance crête (nW)	840
Surface (cm^2)	1,2
Densité de puissance crête (nW / cm^2)	700

Dans les premiers SNGs réalisés [46], les NFs sont synthétisés à partir d'une sous-couche mince de ZnO. Ce choix initial d'ajouter cette couche mince de ZnO avait été fait en vue d'obtenir une meilleure adhérence entre les NFs et la couche de PDMS, et ainsi d'allonger la durée de vie du SNG pendant la flexion du dispositif. Cependant, l'ajout d'une couche mince de ZnO entre les NFs et l'électrode inférieure, induit une résistance supplémentaire qui augmente le risque de diminuer le potentiel piézoélectrique du fait de la chute de tension à travers cette résistance. Ceci peut alors entraîner une baisse des performances du SNG. Afin de limiter ce risque, dans cette partie, une seconde version des SNGs sont présentés, où les NFs de ZnO sont directement synthétisés sur une couche mince d'or. Notons que, dans ce cas, les NFs peuvent présenter une adhérence faible au substrat PDMS et risquent de se détacher plus facilement lors du fonctionnement. Il faudra donc analyser si le bénéfice attendu sur les performances, du fait de l'absence de sous-couche ZnO, n'est pas contrebalancé par une moins bonne robustesse des SNGs.

En outre, afin d'obtenir une densité de NFs sur sous-couche d'or (SNGs présentés ici) similaire à la densité des NFs sur sous-couche ZnO (SNGs développés par *Abhishek Singh DAHIYA et al.* [46]), nous avons ajusté cette densité en effectuant la synthèse hydrothermale avec des réactifs différents : absence de PEI et ajout de 40 mM de l'hydroxyde d'ammonium. Ceci peut également introduire des défauts dans les NFs et diminuer les performances des SNGs. C'est ce que cette étude se propose de vérifier.

Dans cette partie, après une description de la méthode de fabrication des SNGs, nous présenterons les résultats obtenus pour les SNGs incluant des NFs synthétisés directement sur une couche mince d'or, pour ensuite les comparer aux SNGs réalisés sur sous couches de ZnO.

3.3.1 Etapes de fabrication des SNGs

Les étapes de fabrication des SNGs sont représentées sur la Figure 3-44, et sont les suivantes :

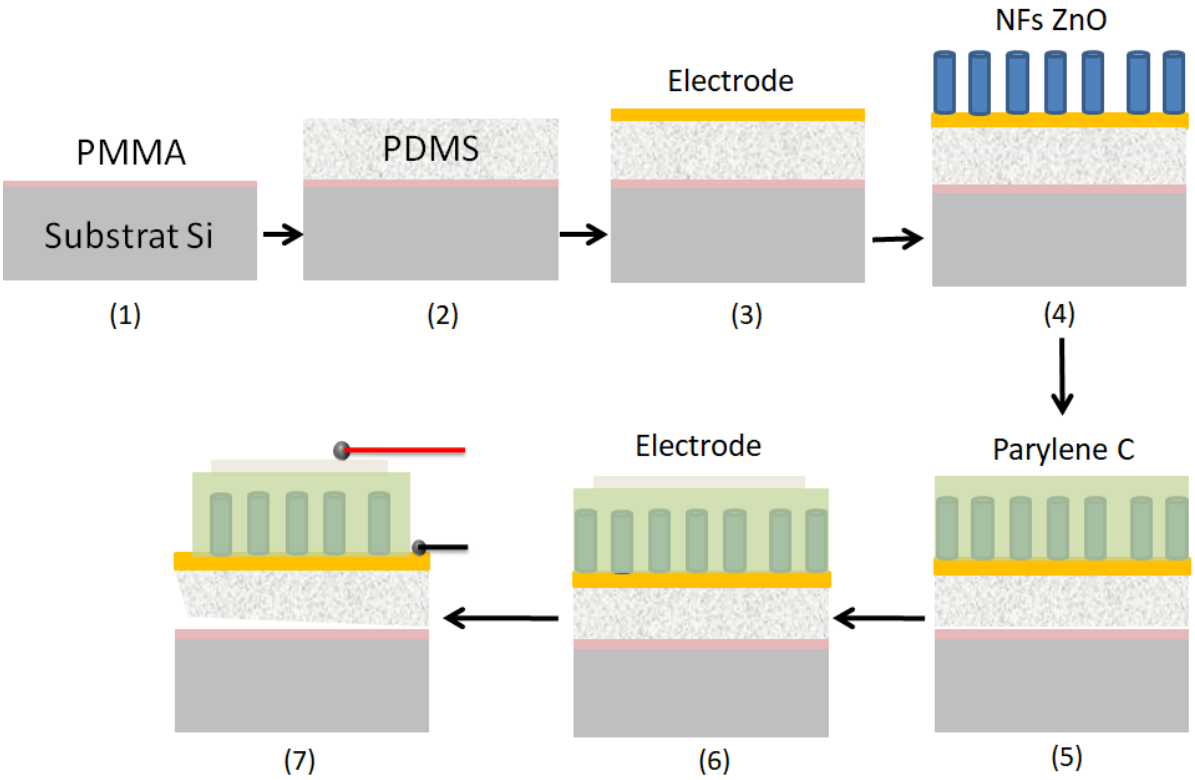


Figure 3-44: Etapes de fabrication des SNGs.

- Etape 1 : Afin de réaliser le substrat en PDMS, on commence, tout d'abord, par déposer une couche mince de PMMA (~100 nm) sur un substrat de silicium. Cette couche est dite « sacrificielle » et est utilisée dans le but de retirer le dispositif final (étape 7).

- Etape 2 : Le futur substrat PDMS est ensuite déposé par centrifugation ou « spin coating ». Pour cela, on mélange un élastomère et un agent durcisseur dans les proportions 10:1 (10 grammes d'élastomère pour 1 gramme de durcisseur). Ce mélange est ensuite conservé à vide pendant 1 h afin de dégazer le PDMS. Le mélange est ensuite déposé à une vitesse de rotation correspondant à 250 rpm pendant 15 s à une accélération de 100 $\mathrm{rpm.\,s^{-1}}$.

- Etape 3 : Une fois le substrat réalisé, les couches métalliques de Ti / Au (100 nm / 200 nm) sont déposées par pulvérisation. Ce choix de méthode de dépôt est réalisé, car la dépôt d'or par évaporation est plus long (≥ 1h , la taux de croissance est ~ 0,05 nm / s)

- Etape 4 : Les NFs sont ensuite synthétisés par voie hydrothermale directement sur la couche d'or. Cette synthèse est réalisée utilisant une solution composée de nitrate de zinc et du HMTA en proportion équimolaire, à laquelle est ajoutée une solution d'hydroxyde d'ammonium de concentration 40 mM. La température de croissance est fixée à 85 °C et la croissance est réalisée pendant 6 h. Les caractéristiques morphologiques des NFs synthétisés sont obtenues par microscope électronique (MEB) et sont présentées sur la Figure 3-45. Elles montrent la très bonne homogénéité de la croissance sur de grandes surfaces. Les NFs synthétisés, dans les deux cas, présentent une densité surfacique élevée comparable, d'environ 1×10^{10} (/ cm²) pour la croissance réalisée sur couche mince de ZnO, et d'environ 3×10^{10} (/ cm²) pour la croissance réalisée sur couche mince d'or.

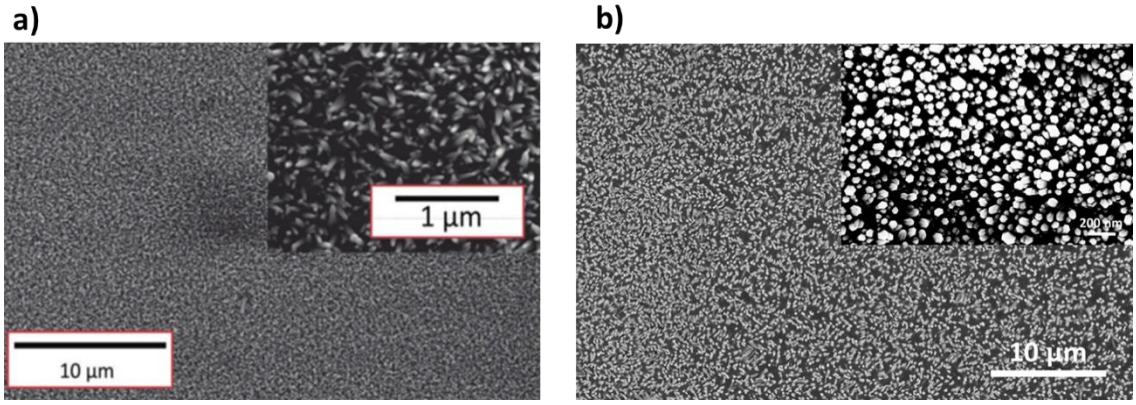


Figure 3-45: Images MEB des NFs synthétisés. a) Croissance sur couche mince de ZnO. b) Croissance sur couche d'or.

- Etape 5 : Les NFs synthétisés sont ensuite encapsulés dans une matrice de parylène C, toujours déposée par CVD avec des conditions de dépôt choisies pour avoir une épaisseur de 600 nm de parylène.

- Etape 6 : Le contact supérieur constitué de 2 couches Ti (100 nm) / Al (400 nm) est ensuite déposé par évaporation.

- Etape 7 : Une dernière étape consiste à libérer le SNG du substrat rigide par une étape de décollement mécanique. Le SNG est alors simplement décollé manuellement à l'aide d'une lame métallique.

La Figure 3-46 montre les photos d'un SNG au repos, fléchi puis étiré. Les dimensions latérales du SNG totale sont de 2x2 cm^2 (la surface active définie par les électrodes métallique est ~ 1x1 cm^2), mais il est possible de réaliser des SNG plus grands, comme l'illustre la Figure 3-46b présentant une carte de crédit de surface 5x3 cm^2 sur laquelle un SNG a été fabriqué : trois électrodes supérieures de forme rectangulaire ont été déposées et reliées électriquement en parallèle afin d'accroître le courant généré par le SNG complet.

a) b)

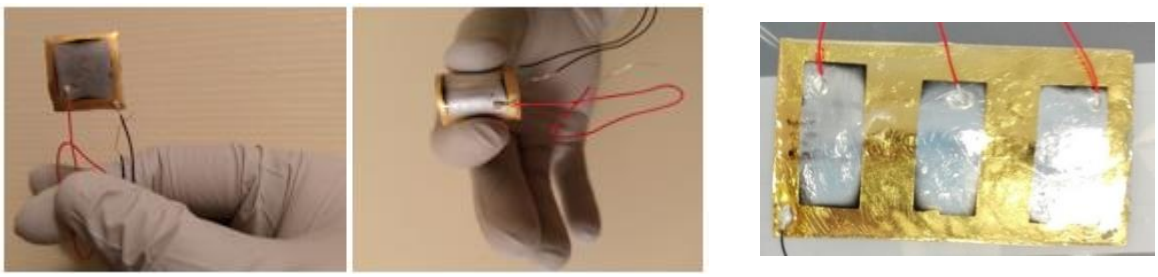


Figure 3-46: Les SNGs fabriqués. a) SNG de dimensions 1x1 cm^2 b) SNG fabriqué sur une carte de crédit. [46]

3.3.2 Caractérisation fonctionnelle des SNGs

Cette section est consacrée aux caractérisations fonctionnelles des SNGs, menées à l'aide du banc de mesure présenté dans la partie 3.2.2, déjà utilisé pour caractériser les VINGs sur substrat rigide. Il faut noter que, depuis les premières campagnes de caractérisation des VINGs, des améliorations ont été apportées au banc de test au niveau de la mesure de la tension délivrée par le PENG : un circuit de mesure différentielle haute impédance spécifiquement développé

par K. Nadaud permet d'obtenir la réversibilité du signal du VING sans changement de l'amplitude [67].

Les caractérisations des SNGs réalisés sur couche mince d'Or sont effectuées avant et après la libération du SNG du substrat rigide. La tension délivrée par ces dispositifs, soumis à une force d'amplitude 6 N à la fréquence 5 Hz, et connectés à une charge résistive de 128 MΩ correspondant quasiment au circuit ouvert, est représentée dans la Figure 3-47. L'amplitude de la tension crête délivrée par ces dispositifs est alors de 14 V. Lorsqu'on libère les dispositifs du substrat rigide, la tension est légèrement plus faible et atteint 12V.

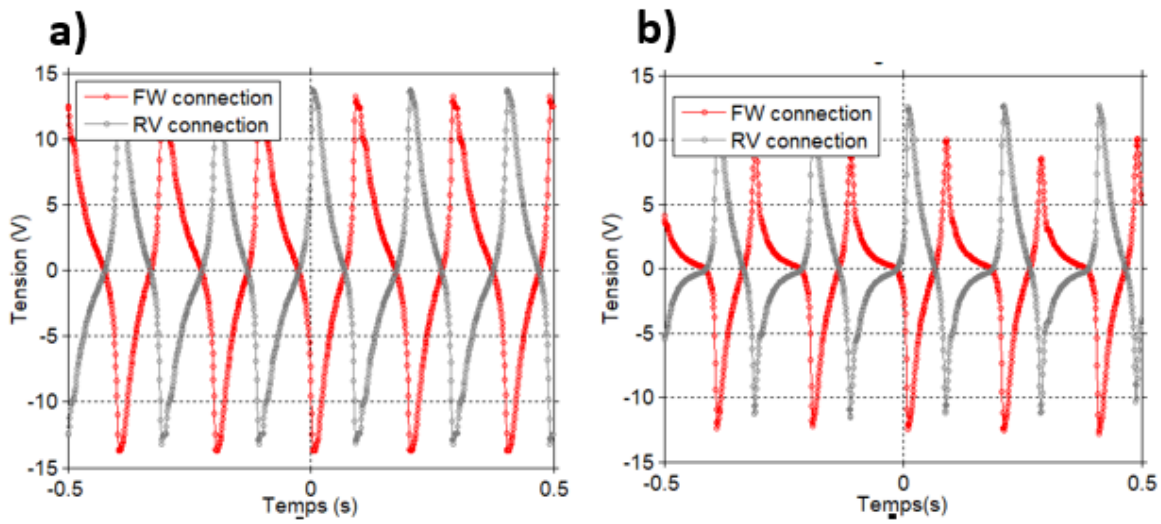


Figure 3-47: Tension générée en fonction du temps sur charge résistive 128MΩ, pour une force de 6 N à 5 Hz. a) Mesure effectuée avant retrait de l'échantillon, b) mesure effectuée après retrait de l'échantillon du substrat de silicium.

La libération des SNGs (dernière étape de la Figure 3-44) est une étape importante car elle détermine les performances finales des SNGs. Afin d'effectuer la libération mécanique du SNG de la surface de silicium, une lame métallique est utilisée pour soulever le bord du film de PDMS. Cette étape est critique car des fissurations peuvent apparaître dans le dispositif et plus particulièrement au niveau des électrodes. Ces fissurations peuvent être provoquées par une relaxation de contraintes. Les contraintes peuvent être d'origine thermique ou intrinsèque et apparaissent lors de la fabrication des différentes couches constituant le SNG. Les contraintes thermiques sont dues aux variations des températures que subit le dispositif lors de la fabrication. La relaxation de ces contraintes lors du retrait du dispositif peut être à l'origine des fissurations ou des craquelures. A ces contraintes viennent s'ajouter les efforts extérieurs

appliqués lors de la libération du dispositif avec la pince. Un vieillissement peut également avoir eu lieu lors de la caractérisation fonctionnelle réalisée sur les SNGs avant libération.
Ces problèmes de fragilisation des SNGs peuvent être résolus par la réalisation d'électrodes métalliques flexibles. L'équipe de *Jeong et al.* [58] a mis au point un Générateur Nano-Composite (NCG) piézoélectrique fortement flexible, réalisé en utilisant des électrodes flexibles à base de longs NFs d'argent. Ce NCG a permis d'alimenter des LEDs et a été introduit dans des textiles. Malgré l'application de fortes contraintes au dispositif, ses propriétés électriques et mécaniques se sont révélées stables. L'électrode à base de NFs d'argent ne présente pas de dégradation quelles soit mécanique, ou électrique, contrairement aux électrodes à base de couches minces qui peuvent présenter des dommages lorsqu'elles sont soumises à de fortes contraintes. Ces réseaux de NFs métalliques apparaissent donc comme une bonne alternative puisqu'ils permettent la réalisation de dépôts à la fois conformables et flexibles. Une autre solution afin de contourner ce problème est de réaliser une libération du dispositif par un traitement chimique. Cependant, l'inconvénient d'utiliser des solvants est lié au fait que le PDMS est capable d'absorber les solvants. Le solvant le plus utilisé dans le procédé de lift off est l'acétone, qui peut endommager le PDMS. De plus, la faible adhésion entre les métaux et le PDMS a pour conséquence des délaminations métaux / substrat lorsqu'ils sont immergés dans un solvant (ou un liquide en général). Afin de contourner ce problème, *Guo et al.* [68] ont utilisé la résine négative photosensible SU-8 utilisée dans les procédés de microélectronique. Toutefois, cette résine est difficile à séparer du PDMS sans une couche sacrificielle intermédiaire. Cette problématique a été contournée par un dépôt d'une couche sacrificielle d'acide acrylique (*PAA*) connu pour avoir de bonnes propriétés de couche sacrificielle pour le retrait de la résine SU-8 [68]. Ce polymère est très soluble dans l'eau, ils ont donc proposé une méthode de lift off qui consiste à déposer la résine de SU-8, précédé par une fine couche de PAA, comme couche sacrificielle, et d'utiliser l'eau pour retirer cette résine. *Kung et al*. [69] ont aussi démontré la possibilité d'un retrait mécanique du PDMS par un simple traitement initial du substrat dans une solution de 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane (*PFOCTS*).

Nous avons, par la suite, mesuré les tensions et les puissances délivrées par ces SNGs en fonction de la résistance de charge. Pour cela, nous avons fait varier la charge résistive de 1kΩ à 128 MΩ et mesuré la tension et la puissance des SNGs soumis à une force de 6 N à la fréquence de 5 Hz. Les tensions et puissances crêtes évaluées avant et après retrait des échantillons du substrat rigide sont présentées sur la Figure 3-48. La tension délivrée augmente

lorsque la charge résistive augmente, alors que la puissance crête atteint un maximum de 2 µW pour une charge résistive de 56 MΩ.

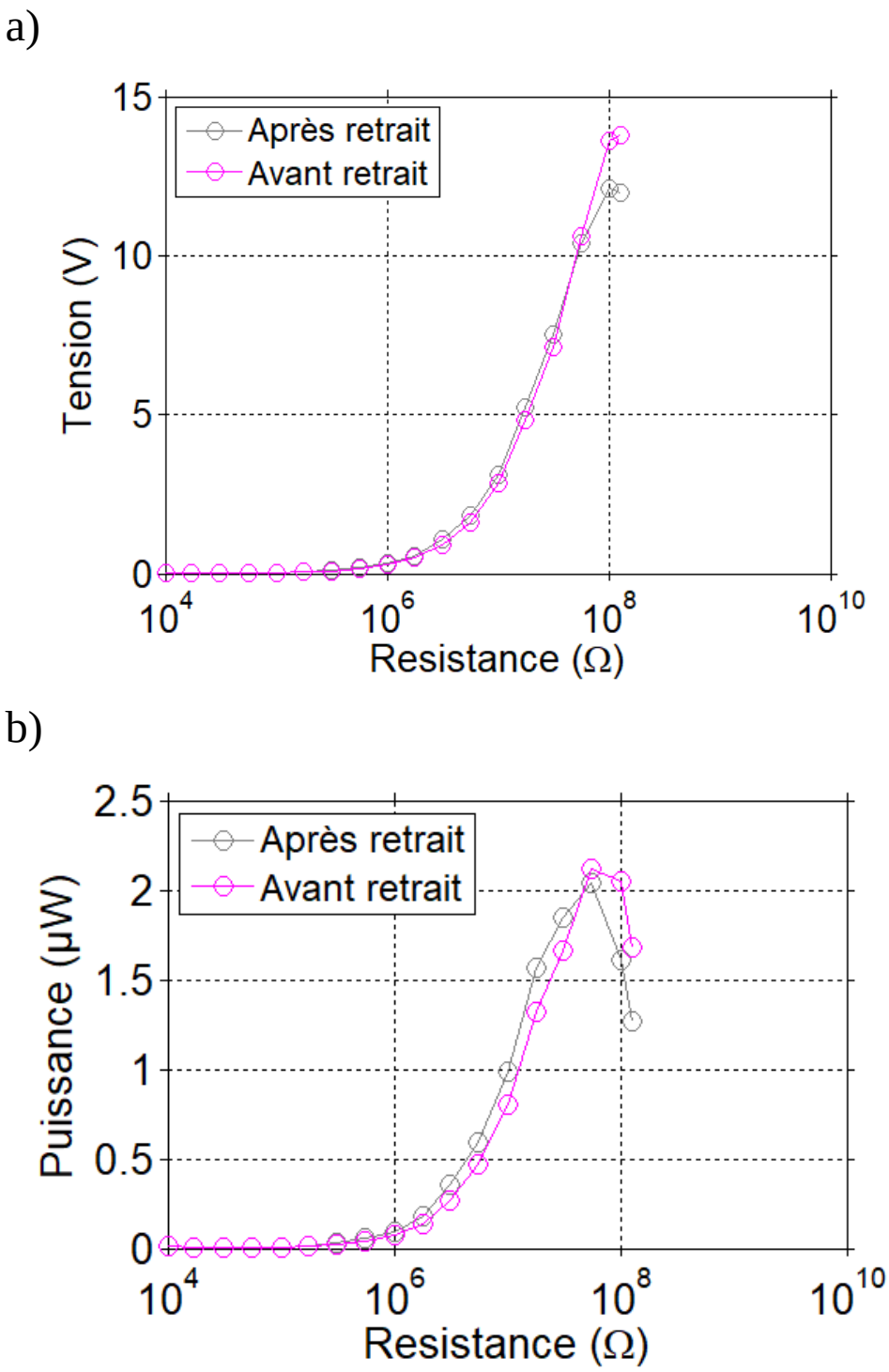


Figure 3-48: Caractéristiques des SNGs en fonction de la charge résistive. a) tension crête *et b) puissance crête délivrées en fonction de la charge résistive.*

La puissance crête est ici estimée en se basant sur la tension maximale délivrée par le SNG au cours d'une période et ne reflète donc pas la forme d'onde générée, qui n'est pas sinusoïdale.

Une meilleure estimation des performances du SNG consiste à évaluer la puissance moyenne fournie à la charge résistive sur une période :

$$P_{moyenne} = \frac{V_{RMS}^2}{R_L} \qquad \text{Équation 3-8}$$

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2} (v(t))^2\, dt} \qquad \text{Équation 3-9}$$

Ainsi, la tension efficace (V_{RMS}) et la puissance moyenne obtenues pour le même échantillon sur différentes charges résistives, avant et après libération des échantillons, sont représentées sur la Figure 3-49. L'amplitude de la tension (V_{RMS}) délivrée par le SNG est d'environ 7 V lorsque l'échantillon est encore sur le substrat de silicium. Elle diminue à 4.5 V lorsqu'il est libéré. La puissance moyenne récupérée par ces dispositifs est de 0.4 µW pour une charge optimale de 100 MΩ. Après la libération des SNGs, la puissance moyenne récupérée est de 0.25 µW pour une résistance optimale de 56 MΩ.

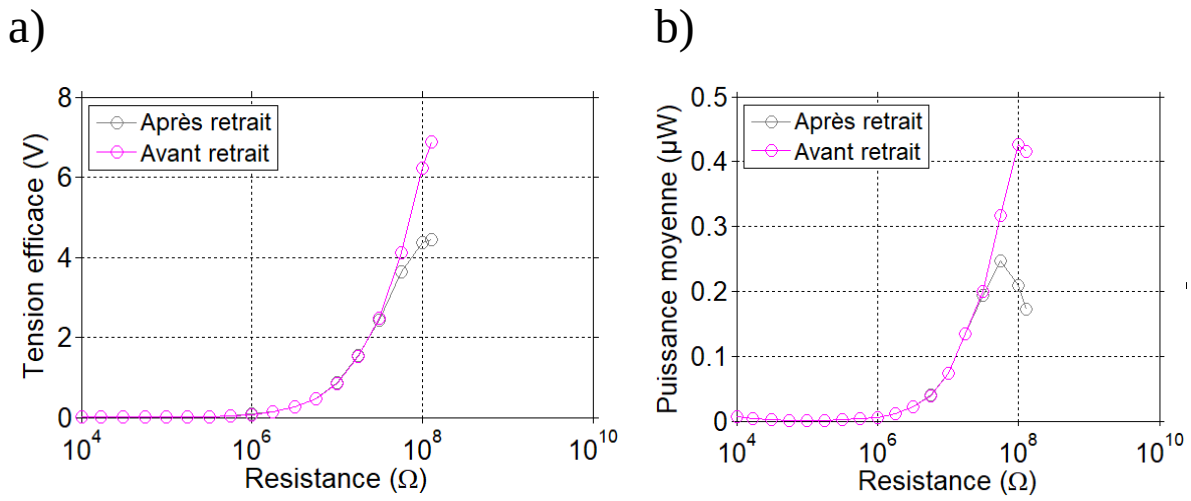


Figure 3-49: Caractéristiques électriques en fonction de la charge résistive. a) Tension efficace et b) puissance moyenne délivrées par le même SNG sur une période.

Une mesure d'impédance et de capacité a également été effectuée afin de vérifier le comportement capacitif du SNG, mais aussi afin de mesurer l'impédance interne de ce dernier et de corréler cette valeur avec la résistance optimale déterminée sur la courbe de puissance (Figure 3-48). La Figure 3-50 représente le circuit utilisé pour la mesure de l'impédance, et l'impédance, la capacité et les pertes en fonction de la fréquence. L'amplitude de la tension appliquée est de 200 mV, et les fréquences utilisées vont de 1 Hz à 100 Hz.

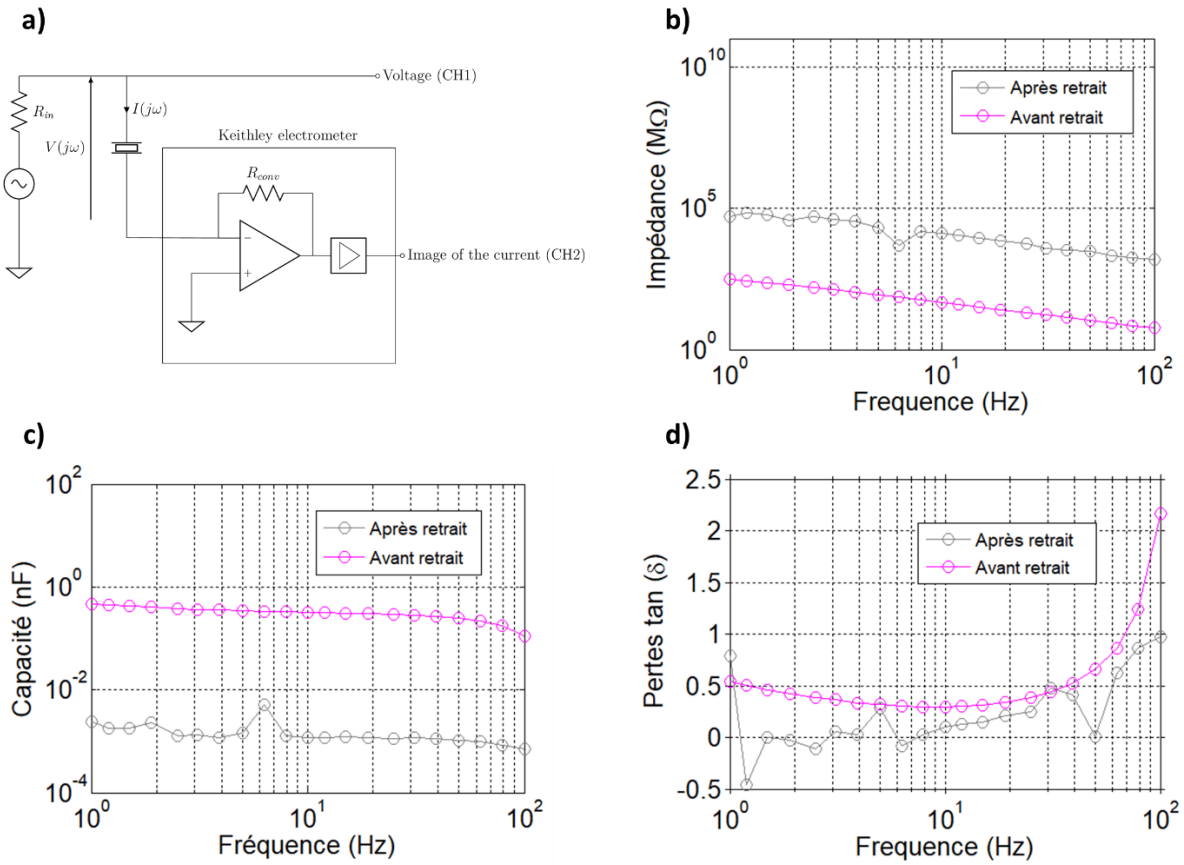


Figure 3-50: Mesure d'impédance. a) Circuit réalisé pour la mesure. b) Impédances en fonction de la fréquence. c) Capacité en fonction de la fréquence. d) Pertes en fonction de la fréquence.

Les impédances et capacités mesurées sur les SNGs avant et après retrait du substrat silicium sont représentées dans le Tableau 3-17. Lorsqu'on retire le SNG du substrat rigide, l'impédance augmente de 87 MΩ à 21 000 MΩ. La capacité du dispositif quant à elle passe de 0.35 nF à 0.001 nF.

Tableau 3-17: Impédances et capacités mesurées avant et après retrait des SNGs du substrat silicium, obtenu à 5Hz.

	Impédance (MΩ)	**Capacité (nF)**
Avant retrait	87	0,35
Après retrait	21×10^3	0,001

Ces changements de capacité peuvent être liés au procédé de retrait des SNGs. Ce retrait mécanique peut donc avoir des conséquences électriques via les électrodes métalliques, où il va y avoir des craquelures, affectant les performances des SNGs. Une autre raison peut être le détachement des NFs du substrat. Cette hypothèse est supportée par le fait que l'impédance

interne est très grande alors que les performances légèrement dégradées, mais toujours dans le même ordre de grandeurs qu'avant libération lorsqu'on appuie et que les NFs font à nouveau contact. Enfin, le contact entre la colle d'argent et le métal peut avoir été endommagé lors de la libération de l'échantillon. Cependant cette hypothèse est peu probable car un mauvais contact donnerait des baisses de performances bien plus significatives.

Le Tableau 3-18 résume les performances des SNGs réalisés précédemment dans l'équipe en intégrant une couche mince de ZnO et celles des SNGs réalisés dans ce manuscrit où les NFs de ZnO sont directement synthétisés sur couche d'or. Le Tableau 3-18 montre une amélioration des performances lorsque les NFs sont directement synthétisés sur couche d'or. Ces premiers résultats suggèrent de privilégier les SNGs sans couche intermédiaire de ZnO, ce qui permet une réduction des étapes de fabrication.

Tableau 3-18: *Etude comparative entre les deux types de SNGs.*

	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)

En résumé, nous avons effectué une étude systématique de l'effet de la sous-couche de nucléation de ZnO sur les performances du dispositif flexibles. Deux prototypes ont été réalisés : Dans le premier cas les NFs de ZnO sont synthétisés directement sur une couche d'or qui est au même temps inferieur du dispositif. Dans le deuxième cas, les NFs sont synthétisé sur une sous couche de ZnO. Il est à noter que toutes les autres conditions expérimentales telles que la densité des NFs, l'électrode inférieure, et les conditions de caractérisation, ont été similaires. Les résultats de caractérisation obtenus montrent que la puissance crête des NFs réalisé directement sur une couche mince d'or, est 3 fois supérieure à celle d'un dispositif, intégrant des NFs réalisé sur une sous couche de ZnO. Les résultats observés peuvent s'expliquer par le fait que la présence d'une telle sous couche de ZnO entre l'électrode métallique et les NF peut augmenter la résistance de contact, ce qui a un risque de diminuer les

performances du dispositif, en raison d'une perte de potentiel à travers la sous-couche. L'intégration directe de NFs de ZnO sur des électrodes en métal réduit non seulement le coût de fabrication, mais aussi la complexité du processus de fabrication, mais améliore également les performances de récupération d'énergie.

3.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons rappelé le procédé de fabrication des VINGs à base de NFs de ZnO réalisés sur substrat rigide en silicium. Des VINGs intégrant des NFs synthétisés pour différentes concentration de l'hydroxyde d'ammonium, correspondant à différentes densités surfaciques de NFs, ont été fabriqués afin d'essayer de voir expérimentalement l'effet de la densité surfaciques des NFs. Les premiers résultats ont permis de voir qu'il y'a une puissance maximale de 0,2µW / cm², obtenue pour une densité de NFs intermédiaire correspondant à 5×10^7(/ cm²). Cependant, le contrôle de la densité surfacique des NFs par l'hydroxyde d'ammonium laisse entrevoir un compromis du fait de l'augmentation de la quantité de défauts dans les NFs avec l'augmentation de la concentration en hydroxyde d'ammonium. Afin de confirmer cette étude une nouvelle série en plus grand nombre est souhaitable.

Après une description du procédé de fabrication des PENGs flexibles (SNG) sur substrats en PDMS, des SNGs intégrant des NFs sur couche mince d'or ont été fabriqués et caractérisés. Les dispositifs SNGs présentent d'excellentes performances en termes de puissance crête de l'ordre de 2 µW, et de puissance moyenne de l'ordre de 0,25 µW lorsqu'ils sont soumis à une force de 6 N à la fréquence de 5 Hz. Cette série de SNGs fabriqués directement sur couche mince d'or a permis d'augmenter la puissance obtenue comparé aux SNGs intégrant des NFs sur couche mince de ZnO; les valeurs de puissances crête correspondantes étant de 2 µW et 0,6 µW respectivement. Cependant, des améliorations doivent être encore réalisées sur l'étape de libération des SNGs des substrats rigides utilisés pour leur fabrication. En effet, des fissurations peuvent exister sur les électrodes métalliques qui peuvent réduire les performances. Des solutions ont été proposées pour contourner ce problème, comme le remplacement des électrodes rigides par des électrodes flexibles à base de NFs, ou l'utilisation d'un traitement chimique pour la libération des échantillons.

Références bibliographiques:

[1] Xu S, Qin Y, Xu C, Wei Y, Yang R and Wang Z L 2010 Self-powered nanowire devices. *Nat. Nanotechnol.* **5** 366

[2] Zhu G, Yang R, Wang S and Wang Z L 2010 Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array *Nano Lett.* **10** 3151–5

[3] Wang Z L and Wu W 2012 Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered

micro-/nanosystems *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51** 11700–21

[4] Tao R, Parmar M, Ardila G, Oliveira P and Marques D 2017 Performance of ZnO based piezo-generators under controlled compression *Semicond. Sci. Technol.* **32** 64003

[5] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures *Phys. Procedia* **70** 858–62

[6] Zhu G, Wang A C, Liu Y, Zhou Y and Wang Z L 2012 Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 v output voltage *Nano Lett.* **12** 3086–90

[7] Romano G, Mantini G, Carlo A Di, Amico A D, Falconi C and Wang Z L 2011 Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators *Nanotechnology* **22** 465401

[8] Tao R, Ardila G, Montes L and Mouis M 2015 Modeling of semiconducting piezoelectric nanowires for mechanical energy harvesting and mechanical sensing *Nano Energy* **14** 62–76

[9] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2014 Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* **24** 971–7

[10] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31

[11] Hinchet R 2016 *Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs. Application aux capteurs et recuperateurs d'énergie mecaniques* (Université de Grenoble)

[12] Tao R 2018 *Piezoelectric generators based on semiconducting nanowires : simulation and experiments* (UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES)

[13] Sohn J I, Cha S N, Song B G, Lee S, Kim S M, Ku J, Kim H J, Park Y J, Choi B L, Wang Z L, Kim J M and Kim K 2013 Engineering of efficiency limiting free carriers and an interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation *Energy Environ. Sci.* **6** 97–104

[14] Kim J, Kim M, Lee M S, Kim K, Ji S, Kim Y T, Park J, Na K, Bae K H, Kim H K, Bien F, Lee C Y and Park J U 2017 Wearable smart sensor systems integrated on soft contact lenses for wireless ocular diagnostics *Nat. Commun.* **8** 14997

[15] Li J, Esteban-Fernández de Ávila B, Gao W, Zhang L and Wang J 2017 Micro/nanorobots for biomedicine: Delivery, surgery, sensing, and detoxification *Sci. Robot.* **2**

[16] Wang Z L 2012 Self-powered nanosensors and nanosystems *Adv. Mater.* **24** 280–5

[17] Bhat A S 2014 Nanobots: the future of medicine *Int. J. Manag. Eng. Sci.* **5** 44–9

[18] Carlioz L 2009 *Générateur piézoélectrique à déclenchement thermo-magnétique* (Institut Polytechnique de Grenoble)

[19] Razykov T M, Ferekides C S, Morel D, Stefanakos E, Ullal H S and Upadhyaya H M 2011 Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects *Sol. Energy* **85** 1580–608

[20] Marzencki M 2007 *Conception de microgénérateurs intégrés pour systèmes sur puce autonomes* (UNIVERSITE JOSEPH FOURIER)

[21] Roundy S J 2003 *Energy scavenging for wireless sensor nodes with a focus on vibration to electricity conversion* (University of California, Berkeley)

[22] Shenck N S and Paradiso J A 2001 Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics *IEEE Micro* 30–42

[23] Basset P, Galayko D, Paracha A M, Marty F, Dudka A and Bourouina T 2009 A batch-fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester *J. Micromechanics Microengineering* **19** 115025

[24] Saha C R, O'Donnell T, Wang N and McCloskey P 2008 Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion *Sensors Actuators, A Phys.* **147** 248–53

[25] Most S, Kluge M, Heinz J and and G. Krotz 2010 A new high efficiency bidirectional electromagnetic vibration energy harvester for aeronautical applications *Proc. PowerMEMS* 115–8

[26] Anton S R and Sodano H A 2007 A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006) *Smart Mater. Struct.* **16** R1

[27] Defosseux M, Allain M, Defay E and Basrour S 2012 Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process *Sensors Actuators A Phys.* **188** 489–94

[28] Tonisch K, Cimalla V, Foerster C, Romanus H, Ambacher O and Dontsov D 2006 Piezoelectric properties of polycrystalline AlN thin films for MEMS application *Sensors Actuators, A Phys.* **132** 658–63

[29] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P and Fiorentini V 2001 First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory *Phys. Rev. B* **64** 45208

[30] Catti M, Noel Y and Dovesi R 2003 Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations *J. Phys. Chem. Solids* **64** 2183–90

[31] Huang C Te, Song J, Tsai C M, Lee W F, Lien D H, Gao Z, Hao Y, Chen L J and Wang Z L 2010 Single-InN-Nanowire Nanogenerator with Upto 1 V Output Voltage *Adv.*

Mater. **22** 4008–13

[32] Lee K Y, Kim D, Lee J H, Kim T Y, Gupta M K and Kim S W 2014 Unidirectional high-power generation via stress-induced dipole alignment from ZnSnO3 nanocubes/polymer hybrid piezoelectric nanogenerator *Adv. Funct. Mater.* **24** 37–43

[33] Kang H B, Chang J, Koh K, Lin L and Cho Y S 2014 High quality Mn-doped (Na,K)NbO 3 nanofibers for flexible piezoelectric nanogenerators *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10576–82

[34] Kang P G, Lee T K, Ahn C W, Kim I W, Lee H H, Choi S B, Sung K D and Jung J H 2015 Vertically aligned epitaxial KNbO3 nanorod array for piezoelectric energy harvester and second harmonic generator *Nano Energy* **17** 261–8

[35] Wang Z L and Song J 2006 Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays *Science (80-.).* **312** 242–6

[36] Wang X, Song J, Liu J and Zhong L W 2007 Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves *Science (80-.).* **316** 102–5

[37] Park K Il, Jeong C K, Ryu J, Hwang G T and Lee K J 2013 Flexible and large-area nanocomposite generators based on lead zirconate titanate particles and carbon nanotubes *Adv. Energy Mater.* **3** 1539–44

[38] Park K Il, Lee M, Liu Y, Moon S, Hwang G T, Zhu G, Kim J E, Kim S O, Kim D K, Wang Z L and Lee K J 2012 Flexible nanocomposite generator made of BaTiO3 nanoparticles and graphitic carbons *Adv. Mater.* **24** 2999–3004

[39] Shin S H, Kim Y H, Lee M H, Jung J Y, Seol J H and Nah J 2014 Lithium-doped zinc oxide nanowires-polymer composite for high performance flexible piezoelectric nanogenerator *ACS Nano* **8** 10844–50

[40] Yang R, Qin Y, Dai L and Wang Z L 2009 Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires *Nat. Nanotechnol.* **4** 34

[41] Wang Z L, Yang R, Zhou J, Qin Y, Xu C, Hu Y and Xu S 2010 Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics *Mater. Sci. Eng. R Reports* **70** 320–9

[42] Kacimi A El, Pauliac-vaujour E, Dell O and Eymery J 2018 Piezo-potential generation in capacitive flexible sensors based on GaN horizontal wires *Nanomaterials* **8** 426

[43] Qin Y, Wang X and Wang Z L 2008 Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging *Nature* **451** 809

[44] Jamond N, Chrétien P, Houzé F, Lu L, Largeau L, Maugain O, Travers L, Harmand J C, Glas F, Lefeuvre E, Tchernycheva M and Gogneau N 2016 Piezo-generator integrating a vertical array of GaN nanowires. *Nanotechnology* **27** 325403

[45] Opoku C, Dahiya A S and Oshman C 2015 Fabrication of high performance field-effect

transistors andpractical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704

[46] Dahiya A S, Morini F, Boubenia S, Nadaud K, Alquier D and Poulin-Vittrant G 2018 Organic / inorganic hybrid stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics *Adv. Mater. Technol.* **3** 1700249

[47] Pradel K C, Wu W, Ding Y and Wang Z L 2014 Solution-derived ZnO homojunction nanowire films on wearable substrates for energy conversion and self-powered gesture recognition *Nano Lett.* **14** 6897–905

[48] Yeo W H, Kim Y S, Lee J, Ameen A, Shi L, Li M, Wang S, Ma R, Jin S H, Kang Z, Huang Y and Rogers J A 2013 Multifunctional epidermal electronics printed directly onto the skin *Adv. Mater.* **25** 2773–8

[49] Park S, Kim H, Vosgueritchian M, Cheon S, Kim H, Koo J H, Kim T R, Lee S, Schwartz G, Chang H and Bao Z 2014 Stretchable energy-harvesting tactile electronic skin capable of differentiating multiple mechanical stimuli modes *Adv. Mater.* **26** 7324–32

[50] Lee J H, Lee K Y, Gupta M K, Kim T Y, Lee D Y, Oh J, Ryu C, Yoo W J, Kang C Y, Yoon S J, Yoo J B and Kim S W 2014 Highly stretchable piezoelectric-pyroelectric hybrid nanogenerator *Adv. Mater.* **26** 765–9

[51] Kim D H, Lu N, Ghaffari R, Kim Y S, Lee S P, Xu L, Wu J, Kim R H, Song J, Liu Z, Viventi J, De Graff B, Elolampi B, Mansour M, Slepian M J, Hwang S, Moss J D, Won S M, Huang Y, Litt B and Rogers J A 2011 Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy *Nat. Mater.* **10** 316

[52] Li Z, Zhu G, Yang R, Wang A C and Wang Z L 2010 Muscle-driven in vivo nanogenerator *Adv. Mater.* **22** 2534–7

[53] Yang R, Qin Y, Li C, Zhu G and Lin Wang Z 2009 Converting biomechanical energy into electricity by a muscle-movement-driven nanogenerator *Nanoletters* **9** 1201–5

[54] Wang Y, Wang L, Yang T, Li X, Zang X, Zhu M, Wang K, Wu D and Zhu H 2014 Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring *Adv. Funct. Mater.* **24** 4666–70

[55] Zhu J, Dexheimer M and Cheng H 2017 Reconfigurable systems for multifunctional electronics *npj Flex. Electron.* **1** 8

[56] Lu D and Liu Z 2012 Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging *Nat. Commun.* **3** 1205

[57] Fan F R, Tang W and Wang Z L 2016 Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics *Adv. Mater.* **28** 4283–305

[58] Jeong C K, Lee J, Han S, Ryu J, Hwang G T, Park D Y, Park J H, Lee S S, Byun M, Ko S H and Lee K J 2015 A hyper-stretchable elastic-composite energy harvester *Adv.*

Mater. **27** 2866–75

[59] Jung J H, Lee M, Hong J-I, Ding Y, Chen C-Y, Chou L-J and Wang Z L 2011 Lead-free NaNbO3 nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator *ACS Nano* **5** 10041–6

[60] Park K-I, Xu S, Liu Y, Hwang G-T, Kang S-J L, Wang Z L and Lee K J 2010 Piezoelectric BaTiO3 thin film nanogenerator on plastic substrates *Nano Lett.* **10** 4939–43

[61] Jung J H, Chen C Y, Yun B K, Lee N, Zhou Y, Jo W, Chou L J and Wang Z L 2012 Lead-free KNbO3 ferroelectric nanorod based flexible nanogenerators and capacitors *Nanotechnology* **23** 375401

[62] Xu S, Yeh Y W, Poirier G, McAlpine M C, Register R A and Yao N 2013 Flexible piezoelectric PMN-PT nanowire-based nanocomposite and device *Nano Lett.* **13** 2393–8

[63] Gupta M K, Kim S W and Kumar B 2016 Flexible high-performance lead-free Na0.47K0.47Li0.06NbO3 microcube-structure-based piezoelectric energy harvester *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 1766–73

[64] Gao M, Li L, Li W, Zhou H and Song Y 2016 Micropatterning: Direct writing of patterned, lead-free Nanowire aligned flexible piezoelectric device *Adv. Sci.* **3** 1600120

[65] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2012 Design and guideline rules for the performance improvement of vertically integrated nanogenerator *J. Energy Power Eng.* **7** 1816

[66] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31

[67] Nadaud K, Morini F, Dahiya A S, Justeau C, Boubenia S, Rajeev K P, Alquier D and Poulin-Vittrant G 2018 Double buffer circuit for the characterization of piezoelectric nanogenerators based on ZnO nanowires *Appl. Phys. Lett.* **112** 63901

[68] Guo L and DeWeerth S P 2010 An Effective Lift-Off Method for Patterning High-Density Gold Interconnects on an Elastomeric Substrate *Small* **6** 2847–52

[69] Kung Y C, Clemens D L, Lee B Y and Chiou P Y 2015 Tunable dielectrophoresis for sheathless 3D focusing *IEEE* 196–9

Chapitre 4. Etude numérique des PENGs à base de NFs de ZnO

La modélisation des NFs de ZnO en vue de l'application capteur ou récupérateur d'énergie mécanique, peut être abordée à deux échelles : à l'échelle du NF, pour une compréhension de la conversion électromécanique, ou à l'échelle du dispositif complet (nanogénérateur appelé PENG). Dans ce manuscrit, les simulations sont réalisées par la méthode des éléments finis (FEM) à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Dans un premier temps, j'ai étudié l'effet de différents paramètres des NFs tels que leur forme ou l'effet de la nano-structuration, en considérant les NFs purement piézoélectriques. Cependant, les NFs de ZnO présentent un comportement semiconducteur de type *n*, dû à un fort taux de dopage intrinsèque, comme cela a été montré dans les précédents chapitres. J'ai donc étudié, dans un second temps, les NFs en les considérant également comme semiconducteurs. Pour cela, j'ai développé un modèle spécifique afin de pouvoir ensuite étudier l'effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique généré par le NF. L'effet de différents paramètres tels que les dimensions géométriques et la force appliquée sur le NF sur le potentiel piézoélectrique est étudié par la suite.

4.1 Les matériaux piézoélectriques pour la récupération d'énergie

Comme cela a été vu dans le troisième chapitre, différents matériaux piézoélectriques ont été examinés pour être utilisés en tant que récupérateurs d'énergie mécanique. Ces matériaux piézoélectriques peuvent être sous forme de monocristaux, céramiques massives ou sous forme de couches minces, polymères, ou nanostructures cristallines. Dans les matériaux monocristallins, la piézoélectricité est liée à la structure cristalline du matériau, où une absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire est nécessaire à l'apparition du phénomène. C'est le cas du quartz, qui est le matériau piézoélectrique le plus connu. Cependant, le couplage électromécanique dans ce matériau est faible et le rend inintéressant pour la récupération d'énergie. Parmi les céramiques, celles à base de titano-zirconate de plomb (PZT) sont les plus couramment utilisées en récupération d'énergie [1,2]. Cela est dû à leurs excellentes propriétés piézoélectriques. Cependant, la synthèse du PZT nécessite des hautes températures, puisque leur frittage est généralement effectué à plus de 1000°C [3]. Certains polymères peuvent également être piézoélectriques, en appliquant un champ électrique intense afin d'aligner les chaînes de molécules, tels que le PVDF. L'avantage de ces derniers est leur flexibilité ainsi que leur biocompatibilité, mais aussi le fait qu'ils peuvent être synthétisés sous différentes formes

[4]. Cependant, ces matériaux possèdent un coefficient de couplage faible comparé aux céramiques. Certains semi-conducteurs sont piézoélectriques. Ils appartiennent au groupe II-VI, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), ou au groupe III-V, tels que le nitrure de gallium (GaN) et le nitrure d'aluminium (AlN). Ces matériaux cristallisent sous différentes formes, mais seule la phase wurtzite est piézoélectrique. Contrairement aux céramiques, ces matériaux n'ont pas besoin d'être polarisés avant utilisation. Parmi ces semi-conducteurs piézoélectriques, les recherches sont nombreuses sur les NFs de ZnO comme candidat pour la récupération piézoélectrique. Les NFs de ZnO peuvent être synthétisés à basses températures, ce qui permet leur utilisation sur différents types de substrats. Enfin, les propriétés piézoélectriques de ces NFs sont plus élevées que pour le ZnO massif [5–9].

Figure de mérite (FOM) des récupérateurs d'énergie mécanique :

Afin d'obtenir des récupérateurs performants, la sélection des matériaux est un critère important. Des figures de mérite (Figure of Merit en anglais, ou FOM) sont définies dans la littérature pour réaliser une comparaison entre les matériaux piézoélectriques dans l'idée de les intégrer dans des dispositifs de récupération d'énergie. Ces FOM sont exprimées en fonction des propriétés mécaniques, diélectriques et piézoélectriques du matériau. Plus précisément, il s'agit des coefficients figurant dans les équations statiques de la piézoélectricité (Tableau 4-19). Les notations sont rassemblées dans le Tableau 4-20. Dans les équations de la piézoélectricité, les exposants E, T, D, S appliqués aux coefficients électromécaniques (Tableau 4-19) indiquent que la grandeur considérée est constante. Par exemple c^E est le coefficient de rigidité à champ électrique constant ou nul. En outre, l'exposant t indique la transposition de la matrice considérée.

Tableau 4-19: Equations statiques de la piézoélectricité.

	Grandeurs mécaniques	**Grandeurs électriques**
(S, D) en fonction de (E, T)	$S = s^E T + d^t E$	$D = \varepsilon^T E + d\,T$
(T, D) en fonction de (E, S)	$T = c^E S - e^t E$	$D = \varepsilon^S E + e\,S$
(S, E) en fonction de (D, T)	$S = s^D T + g^t D$	$E = \beta^T D - g\,T$
(T, E) en fonction de (D, S)	$T = c^D S - h^t D$	$E = \beta^S D - h\,S$

Tableau 4-20: Grandeurs et coefficients mis en jeu dans les équations piézoélectriques.

Type	Nom	Signification	Unité
Electrique	D E ε β	Déplacement électrique Champs électrique Permittivité électrique Inverse de la permittivité électrique	C / m^2 V / m F / m m / F
Mécanique	S T c s	Déformation relative Contrainte Rigidité Souplesse	 N / m^2 N / m^2 m^2 / N
Piézoélectrique	h e g d	Coefficient reliant S et E à D constant Coefficient reliant S et D à E constant Coefficient reliant T et E à D constant Coefficient reliant T et D à E constant	N / C ou V / m N / Vm ou C / m^2 m^2 /C ou Vm / N m / V ou C / N

Priya et al. [10] ont défini une FOM (Équation 4-10), dans le cas d'un barreau long (pour se placer dans le cas du mode 33) soumis à une contrainte mécanique statique. Cette FOM est directement le produit des coefficients piézoélectriques g_{33} et d_{33} :

$$FOM = g_{33} \times d_{33} \qquad \text{Équation 4-10}$$

En effet, en utilisant les équations piézoélectriques (Tableau 4-19) simplifiées au seul mode 33, la tension en circuit ouvert d'un barreau piézoélectrique, soumis à une force *F* statique, est définie par l'Équation 4-11, avec *t*, l'épaisseur du matériau piézoélectrique, et *A* sa surface. La densité volumique d'énergie électrique u_e est quant à elle définie par l'Équation 4-12:

$$V = \frac{g_{33} \times F \times t}{A} \qquad \text{Équation 4-11}$$

$$u_e = \frac{1}{2} (g_{33} \times d_{33}) \left(\frac{F}{A}\right)^2 \qquad \text{Équation 4-12}$$

Priya et al. [10] montrent ainsi que l'efficacité de la conversion électromécanique par les matériaux piézoélectriques est liée non seulement au coefficient piézoélectrique g_{33}, mais aussi au produit des deux coefficients piézoélectriques $g_{33} \times d_{33}$. Cette FOM théorique permet de comparer différents matériaux sans réaliser de prototypes, mais elle ne prend pas en compte les pertes. C'est donc une FOM « a priori ».

Afin de comparer entre eux différents dispositifs de récupération d'énergie, nous pouvons également comparer la puissance générée par chaque générateur. Le but est alors de s'appuyer sur une FOM expérimentale, « a posteriori », c'est-à-dire calculée après réalisation et caractérisation de prototypes. Cependant, dans ce cas, le volume du dispositif et la sollicitation mécanique doivent être pris en compte. La FOM est alors exprimée en fonction des grandeurs de sortie normalisées, comme la densité surfacique ou volumique de puissance [11], la densité de puissance normalisée par l'amplitude au carré de l'accélération des vibrations incidentes [12] et l'efficacité [13]. La densité volumique de puissance tient compte du volume du dispositif mais ne permet la comparaison entre les récupérateurs d'énergie qu'à la condition qu'ils soient soumis à la même sollicitation appliquée. Une autre figure de mérite, tenant compte de la sollicitation appliquée, est proposée par *S.P. Beeby et al*. [12]. Cette FOM correspond à la densité de puissance normalisée par l'amplitude au carré de l'accélération des vibrations appliquées. Une autre figure de mérite, proposé par *Mitcheson et al.* [13], définit l'efficacité du récupérateur comme l'énergie récupérée sur l'énergie maximale (Équation 4-13). Cette définition permet de mesurer à quel point un dispositif s'approche de l'optimum. *Mitcheson et al*. [14] ont par la suite développé une autre figure de mérite suggérant la comparaison du récupérateur d'énergie à un dispositif de référence. Ce dispositif de référence a le même volume que le récupérateur considéré et possède une masse inertielle en or (de densité ρ_{Au}). En remplaçant la puissance maximale de l'Équation 4-13 par la puissance du dispositif de référence, on obtient la figure de mérite selon Équation 4-14.

$$\mathrm{e} = \frac{Puissance\ récupérée}{Puissance\ maximale\ récupérable} \qquad \text{Équation 4-13}$$

$$\mathrm{FOM}_V = \frac{Puissance\ récupérée}{\frac{1}{16} Y_0 \rho_{Au} V^{\frac{4}{3}} w^2} \qquad \text{Équation 4-14}$$

Le Tableau 4-21 illustre les propriétés de quelques matériaux piézoélectriques pouvant être utilisés pour la récupération d'énergie.

Tableau 4-21: Figures de mérite de différents matériaux piézoélectriques.

Matériau	d_{33} (10^{-12}) C / N	g_{33} (10^{-2}) m^2 / C	$g_{33} \times d_{33}$ (10^{-12}) m^2 / N
AlN	4,9	5.5	0.26
PVDF	−34	49	11
PZT	370	2,5	9,3
ZnO	12	10	1,2

Nous pouvons constater, à partir du Tableau 4-21, que le ZnO ne possède pas les meilleures figures de mérite. Cependant, d'autres critères importants entrent en jeu pour la sélection du matériau piézoélectrique tel que sa biocompatibilité, sa flexibilité mécanique et son procédé de synthèse. Le ZnO possède l'avantage d'être synthétisé à basse température, sous différentes formes indépendamment de la nature du matériau utilisé pour le substrat. De plus, il possède l'avantage d'être compatible avec les normes environnementales, qui sont un des critères importants à prendre en compte dans le choix des matériaux, au moment du durcissement des directives européennes.

4.2 Simulations numériques de NFs purement piézoélectriques:

Dans cette partie, les NFs de ZnO sont considérés comme des NFs purement piézoélectriques, où les propriétés semi-conductrices ne sont pas prises en compte. Par conséquent, la physique utilisée est celle des diélectriques.

4.2.1 Etat de l'art :

Les matériaux piézoélectriques convertissent une énergie mécanique en une énergie électrique lorsque le matériau est soumis à une déformation mécanique. La sollicitation mécanique appliquée peut être une force ou une accélération qui met ainsi le système en vibration. La sollicitation mécanique peut être située dans une bande de fréquence quasi-statique (très faible devant la fréquence de résonance du dispositif) ou dynamique, à la résonance du dispositif piézoélectrique, ou hors résonance. Possédant une fréquence de résonance de l'ordre de la centaine de MHz, les NFs de ZnO fonctionnent donc bien très en dessous de leurs modes de résonance lorsqu'ils sont soumis à des contraintes ou vibrations disponibles dans l'environnement, généralement de quelques Hz à quelques centaines de Hz au maximum [15]. Deux principaux modes de déformations mécaniques des NFs sont reportés dans la littérature : La flexion et la compression des NFs suivant leurs axes principaux (Figure 4-51). Lorsque les NFs sont soumis à une force latérale, un potentiel asymétrique se développe avec des lignes

équipotentielles parallèles à l'axe neutre du NF. Un potentiel positif est généré du côté du NF qui est en extension, et un potentiel négatif du côté du NF en compression.

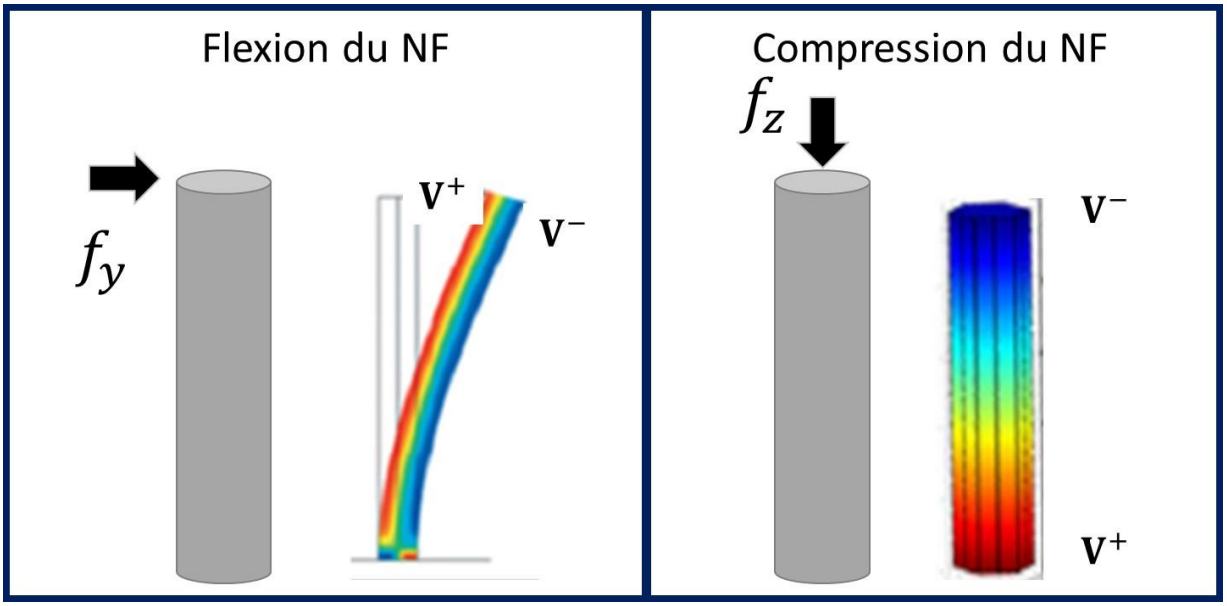


Figure 4-51 : Les différents modes de déformations des NFs.

Dans cette partie, l'état de l'art est focalisé sur la modélisation de la compression des NFs de ZnO (Figure 4-51), étant donné que les caractérisations fonctionnelles effectuées sur les PENGs, dans ce manuscrit, correspondent à une compression axiale.

Bien que les NFs de ZnO soient des semi-conducteurs, plusieurs équipes de recherche ont étudié ces derniers en les considérant purement piézoélectriques, pour une première approche simplifiée. En effet, lorsque les NFs de ZnO sont également considérés comme semi-conducteurs, les équations de couplage entre propriétés piézoélectriques et semi-conductrices deviennent non linéaires. Différents modèles existent, certains étudiant le cas d'un NF seul, d'autres portant sur des NFs encapsulés dans une matrice polymère. Je présente donc un état de l'art en deux parties, l'une sur la modélisation d'un NF seul, l'autre sur la modélisation de NFs entourés de la matrice polymère.

Etat de l'art sur la modélisation d'un NF seul

L'effet des dimensions du NF sur la distribution du potentiel électrique à l'intérieur du NF piézoélectrique est étudié par *Serairi et al*. [16]. Il s'agit d'une simulation FEM réalisée en statique et en circuit ouvert, en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics®. Dans cette étude, les NFs sont considérés cylindriques avec un diamètre uniforme sur toute la longueur. Afin

d'étudier l'effet de la longueur des NFs, le diamètre et la force ont été fixés à 50 nm et 70 nN, respectivement. La longueur des NFs varie, elle, de 600 nm à 1200 nm. Puis, l'effet du diamètre a été étudié en fixant la longueur et la force à 800 nm et 70 nN, respectivement. Le potentiel électrique est la variable de sortie choisie pour évaluer l'efficacité de la conversion piézoélectrique. Les résultats obtenus dans ces études sont représentés sur la Figure 4-52. Le potentiel électrique est proportionnel à la longueur des NFs et inversement proportionnel au diamètre des NFs. En effet, lorsque le diamètre des NFs augmente, la surface des NFs augmente et donc la pression exercée sur le NF diminue, ce qui conduit à un potentiel qui diminue. Pour maximiser le potentiel électrique des NFs, il faut donc privilégier des NFs fins et longs pour favoriser la récupération d'énergie.

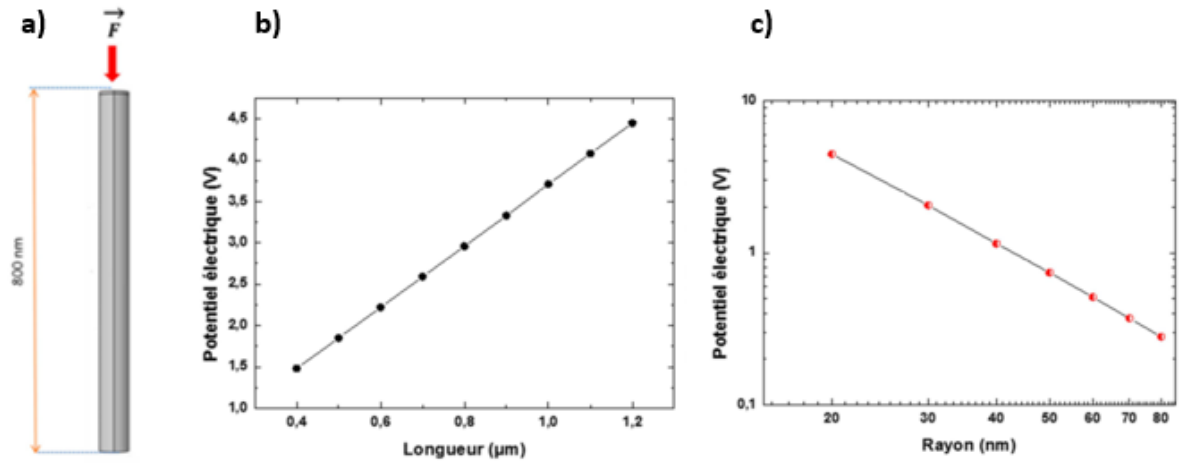


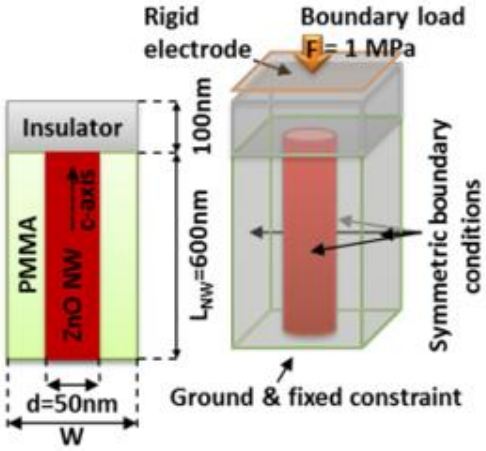
Figure 4-52: Étude réalisée par Serairi et al. [16]. *a) le NF modélisé, b) le potentiel électrique obtenu en fonction de la variation de la longueur du NF, c) le potentiel électrique obtenu en fonction du diamètre du NF.*

Etat de l'art sur la modélisation d'un NF seul entouré de polymère

La structure des PENGs prototypes présentés dans ce manuscrit est constituée d'un réseau de NFs piézoélectriques encapsulés dans une matrice de polymère. Des modèles numériques ont été développés dans la littérature afin d'étudier le fonctionnement de ces PENGs et de voir l'effet des paramètres influençant les performances de ces structures. *Hinchet et al.* [17] ont mené des simulations numériques par méthode FEM en utilisant COMSOL. La cellule élémentaire de référence du PENG est composée d'un NF de ZnO encapsulé par une matrice de polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont les faces inférieure et supérieure du composite sont munies d'une électrode métallique (Tableau 4-22). Les propriétés

piézoélectriques et mécaniques des NFs correspondent dans ce cas à celle du ZnO massif. Les conditions de simulation sont présentées dans le Tableau 4-22.

Tableau 4-22: Conditions de simulation dans l'étude de Hinchet et al. [17]

	Conditions de simulation
	<u>Conditions aux limites</u> : **Face supérieure polymère :** Application d'une pression de 1 MPa Potentiel flottant **Face inférieure :** Condition d'encastrement Masse électrique <u>Dimension géométrique :</u> Longueur NF : 600 nm Diamètre NF : 50 nm PMMA : 700 nm avec 100 nm au-dessus du NFs <u>Propriétés :</u> Module de Young NF : 111 GPa Permittivité relative NF : 8,9 Module de Young PMMA : 3 GPa Permittivité relative PMMA : 3

Cette étude a mis en évidence que l'énergie mécanique n'est pas transférée complètement entre la face supérieure du polymère et le haut du NF, car le champ de contraintes est dévié autour du NF. De même, l'énergie électrique n'est pas transmise parfaitement entre le haut du NF et l'électrode supérieure, une partie de cette énergie étant stockée ou dissipée dans la couche de polymère. Afin de limiter ces problèmes, *Hinchet et al.* ont réalisé des simulations pour différents matériaux diélectriques : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le nitrure de silicium (Si_3N_4) et l'alumine (Al_2O_3). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 4-53. La déviation du champ de contraintes autour du NF peut être limitée en utilisant un matériau de module d'Young élevé comme l'Al_2O_3. En outre, un isolant avec une permittivité élevée, comme le Si_3N_4, permet d'améliorer le transfert d'énergie électrique vers l'électrode, en

diminuant les pertes diélectriques. Dans cette étude, le choix du Si_3N_4 s'est révélé être un bon compromis car il possède à la fois un module d'Young et une permittivité assez élevés.

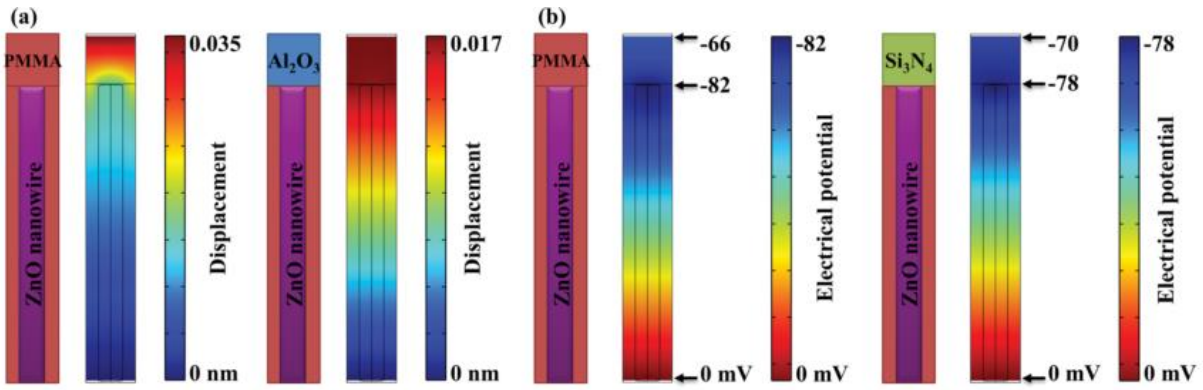


Figure 4-53: Etude de différents matériaux isolants pour la couche supérieure de polymère selon Hinchet et al. [17]

L'effet de la densité surfacique des NFs est ensuite étudié dans le même article [17]. Pour faire cela, ils ont introduit un paramètre défini comme le ratio du diamètre (D) du NF sur la largeur de la cellule élémentaire(W) (*Figure* 4-54). Dans cette étude, un ratio de 1 correspond à une forte densité surfacique de NFs, équivalente à 4×10^{10} cm^{-2}, et un ratio de 0,1 à une densité de $4 \times 10^{8} cm^{-2}$. Les résultats de simulation, présentés sur la Figure 4-54, montrent qu'un optimum de potentiel électrique est obtenu pour un ratio de 0,5. Cette étude a été menée pour différents matériaux diélectriques. Le ratio optimal (maximisant l'énergie électrique) varie quant à lui toujours de 0,45 à 0,5, selon le module d'Young et la permittivité du matériau diélectrique. Ces simulations ont été comparées dans le cas d'un PENG constitué d'une couche mince de ZnO ayant la même épaisseur et les mêmes propriétés que les NFs de ZnO (Figure 4-54). Ainsi, les NGs intégrant des NFs de ZnO peuvent générer un potentiel électrique 3.3 fois supérieur et ont une capacité 2 fois inférieure à celle du dispositif à couche mince de ZnO. De plus, en utilisant une densité moyenne de NFs (ratio =0,5), il est possible de générer jusqu'à 5,6 fois plus d'énergie qu'une couche mince, tout en gardant la même efficacité.

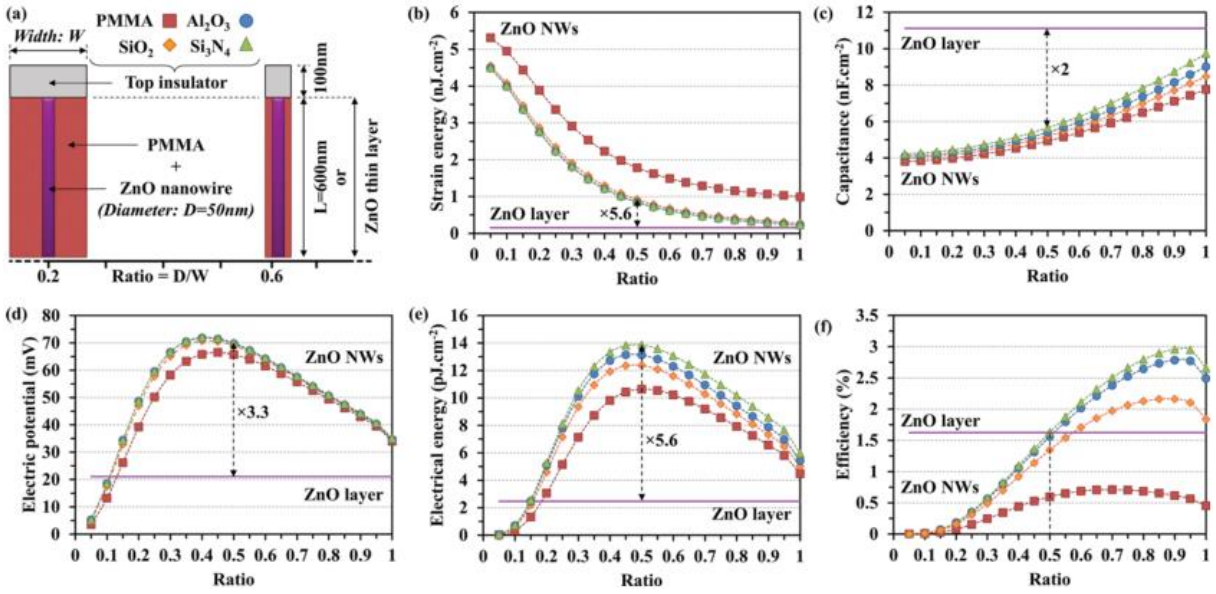


Figure 4-54: Résultats de simulation étudiant l'effet de la densité surfacique selon Hinchet et al. [17]. *a) structure simulée, b) densité d'énergie mécanique, c) capacité du dispositif, d) potentiel électrique récupéré sur la face supérieure du polymère, e) énergie électrique, f) efficacité, le tout en fonction du ratio du diamètre des NFs par la largeur de la cellule élémentaire.*

Hinchet et al. [17] ont également étudié l'effet des dimensions géométriques des NFs, toujours par simulation FEM. L'étude a consisté à faire varier la longueur du NF de 600 nm à 2500 nm en fixant le diamètre à 50 nm, ce qui correspond à un rapport d'aspect variant de 12 à 50 ; puis à faire varier le diamètre de 24 nm à 2400 nm, la longueur étant fixée à 600 nm, ce qui correspond à une diminution du rapport d'aspect de 25 à 0,25. Les résultats, présentés sur la Figure 4-55, montrent qu'une diminution du rapport d'aspect engendre une diminution de la densité d'énergie mécanique et électrique stockée, ainsi qu'une diminution de l'efficacité du dispositif. Cette conclusion rejoint celle de *Serairi et al.* [16] concernant un NF seul (sans polymère environnant).

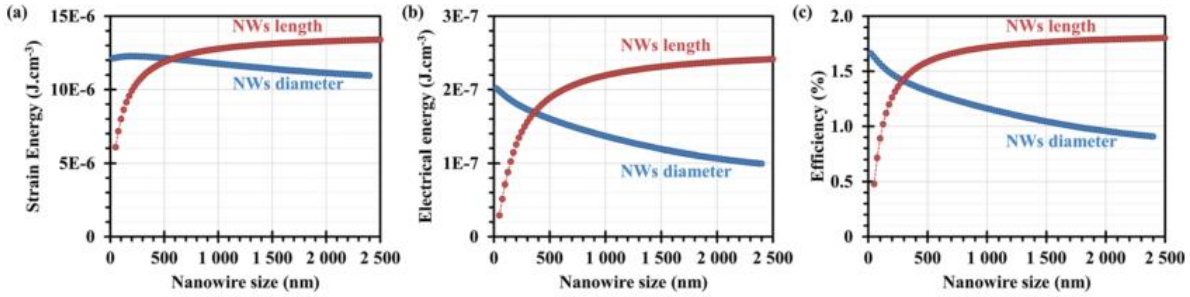


Figure 4-55: Effet de la longueur et du diamètre selon Hinchet et al. [17]. *a) énergie mécanique, b) énergie électrique, c) efficacité, tous représentés en fonction des dimensions du NF.*

D'après ces études réalisées par *Hinchet et al.* [17], pour maximiser les performances des PENGs, il est préférable d'avoir des NFs fins et longs avec une densité surfacique optimale correspondant à un ratio voisin de 0,5. De plus, le potentiel électrique généré par le PENG est supérieur à celui d'un film mince présentant la même épaisseur que le NF de ZnO (600 nm).
Les études montrées précédemment considèrent des NFs parfaitement alignés et verticalement disposés sur le substrat. Cependant, avec la croissance hydrothermale (mais également avec d'autres méthodes, comme la croissance MOCVD), les NFs synthétisés ne sont pas toujours parfaitement alignés perpendiculairement au substrat. *Tao et al.* [18], ont étudié l'effet du non - alignement des NFs sur les performances des PENGs, en effectuant des simulations FEM d'une cellule élémentaire, en statique et en circuit ouvert. La cellule élémentaire est constituée de NFs de ZnO dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), avec le nitrure de silicium (Si_3N_4) comme couche supérieure de matériau diélectrique. Les résultats ont montré que pour une cellule élémentaire intégrant entre 36 et 64 NFs, un angle d'inclinaison de 12° a pour conséquence de réduire le potentiel électrique généré d'au moins 14 % par rapport à des NFs parfaitement verticaux. Par conséquent, pour maximiser les performances des dispositifs PENG, les NF parfaitement alignés verticalement au substrat sont privilégiés.

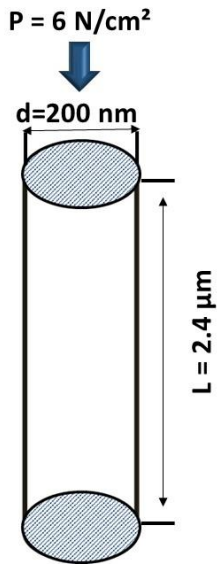
4.2.2 Résultats des simulations FEM d'un matériau purement piézoélectrique

4.2.1 Choix du matériau piézoélectrique

Cette étude vise à comparer 4 matériaux piézoélectriques habituellement utilisés en récupération d'énergie [1,19,20] : l'AlN, le PZT-5A, le PVDF et le ZnO. Pour ce faire, j'ai réalisé une simulation FEM et un calcul analytique de la tension générée par un NF représenté par un barreau de section cylindrique, sous l'effet d'une compression statique et en circuit

ouvert. Dans la présente étude, on ne prend pas en compte les pertes diélectriques, piézoélectriques, ni mécaniques. Les dimensions géométriques du NF correspondent aux NF de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale comme décrit dans le premier chapitre. Une pression *P* est appliquée sur la face supérieure, suivant la direction *z*, causant ainsi la compression du NF. Les conditions de simulation sont récapitulées dans le Tableau 4-23. Les grandeurs considérées pour comparer les matériaux sont le potentiel (Équation 4-11) et l'énergie électrique (Équation 4-12).

Tableau 4-23: Conditions de simulation utilisées pour l'étude comparative des 4 matériaux piézoélectriques AlN, PZT-5A, PVDF et ZnO.

	Conditions de simulation
	Pertes mécaniques, piézoélectriques et diélectriques nulles Conditions aux limites : **Face supérieure :** Application d'une force surfacique de 6 N / cm² Potentiel flottant **Face inférieure :** Condition d'encastrement Masse électrique Paramètres de simulation : Taille d'élément maximale : 1.05E-7 m Taille d'élément minimale : 4.5E-9 m

Afin de calculer analytiquement la tension électrique générée par le matériau piézoélectrique, seul le mode de déformation 33 du barreau est considéré, hypothèse valable car le barreau est considéré comme très long (ce qui permet de négliger les autres modes de déformation). La tension maximale théorique générée en mode 33 et en circuit ouvert est donnée par l'Équation 4-11 et l'énergie correspondante, par l'Équation 4-12. Appliquées à un NF cylindrique de longueur L et de rayon r, la tension et l'énergie volumique sont respectivement :

$$V_{33} = g_{33} \frac{L \times F}{\pi r^2} \qquad \text{Équation 4-15}$$

$$u_e = \frac{1}{2}\,(g_{33} \times d_{33})\left(\frac{F}{\pi r^2}\right)^2 \qquad \text{Équation 4-16bis}$$

La simulation FEM est réalisée à l'aide du logiciel COMSOL. La mise en place de cette simulation se fait en plusieurs étapes. Premièrement, il faut définir la géométrie et les matériaux utilisés. Les matériaux choisis dans cette simulation sont directement pris dans la bibliothèque proposée par COMSOL (Tableau 4-24). Ensuite, il faut sélectionner le module correspondant au domaine de la physique que nous avons privilégié, ici le module mécanique des structures et le module électrostatique, regroupés dans un même module nommé MEMS. Puis, il faut définir les conditions aux limites et s'assurer de la convergence du problème. Le maillage de la structure est ensuite défini, c'est un paramètre très important car l'utilisation d'un maillage non adapté (pas assez ou au contraire trop fin) peut générer des erreurs de calcul. L'étape finale est le choix de l'étude, j'ai choisi dans un premier temps une étude stationnaire.

Tableau 4-24: Propriétés des différents matériaux extraites de la bibliothèque COMSOL et utilisées dans la simulation.

Propriétés	**AIN**	**PZT-5A**	**PVDF**	**ZnO**
d_{33} [C / N]	$4{,}9 \times 10^{-12}$	$3{,}7 \times 10^{-10}$	$-3{,}4 \times 10^{-11}$	$1{,}2 \times 10^{-11}$
Permittivité relative	10,1	1700	7,7	12,64
$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_0 \varepsilon}$	$5{,}5 \times 10^{-2}$	$2{,}5 \times 10^{-2}$	$-4{,}9 \times 10^{-1}$	$1{,}0 \times 10^{-1}$
$g_{33} \times d_{33}$	$2{,}6 \times 10^{-13}$	$9{,}3 \times 10^{-12}$	$1{,}6 \times 10^{-11}$	$1{,}2 \times 10^{-12}$

Les résultats obtenus par simulation FEM et par calcul analytique sont représentés dans le Tableau 4-25. Les valeurs du potentiel électrique et de l'énergie volumique obtenues par simulation FEM sont très similaires à ceux obtenus par calcul analytique, ce qui permet de dire que le maillage utilisé est correct, c'est donc celui qui sera utilisé dans les études suivantes.

Cette étude montre que le PVDF arrive en tête pour la tension piézoélectrique en circuit ouvert et pour l'énergie correspondante, car il présente le coefficient g_{33} et le produit $g_{33} \times d_{33}$ les plus élevés. Ce résultat est cohérent avec la FOM de *Priya et al.* [10] (Équation 4-10)

Tableau 4-25: Résultats obtenus pour la simulation FEM et analytique.

Matériau	Potentiel obtenu par méthode FEM (mV)	Potentiel obtenu par calcul analytique (mV)	Densité d'énergie obtenue par calcul analytique (J / m^3)	Densité d'énergie obtenue par méthode FEM (J / m^3)
AIN	-8	-8	$4{,}9 \times 10^{-4}$	$4{,}4 \times 10^{-4}$
PZT5A	-3,5	-3,5	$1{,}7 \times 10^{-2}$	$8{,}6 \times 10^{-3}$
PVDF	70	71	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}9 \times 10^{-2}$
ZnO	-15	-15	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$1{,}75 \times 10^{-3}$

Cependant, cette étude comparative est réalisée en circuit ouvert et en statique, alors que les dispositifs de récupération d'énergie sont généralement connectés à une charge et soumis à une contrainte dynamique. Afin d'évaluer les performances des matériaux dans ce cas et de vérifier si la première étude comparative est confirmée, j'ai utilisé un modèle analytique développé lors de la thèse de G. Poulin-Vittrant [21]. Ce modèle simule le comportement d'un barreau piézoélectrique connecté à une charge RC parallèle et soumis à une force variable de forme exponentielle : t ϵ [0, T]

$$F(t) = F_0\,[1 - e^{-t/\tau_m}] \qquad \text{Équation 4-17}$$

Où F_0, T et τ_m sont l'amplitude de la force, la durée de la phase de compression et le temps de montée de la force.

Le barreau piézoélectrique est équivalent à une source de courant I_{33} proportionnelle à la dérivée de la force appliquée (Équation 4-18), en parallèle avec une capacité C_{33} (Figure 4-56)

$$I_{33} = \frac{\Lambda_{33}}{\tau_M} \times F_0 \times e^{(-t/\tau_M)} \qquad \text{Équation 4-18}$$

$$\text{Avec } \Lambda_{33} = g_{33} \times \varepsilon_0 \varepsilon_{33}$$

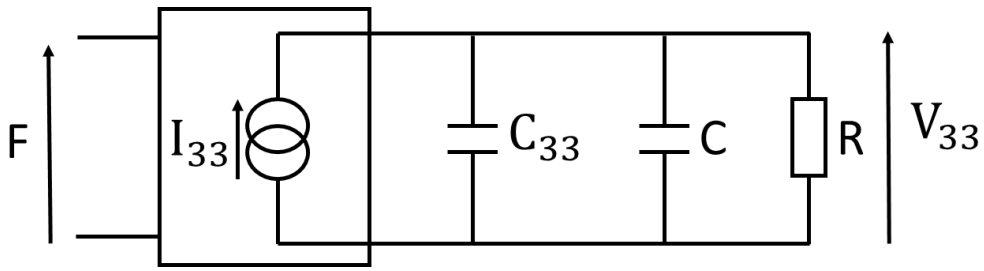


Figure 4-56: Circuit équivalent au barreau piézoélectrique en mode 33 connecté à une charge RC.

L'équation différentielle régissant le potentiel électrique V_{33} est :

$$RI_{33} = \tau \frac{dV_{33}}{dt} + V_{33}$$

$$\text{Avec } \tau = R\,(C + C_{33}) \qquad \text{Équation 4-19}$$

$$C_{33} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{33} \times A}{L}$$

où C_{33} est la capacité du barreau piézoélectrique : avec A la surface sur laquelle la force est appliquée, L la longueur du matériau piezo, ε_{33} la permittivité diélectrique, et ε_0 la permittivité du vide.

La résolution de l'équation différentielle (Équation 4-19) aboutit à une tension générée pendant la phase de compression de la forme :

$$\text{t} \in [0, \text{T}] \quad V_{33}(\text{t}) = (V_{33}(0) + V_{33})\text{e}^{-\text{t}/\tau} - V_{33}\text{e}^{-\text{t}/\tau_M}$$

$$\text{Avec } V_{33} = \frac{\Lambda_{33} F_0}{\tau - \tau_M} \qquad \text{Équation 4-20}$$

Les valeurs numériques de la simulation analytique sont fournies dans le Tableau 4-26.

Tableau 4-26: Caractéristiques des différents matériaux et paramètres du modèle.

Matériau	**Paramètre du modèle**					
	Force F_0 (N)	τ_M (s)	g_{33} m^2/C	ε_{33}^T	Λ_{33} (F / m)	C_{33} (F)
AlN	$7{,}5 \times 10^{-9}$	10^{-3}	$5{,}5 \times 10^{-2}$	10,1	$5{,}59 \times 10^{-1}$	$4{,}68 \times 10^{-18}$
PZT5A			$2{,}5 \times 10^{-2}$	1700	$4{,}23 \times 10^{1}$	$7{,}87 \times 10^{-16}$
PVDF			$-4{,}9 \times 10^{-1}$	7,7	-3,82	$3{,}57 \times 10^{-18}$
ZnO			$1{,}0 \times 10^{-1}$	12,64	1,32	$5{,}85 \times 10^{-18}$

Les résultats obtenus pour les différents matériaux piézoélectriques sont représentés sur la Figure 4-57. La Figure 4-57, représente la tension maximale générée, ainsi que la puissance maximale générée, à la valeur optimale de résistance R, pour deux valeurs différentes de capacité C. On remarque que la tension maximale et la puissance générées sont différentes pour les deux valeurs de capacité et que, par conséquent, le classement des matériaux selon leurs performances dépend fortement de cette valeur de capacité. En effet, la capacité C de la charge RC est à comparer avec la capacité du modèle équivalent du barreau piézoélectrique C_{33}

(Tableau 4-26). Pour une capacité de charge C de 10^{-16} F, le PZT-5A fournit la puissance maximale (probablement du fait que pour ce matériau, les capacités C_{33} et C sont du même ordre de grandeur), bien au-dessus des 3 autres matériaux, alors que le PVDF présentait une FOM élevée en régime statique (produit $g_{33} \times d_{33}$).

Cette étude montre que la définition d'une FOM pertinente nécessite de tenir compte du type de force appliquée (statique ou dynamique) et de la charge électrique connectée (circuit ouvert, charge *R*, charge *RC*, charge non linéaire…). En outre, nous avons considéré ici un matériau massif. Si le matériau est composite et nanostructuré, les conclusions pourront être encore différentes, comme cela va être décrit dans la partie suivante.

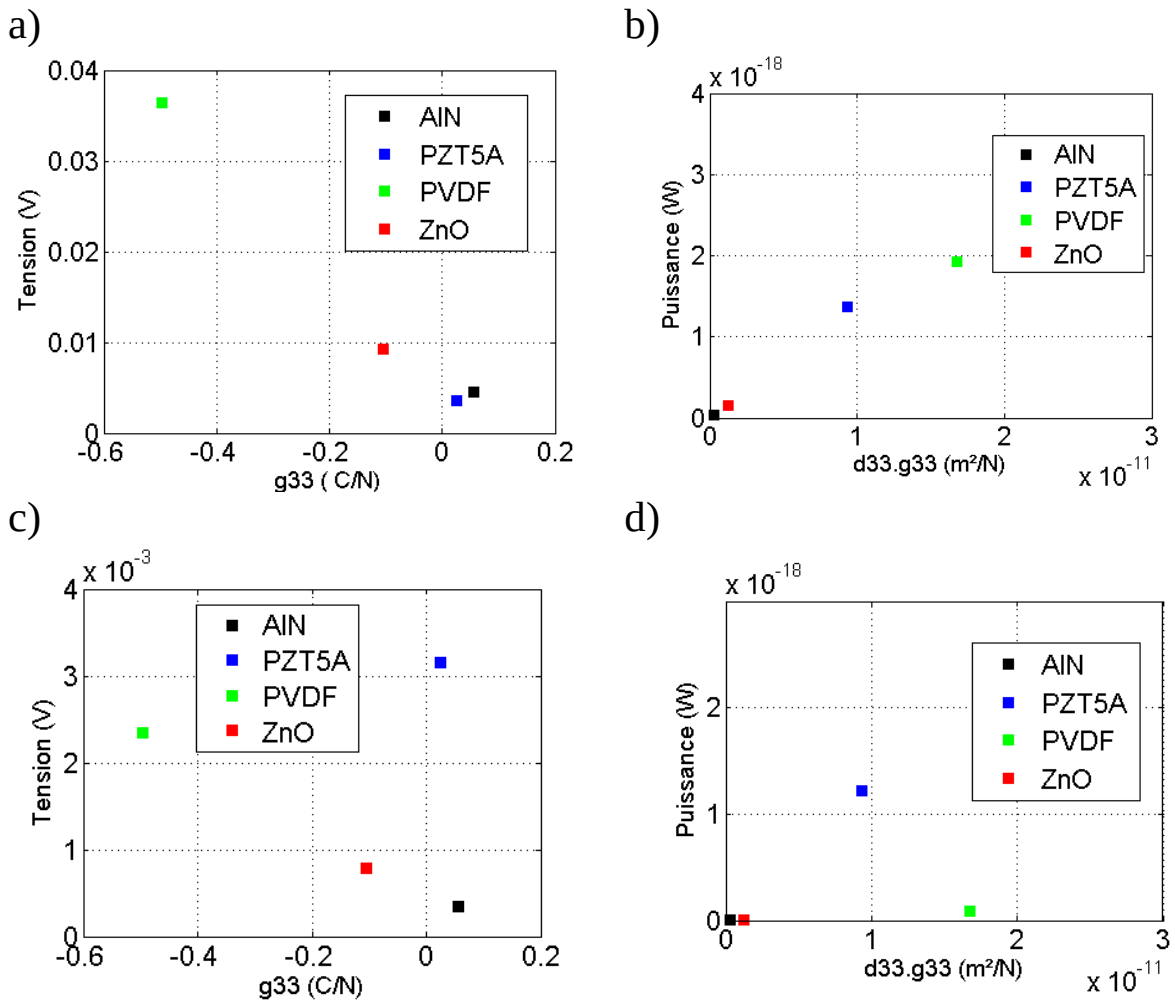
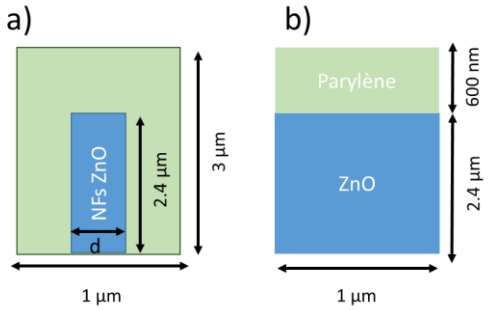


Figure 4-57: Résultats de modélisation analytique en considérant une force dynamique de forme exponentionnelle. a) Amplitude maximale de tension résultante pour une capacité de 10^{-18} *F, b) puissance maximale (à la charge R optimale) pour une capacité de* 10^{-18} *F. c) Amplitude maximale de tension résultante pour une capacité de* 10^{-16} *F. d) puissance obtenue pour une capacité de* 10^{-16} *F, pour différents matériaux piézoélectriques.*

4.2.2 Effet de la structuration en NFs par rapport aux couches minces

La diversité des procédés de fabrication des matériaux piézoélectriques a permis le développement de différents prototypes de récupération d'énergie à base de céramiques massives [2], de couches minces [1], ou de composite polymère-nanostructures [22–24]. Une amélioration des propriétés des matériaux sous formes de couches minces, ou de nanostructures, a été observée par rapport aux matériaux massifs [25,26]. Dans cette étude, j'ai cherché à évaluer l'avantage des composites à NFs par rapport aux couches minces. Pour cela, j'ai simulé une couche mince de ZnO et un composite équivalent à la structure des PENGs réalisés dans cette thèse. Dans une première approche, la structure de PENG est représentée par une cellule élémentaire intégrant un NF encapsulé dans une matrice de parylène (Tableau 4-27). Les conditions de simulation sont représentées dans le Tableau 4-27. Afin de montrer l'avantage du composite, j'ai choisi de modifier le diamètre des NFs jusqu'à s'approcher de la structure d'une couche mince.

Tableau 4-27: Conditions de simulation pour l'étude de l'effet de la nano structuration. a) cas du composite NF ZnO / Parylène C, b) cas d'une couche mince de ZnO.

	Conditions de simulation
	Pertes mécaniques et diélectriques nulles Conditions aux limites: **Face supérieure du polymère :** Application d'une force surfacique de 6 N / cm² Potentiel flottant **Face inférieure :** Condition d'encastrement Masse électrique **Faces latérales extérieures du polymère :** Symétrie dans le module mécanique Paramètres de simulation: Taille d'élément maximale : 1.05E-7 m Taille d'élément minimale : 4.5E-9 m Dimensions géométriques: d/2 : 15 nm à 500 nm

Le potentiel électrique est représenté en fonction de la fraction volumique des NFs dans la Figure 4-58a. La fraction volumique des NFs est calculée en divisant le volume des NFs par le volume total de la cellule. Le potentiel électrique montre un optimum pour une fraction volumique des NFs correspondant à 15,7 %. Cette fraction volumique optimale est similaire à celle obtenue par *Hinchet et al.* [17]. En effet, selon *Hinchet et al*, le potentiel électrique est maximal pour un ratio correspondant à 0,5 (diamètre des NFs / largeur de la cellule). Ce ratio correspond à une fraction volumique de l'ordre de 15,7 %.

Ainsi, en prenant pour le NF de ZnO les mêmes coefficients piézoélectriques que pour le ZnO en couche mince, le composite permet de générer une tension deux fois plus élevée que la couche mince, dans les mêmes conditions d'excitation. L'énergie mécanique diminue lorsque la fraction volumique des NFs piézoélectriques augmente. Ceci peut être dû au fait qu'en augmentant la fraction volumique, le module d'Young équivalent du composite augmente, car le module de Young de ZnO est plus élevé que celui du Parylène. Ceci conduit à une plus faible déformation du ZnO par rapport au parylène. Par ailleurs, la capacité diélectrique du composite augmente lorsque la fraction volumique des NFs augmente. L'augmentation de la capacité est liée à l'augmentation de la permittivité équivalente du composite, qui est dûe à l'augmentation de la proportion du ZnO dans le composite et au fait que la permittivité du ZnO est supérieure à celle de Parylène. L'existence d'un optimum de potentiel est due au fait qu'en augmentant la fraction volumique des NFs piézoélectriques, la capacité diélectrique du dispositif continue a augmenter alors que la charge à tendance à être stable, ou à diminuer légèrement.

En conclusion, la structure composite, où les NFs sont noyés dans une matrice souple, a des effets positifs sur la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Cela explique l'intérêt de l'usage des NFs plutôt que des couches pleines du même matériau. Cet avantage peut être encore accru si les NFs de ZnO présentent des propriétés piézoélectriques meilleures que le ZnO massif ou en couche mince. La mesure des coefficients piézoélectriques des NFs ZnO n'est pas un exercice simple, du fait du dopage élevé des NFs. Néanmoins, des études issues de la littérature [5–9] peuvent fournir des valeurs expérimentales de coefficients piézoélectriques utilisables pour la modélisation des NFs de ZnO, ce qui fait partie des perspectives de ce travail.

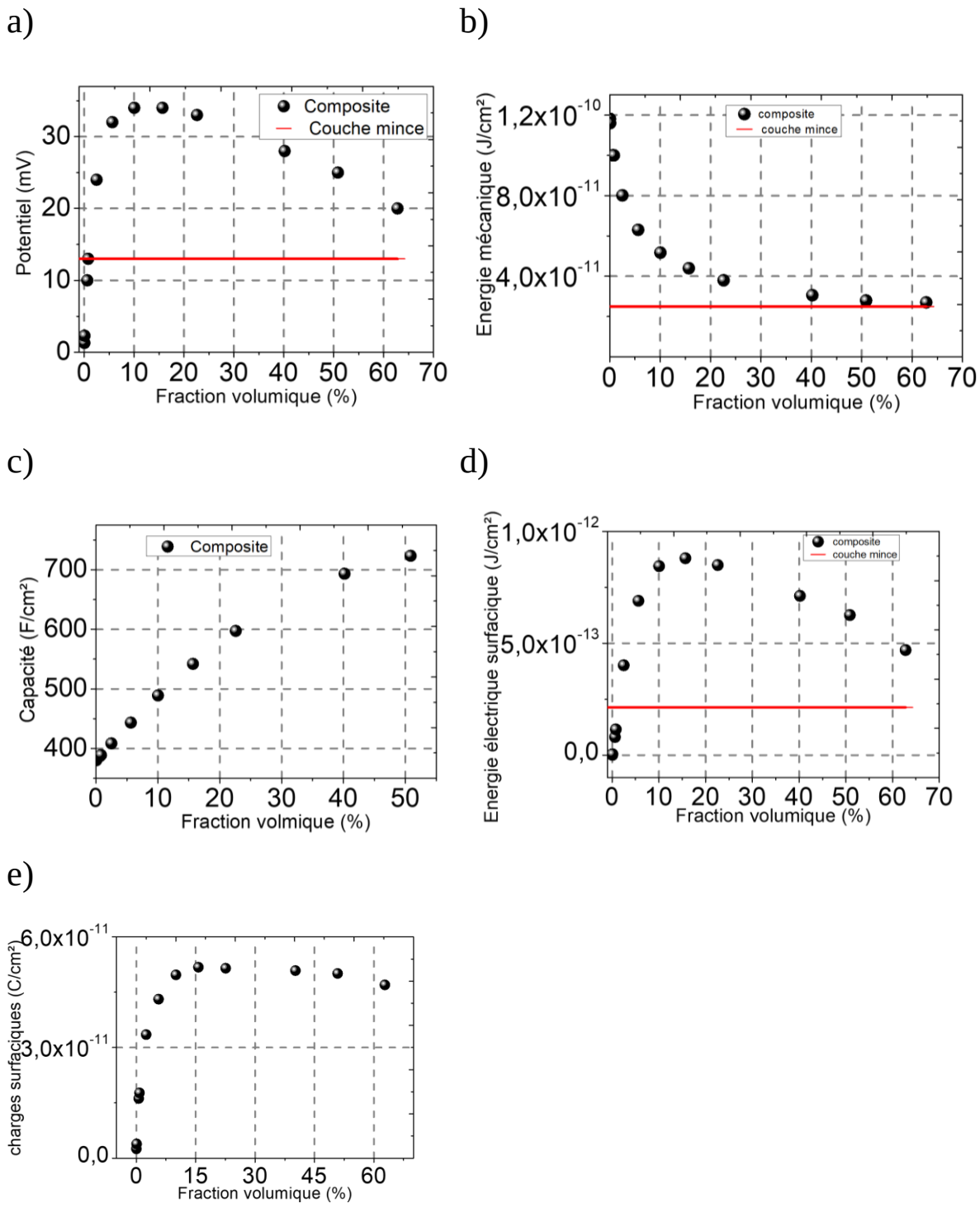


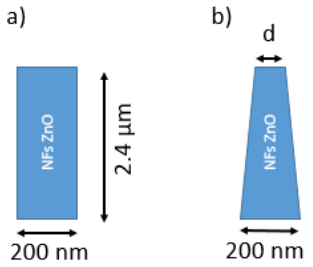
Figure 4-58: Résultats de simulation obtenus pour l'étude de l'effet de la structuration. a) Le potentiel électrique généré, b) l'énergie mécanique générée, c) la capacité diélectrique, d) l'énergie électrique, e) les charges surfaciques. Toutes les grandeurs sont tracées en fonction de la fraction volumique.

4.2.3 Effet de la forme des NFs

En synthèse hydrothermale, les NFs synthétisés peuvent être de différentes formes suivant les conditions de croissance. Dans le chapitre 1, nous avons vu que les NFs obtenus peuvent être de forme conique et non plus cylindrique, dans des conditions de croissance particulières, notamment en température et en concentration de l'hydroxyde d'ammonium. Dans la littérature, des études expérimentales, dans le cas de NF excités en flexion, ont montré que le potentiel électrique généré est plus élevé quand la forme du NF est conique, comparé aux NFs de diamètre uniforme selon la longueur [27]. En ce qui concerne la simulation, peu de recherches ont été consacrées à l'étude de l'effet de la forme des NFs sur la génération du potentiel électrique [28,29].

Dans cette partie, j'ai calculé par simulation FEM le potentiel électrique généré pour des géométries de NFs allant de la forme cylindrique à la forme conique en diminuant le diamètre de la face supérieure du NF, et ceci dans le cas d'un NF purement piézoélectrique (pas d'effet semiconducteur) soumis à une pression constante. Dans un premiers temps, j'ai étudié le cas du NF seul, puis le cas d'un NF dans une matrice de parylène. La forme conique est prise en compte en introduisant un diamètre inférieur fixe et un diamètre supérieur d. Les conditions de simulation sont décrites dans le Tableau 4-28.

Tableau 4-28: Conditions de simulation pour l'étude de l'effet de la forme du NF (conique ou cylindrique).

	Conditions de simulation
	Pertes mécaniques et diélectriques nulles <u>Conditions aux limites</u> : **Face supérieure du polymère :** Application d'une force surfacique de 6 N / cm² Potentiel flottant **Face inférieure :** Condition d'encastrement Masse électrique <u>Paramètres de simulation</u> : Taille d'élément maximale : 1,05E-7 m Taille d'élément minimale : 4,5E-9 m <u>Dimensions géométriques :</u> d = 10-200 nm

L'évolution du potentiel électrique, en fonction du rapport entre le diamètre supérieur et le diamètre inférieur, est représentée sur la Figure 4-59. La valeur du potentiel électrique est prise sur la face supérieure du NF, la face inférieure étant à la masse. Le potentiel généré pour une pression de 6 N / cm² augmente de 95 % lorsque le NF passe d'une forme conique très pointue à une forme cylindrique. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la force exercée à la surface du NFs, comme montré sur la Figure 4-59b. L'augmentation de la force exercée sur le NF piézoélectrique induit une augmentation de l'énergie mécanique et électrique, ce qui a pour conséquence d'augmenter la quantité de charge dans le NF. On pourrait s'affranchir de cet effet en appliquant une force et non une force surfacique, mais cela ne correspond pas aux conditions du banc expérimental. De plus, le NF est enrobé de polymère et ne subit donc pas la force directement, comme cela est présenté dans le paragraphe suivant.

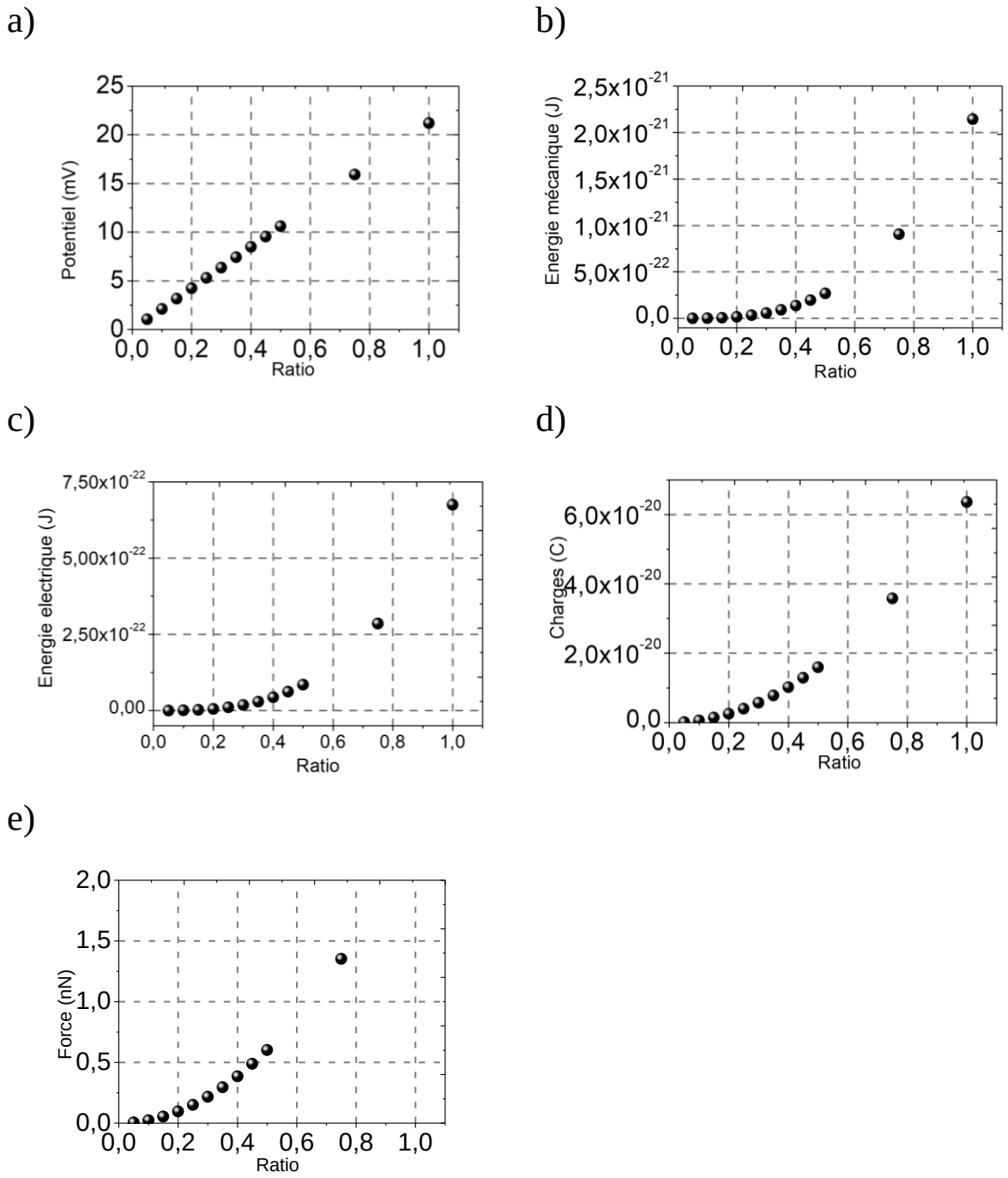
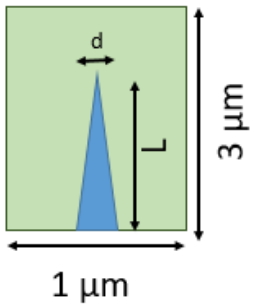


Figure 4-59: Variation des grandeurs électriques et mécaniques du NF en fonction du ratio diamètre supérieur sur diamètre inférieur : a) potentiel électrique, b) énergie mécanique, c) énergie électrique, d) charge électrique, e) force appliquée au NF.

Par la suite, la même étude est réalisée en considérant une cellule élémentaire constituée d'un NF de ZnO dans une matrice de parylène C. Les conditions de simulations sont présentées dans le Tableau 4-29.

Tableau 4-29: Conditions de simulation dans l'étude de l'effet de la forme du NF entouré de parylène C.

	Conditions de simulation
	Pertes mécaniques et diélectriques nulles Conditions aux limites : **Face supérieure du polymère :** Application d'une force surfacique de 6 N / cm² Potentiel flottant **Faces latérales extérieures du polymère :** Symétrie dans le module mécanique **Face inférieure :** Condition d'encastrement Masse électrique Paramètres de simulation : Taille d'élément maximale : 1.05E-7 m Taille d'élément minimale : 4.5E-9 m Dimensions géométriques : d = 10-200 nm L: 2.4 µm Rayon inférieur: 200 nm Épaisseur du parylène au-dessus du NF : 600 nm

Le potentiel électrique obtenu en fonction du ratio diamètre supérieur sur diamètre inférieur est présenté sur la Figure 4-60. On constate que lorsque le ratio passe de 0.1 à 1, ce qui correspond respectivement à des rayons supérieurs de 10 nm et 200 nm (cas d'un NF cylindrique), le potentiel électrique augmente de 41 %. De même, l'énergie électrique augmente d'un facteur 2.2, alors que l'énergie mécanique emmagasinée dans la structure diminue d'un facteur 1.6. La Figure 4-60c représente la force appliquée au niveau du polymère mais aussi la force subie par le NF de ZnO. La force subie par le NF conique est inférieure à celle subie par le NF cylindrique. Le transfert de la force entre le polymère et le NF conique est faible comparé au cas du NF cylindrique.

En conclusion, la structure du composite intégrant des NFs cylindriques est meilleure que la structure intégrant des NFs coniques. Cependant, ces études sont réalisées dans le cas d'un NF purement piézoélectrique. Comme perspectives à cette étude, il faudrait prendre en compte les propriétés semiconductrices des NFs de ZnO (dopage, mobilité).

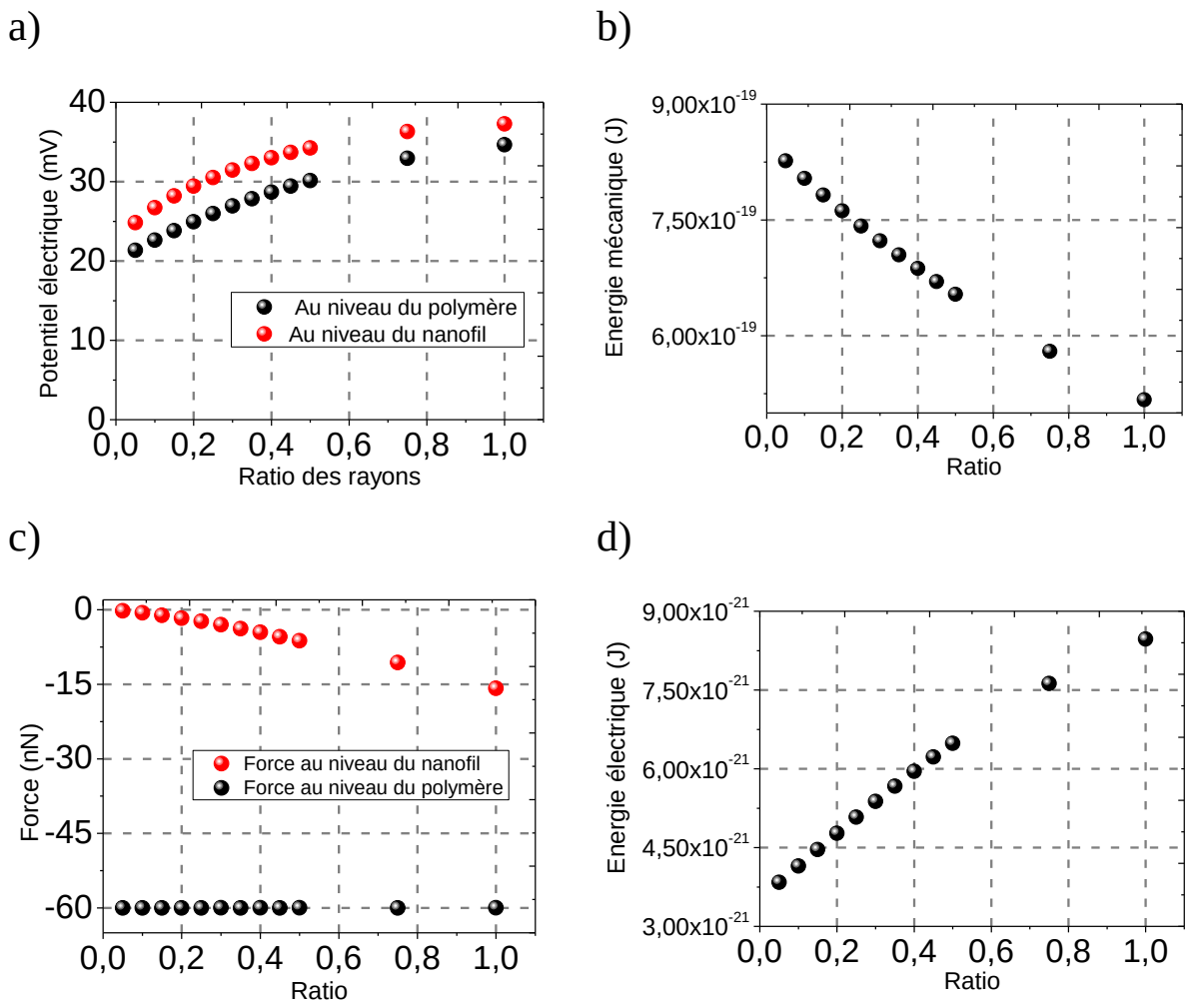


Figure 4-60: Variations des grandeurs électriques et mécaniques du NF en fonction du ratio rayon supérieur sur rayon inférieur : a) potentiel électrique, b) énergie mécanique, c) force appliquée au sommet de la matrice polymère et vue par le NF, d) énergie électrique.

4.3 Couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices

Dans la première partie, nous avons étudié les NFs de ZnO en les considérant purement piézoélectriques. Cependant les NFs synthétisés par croissance hydrothermale présentent naturellement des niveaux de dopage très élevés ($\geq 10^{18} / cm^3$), que l'on peut diminuer jusqu'à 10^{16} / cm^3 grâce à un traitement thermique, comme cela a été montré dans le chapitre 2. Ces niveaux de dopages élevés ($\geq 10^{18} / cm^3$), ont tendance à diminuer le potentiel piézoélectrique généré par les NFs.

4.3.1 Etat de l'art :

Dans cette partie, je vais présenter l'état de l'art sur la modélisation des effets des propriétés semi-conductrices sur le potentiel piézoélectrique. Cet état de l'art est divisé en deux parties, une partie présentant les études réalisées dans le cas d'un NF unique sans polymère d'encapsulation et une autre partie dans le cas d'un NF encapsulé par un polymère.

Effet des propriétés semiconductrices des NFs dans le cas d'un NF individuel :

L'étude de l'effet des propriétés semi-conductrices sur le potentiel piézoélectrique généré par les NFs de ZnO est introduit par *Gao et al*. [30]. Pour cela, *Gao et al*. présentent une étude FEM d'un NF de ZnO (longueur : 600 nm et diamètre : 50 nm) parfaitement cylindrique, synthétisé sur un substrat de ZnO, et soumis à une force statique latérale de valeur 80 nN. Le NF est en circuit ouvert et considéré en équilibre thermodynamique. Afin de voir l'effet des propriétés semi-conductrices sur le potentiel piézoélectrique, *Gao et al*. comparent la distribution du potentiel et des charges libres dans deux cas : en considérant le NF purement piézoélectrique, puis en tenant en compte du dopage (Figure 4-61). Le potentiel piézoélectrique, pour un NF purement piézoélectrique, est symétrique suivant le plan neutre du NF. Cette tendance change lorsque le dopage est introduit dans le modèle (Figure 4-61), le potentiel piézoélectrique n'est alors plus symétrique et une diminution de potentiel positif est constaté, passant de 0,3 V à 0,05 V lorsque le dopage atteint 1×10^{17} cm^{-3}. Au contraire, le potentiel négatif ne semble pas impacté par l'introduction du dopage. La diminution du potentiel positif est liée à la redistribution des charges libres qui résulte du champ piézoélectrique interne, provoquant une accumulation des électrons dans cette partie du NF et une désertion des charges libres de la zone à potentiel négatif.

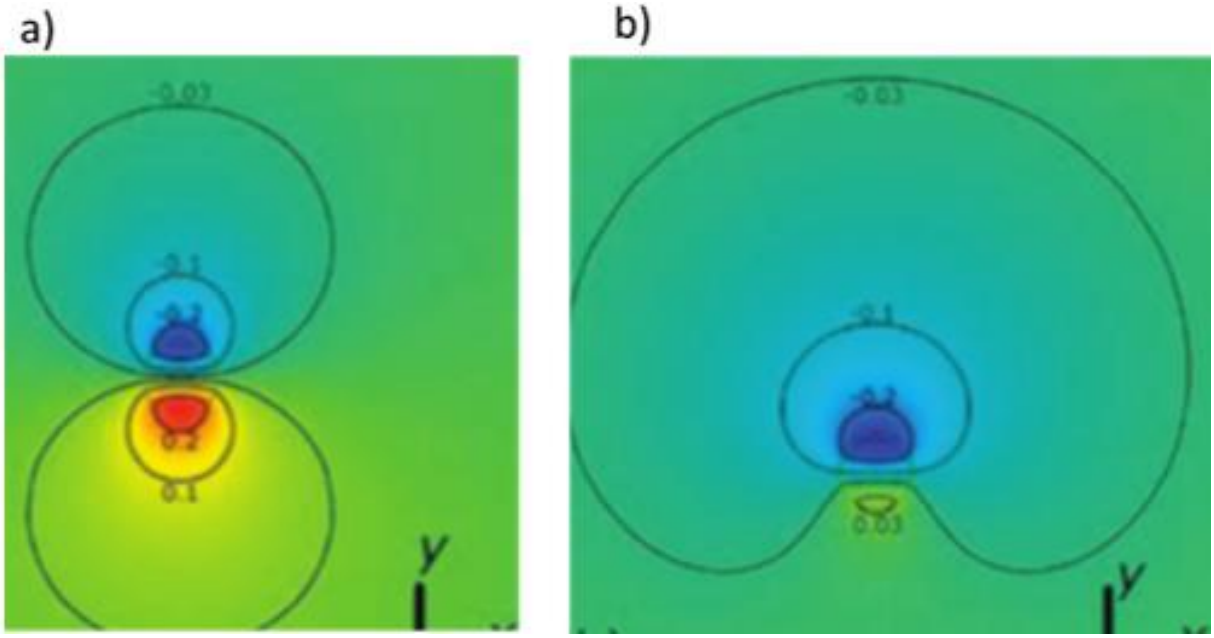


Figure 4-61: Cartographie du potentiel électrique dans un NF de ZnO a) en l'absence de dopage, b) en présence de dopage. [30]

L'effet du dopage, de l'amplitude de la force appliquée, et des dimensions géométriques, sont étudiés par *Mantini et al.* [31]. Il s'agit de simulations FEM utilisées pour résoudre les équations différentielles non linéaires. En étudiant le niveau de dopage, les résultats confirment ceux obtenus par *Gao et al.* [30]. Soumis à une déflexion latérale de 80 nN, le potentiel piézoélectrique négatif présent du côté du NF en compression est moins sensible au dopage, à l'inverse du potentiel piézoélectrique positif. Ce dernier est complètement masqué et possède une très faible valeur pour un dopage égal à 5×10^{17} cm^{-3}. L'influence de la force appliquée est aussi étudiée, en variant la force de 40 nN à 140 nN, pour un dopage de 1×10^{17} cm^{-3}, et en fixant les dimensions (longueur et rayon fixés à 600 nm et 25 nm, respectivement). Le potentiel piézoélectrique (Figure 4-62) dans la partie du NF en compression augmente avec la force appliquée, alors que la concentration d'électrons augmente dans la partie des NFs en extension correspondant au potentiel positif, ce qui a pour effet de diminuer le potentiel généré. L'effet des dimensions géométriques a été aussi étudié pour un dopage de 1×10^{17} cm^{-3} et une force de 80 nN. Les résultats, représentés sur la Figure 4-62, montre que la variation de longueur n'a pas d'influence sur le potentiel généré, alors qu'une augmentation du rayon conduit à une diminution du potentiel piézoélectrique généré.

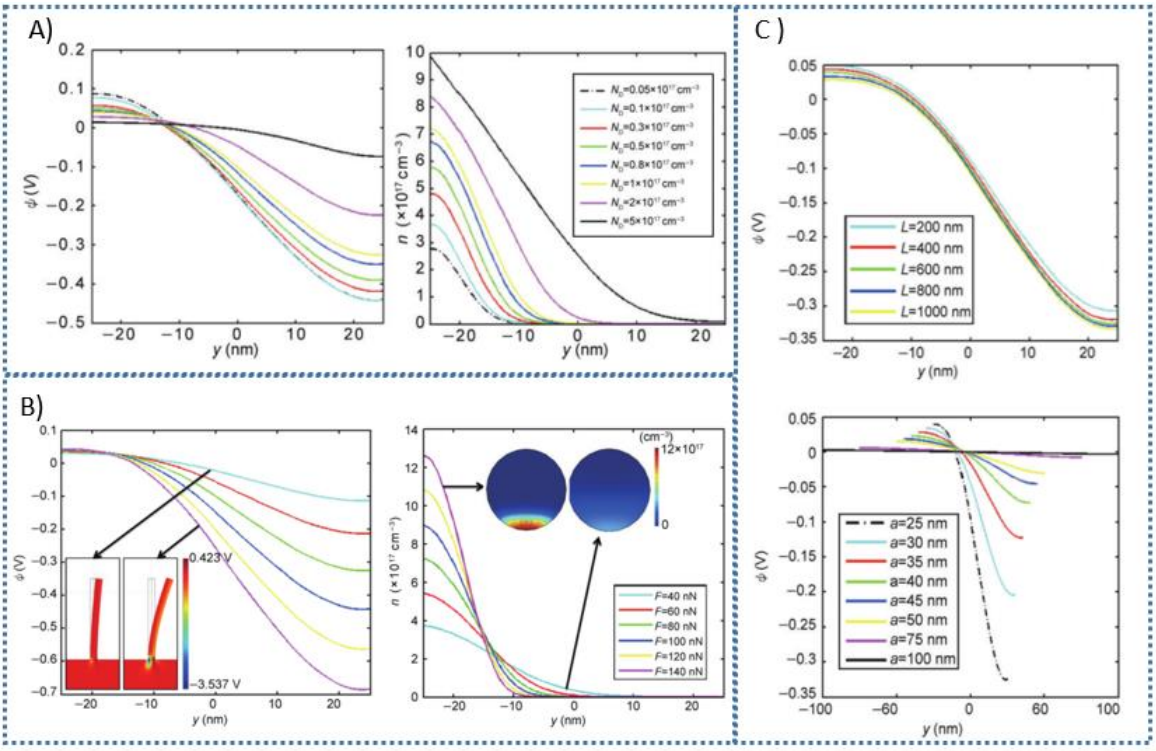


Figure 4-62: Étude réalisée par Mantini et al. [31]. *A) Effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique généré par le NF. B) Effet de la force sur le potentiel piézoélectrique généré. C) Effet de la longueur et du rayon sur la génération du potentiel piézoélectrique généré.*

Romano et al. [32] ont par la suite mis en place un modèle numérique FEM en utilisant le logiciel TiberCad (http://www.tibercad.org/). Il s'agit d'une simulation statique en circuit ouvert d'un NF de ZnO de 4 µm longueur et de rayon égal à 150 nm. Ce NF est entouré d'air et soumis à une pression de 6.25 MPa, correspondant à une force de 442 nN, appliquée sur la surface supérieure du NF. La base inférieure du NF est reliée à la masse. Différents paramètres sont étudiés tel que le dopage, les dimensions géométriques, et l'amplitude de la force de compression. Les résultats représentés sur la Figure 4-63 montrent que le potentiel piézoélectrique récupéré diminue avec l'augmentation du dopage, pour devenir quasiment nul lorsque le dopage est égal à 5×10^{17} cm^{-3}. Afin d'étudier l'effet de la force appliquée au NF pour différents dopages, *Romano et al*. font varier la force de 200 à 1200 nN, en fixant les dimensions du NF. Pour cette étude, différents dopages sont considérés. Les résultats, présentés sur la Figure 4-63, montrent que la relation entre la force appliquée et le potentiel récupéré ne suit pas une relation linéaire, comme les NFs considérés comme purement piézoélectriques. De même, une tendance parabolique du potentiel est observée pour de faibles concentrations de porteurs.

L'impact des dimensions géométriques telles que la longueur et le rayon du NF est aussi étudié. L'effet de la longueur a été étudié en faisant varier celle-ci entre 200 nm et 4 µm, en gardant le diamètre constant. L'effet du diamètre du NF est, lui, étudié en faisant varier le diamètre du NF de 150 nm à 300 nm, tout en fixant la longueur à 4 µm. Cette étude est réalisée pour des dopages variant entre 10^{16} cm^{-3} et 5×10^{17} cm^{-3}. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 4-63, montrent que la longueur n'affecte pas le potentiel piézoélectrique généré, alors que ce dernier diminue lorsque le rayon du NF augmente.

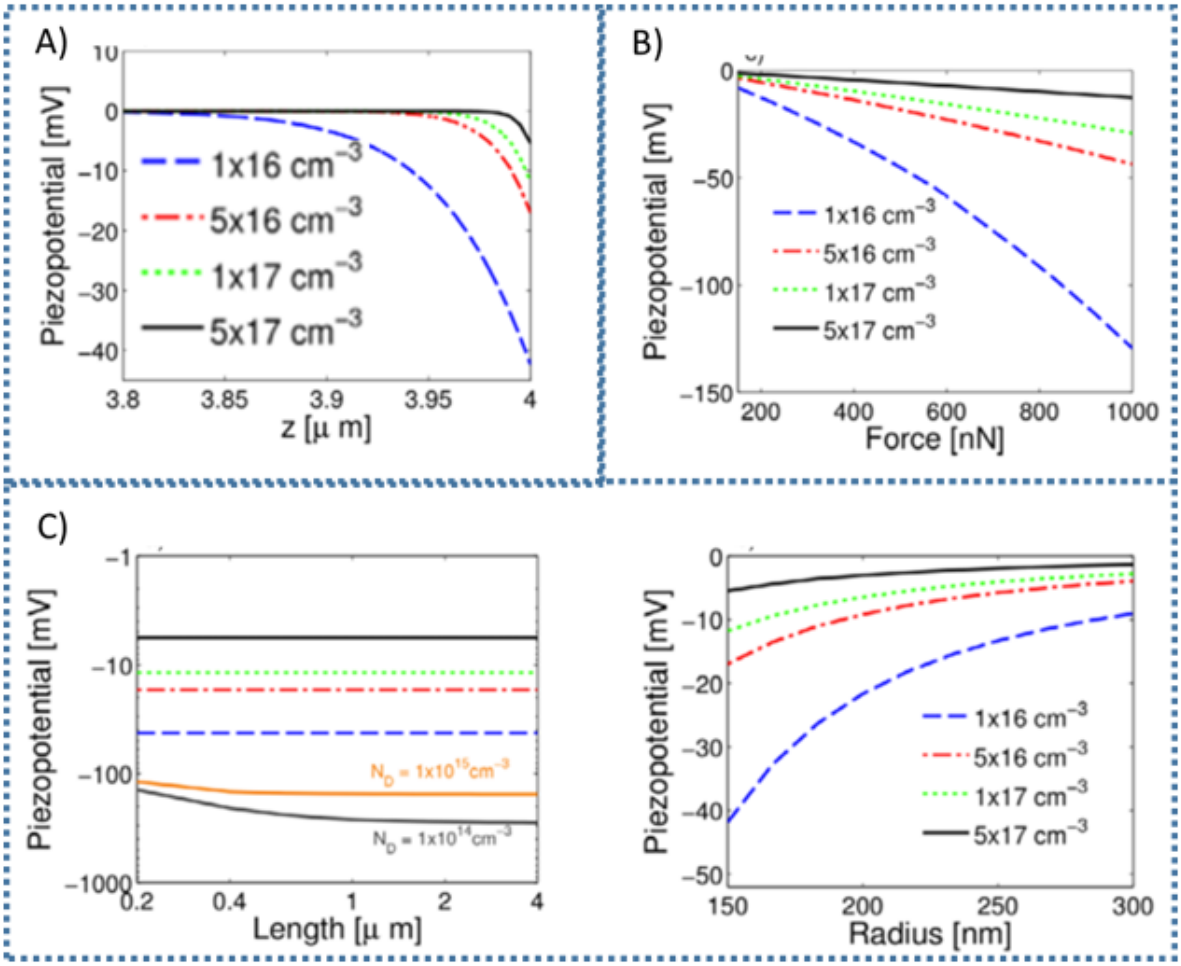


Figure 4-63: Étude réalisée par Romano et al. [32]. A) Effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique, B) Effet de l'amplitude de la force appliquée sur le potentiel piézoélectrique. C) Effet des dimensions géométriques des NFs sur le potentiel piézoélectrique généré.

Dans des travaux antérieurs à ma thèse, Olivier Graton a mis en place un modèle d'un NF de section hexagonale soumis à une flexion et en régime statique. Ce modèle utilise une approche mixte analytique et numérique, permettant un calcul du potentiel piézoélectrique induit dans le NF, en considérant les propriétés semi-conductrices du ZnO. Dans ce modèle, le tenseur des

contraintes et la densité de charge électrique créée par effet piézoélectrique sont déterminés analytiquement dans une section du NF loin de sa base. Enfin, le potentiel, régi par une équation elliptique non linaire, est déterminé dans une section du NF par la méthode FEM, à l'aide du logiciel COMSOL.

L'influence de différents paramètres est étudiée. Dans un premier temps, l'effet du dopage a été étudié pour un NF de longueur L=1 µm et de rayon a=50 nm, fléchi par une force F=40 nN. Les résultats, présentés sur la Figure 4-64, montrent que le potentiel électrique positif, présent dans la zone du NF en extension, diminue à mesure que le niveau de dopage augmente, pour ensuite s'annuler à de fort niveaux de dopages ($N_d \geq 10^{17}$ cm^{-3}). Cette diminution est due au masquage des charges piézoélectriques par les charges libres.

L'influence des propriétés géométriques a également été étudiée (Figure 4-64). Les résultats montrent que la longueur n'a quasiment aucune influence sur la répartition et l'amplitude du potentiel, alors que la valeur du rayon est importante pour la conversion électromécanique. En effet, pour une même force appliquée, la contrainte dans les NFs de faible rayon est plus élevée, entraînant une augmentation du potentiel électrique. Enfin, l'effet de la force a été étudié (Figure 4-64). Les résultats montrent que le potentiel électrique augmente avec la force, et que la transduction électromécanique est non linéaire du fait de la présence des porteurs de charges libres.

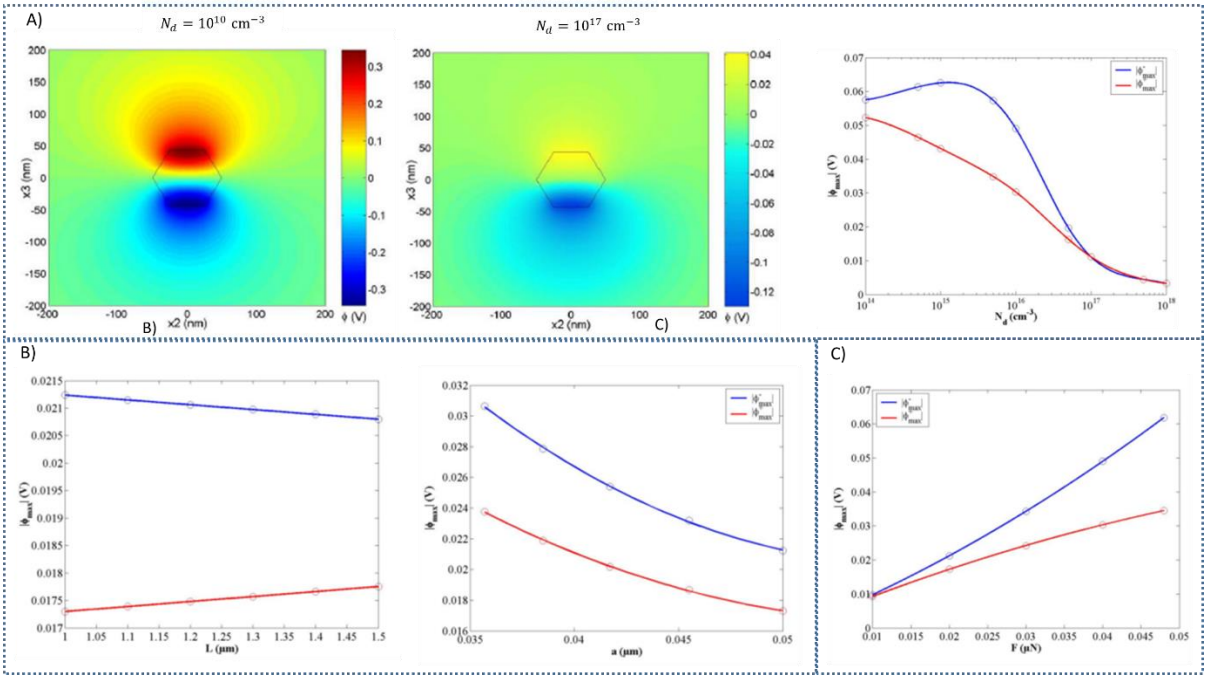


Figure 4-64: Etude réalisée par O. Graton [33]. *Effet A) du dopage, B) des dimensions géométriques, C) de l'amplitude de la force appliquée, sur le potentiel piézoélectrique.*

Effet des propriétés des NFs dans le cas d'une cellule élémentaire NF+Polymère

Tao et al. [18] ont été parmi les premiers à étudier le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques à l'échelle des PENGs complets. Pour ce faire, une cellule élémentaire contenant un NF, sur une couche mince de ZnO encapsulé dans une matrice de polymère, est simulée (Figure 4-65). Il s'agit d'une simulation 2D par la méthode FEM, réalisée en circuit ouvert et en statique, à l'aide du logiciel FLEXPDE (www.pdesolutions.com). L'effet du dopage a été étudié pour une pression de 1 MPa appliquée sur la face supérieure du polymère. Le dopage N_D varie entre 10^{10} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3}. Les résultats, présentés sur la Figure 4-65, montrent que pour un dopage de 10^{13} cm^{-3}, le potentiel piézoélectrique récupéré sur la face supérieure passe au quart de la valeur obtenue, lorsque le dopage est de 10^{11}cm^{-3} (proche des NFs purement piézoélectriques), et est quasiment nul pour une valeur de $N_D > 10^{14}$ cm^{-3}.

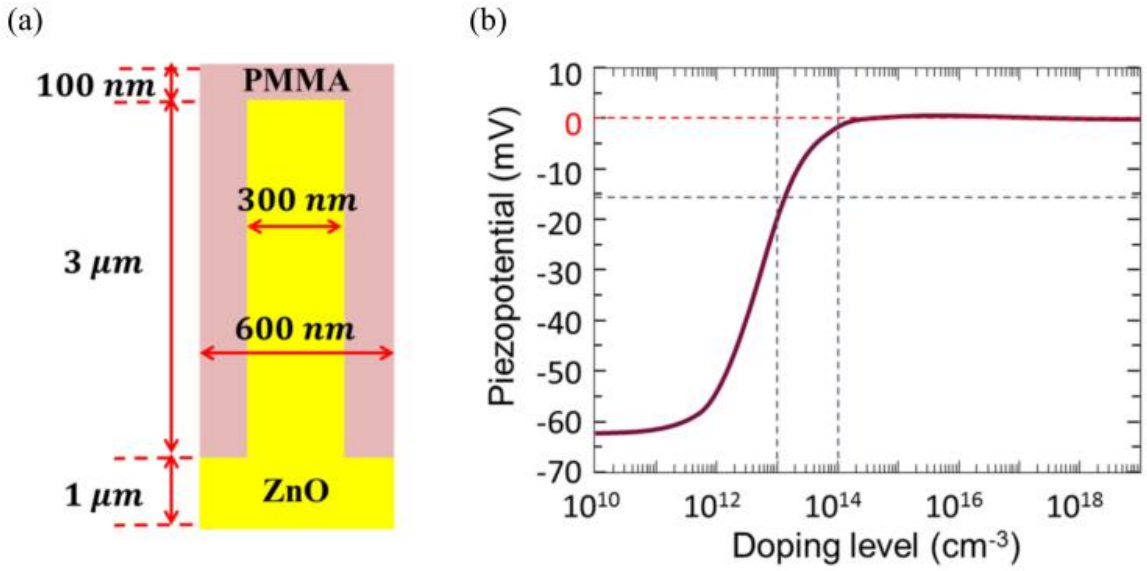


Figure 4-65: Effet du dopage sur le potentiel électrique [18] *:a) cellule élémentaire simulée, b) variation du potentiel piézoélectrique en fonction du dopage du NF.*

Ces résultats sont contradictoires avec les études expérimentales qui montrent que le potentiel électrique obtenu avec les PENGs intégrant des NFs présentant des dopages très élevés (10^{18} cm^{-3}) n'est pas nul. Afin d'apporter une explication à cette contradiction, *Tao et al.* [18] suggèrent de prendre en compte le phénomène de piégeage du niveau de Fermi (en anglais, Fermi Level Pinning ou FLP), en introduisant des charges de surface à l'interface entre le NF de ZnO et la matrice polymère. Une simulation a été réalisée en utilisant le logiciel FLEXPDE, il s'agit d'une simulation en circuit ouvert et en statique, en supposant que la structure est en équilibre. Dans cette simulation le niveau de dopage varie de 10^{16} cm^{-3}à 10^{18} cm^{-3}. Afin de voir l'effet du FLP, différentes configurations sont choisies : i) simulation où le niveau de Fermi est considéré comme libre, ii) une où les charges de surface ne sont représentées que sur la face supérieure (Figure 4-66), et iii) une dernière sur toutes les faces du NF (Figure 4-66). Dans ces simulations, la surface supérieure du polymère possède une électrode, et la face inférieure est reliée à la masse. La cellule élémentaire est constituée d'un NF de ZnO sur une couche mince de ZnO et encapsulé dans une matrice de PMMA. Le ratio du diamètre du NF sur la largeur de la matrice polymère est fixé à 0,5. L'épaisseur de polymère au-dessus du NF est de 100 nm et la pression appliquée sur la surface supérieure du polymère est égale à 1MPa. Les dimensions du NFs sont d'abord fixées à 100 nm de rayon et 600 nm de longueur. Les résultats de simulation sont présentés sur la Figure 4-66. Le premiers cas correspond à la présence d'une charge de surface sur la face supérieure (Figure 4-66a) et le deuxième cas, à des charges

présentes sur toutes les faces du NF (Figure 4-66b). D'après ces résultats, la largeur de la zone de déplétion augmente avec la diminution du niveau dopage, permettant ainsi une augmentation du potentiel piézoélectrique généré à faible dopage. En introduisant des charges de surface sur la partie supérieure du NF, le potentiel piézoélectrique est 10 fois plus élevé que sans la présence de charges de surface, donc sans FLP. Le potentiel piézoélectrique est 15 fois plus élevé lorsque les charges de surfaces sont présentes sur toutes les faces du NF, et ce pour un même niveau de dopage (10^{16} cm^{-3}). Ces résultats montrent que la présence des charges de surface à l'interface du NF et du polymère permet une augmentation très significative du potentiel piézoélectrique.

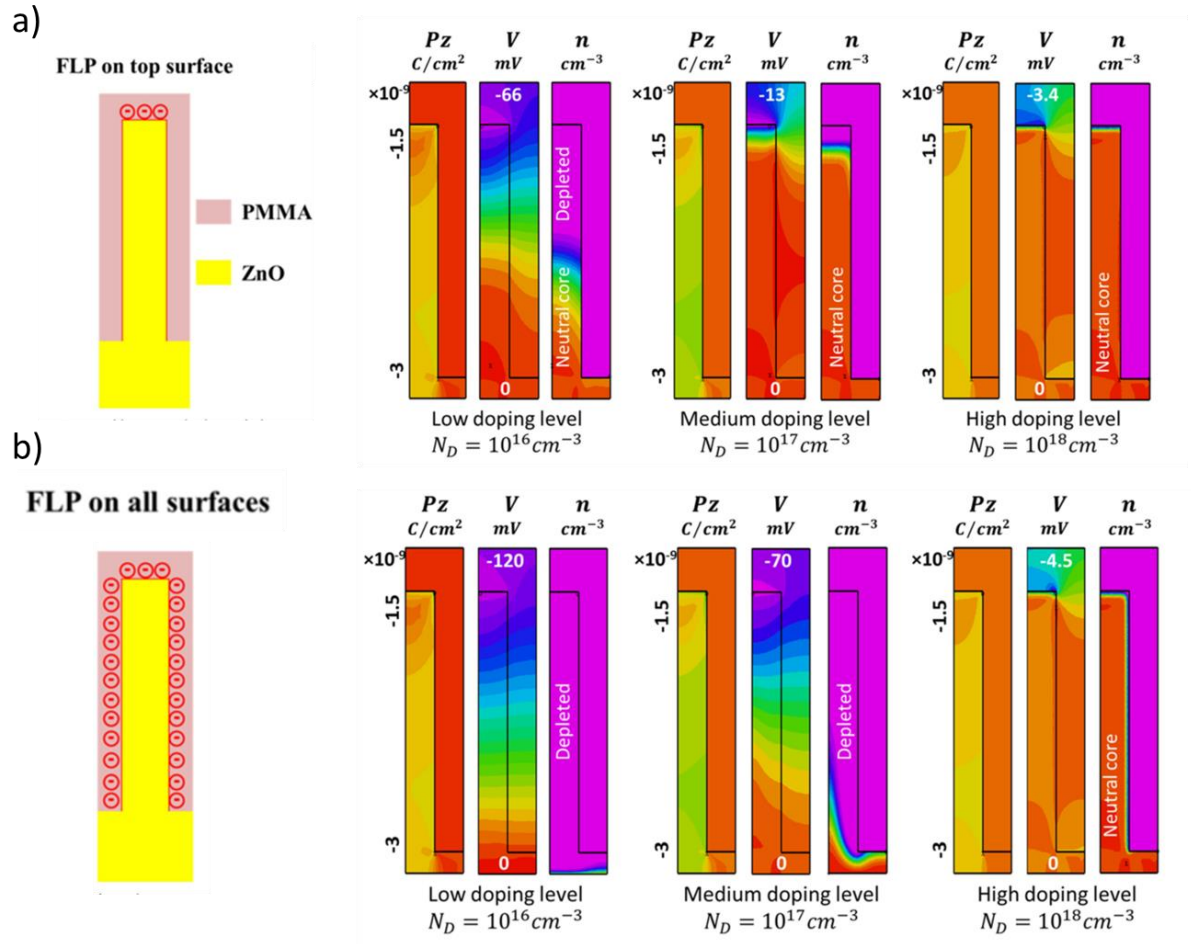


Figure 4-66: Prise en compte du piégeage du niveau de Fermi [34]. *a) Cas où le piégeage du niveau de Fermi est considéré sur la face supérieure du NF. b) Cas où le piégeage du niveau de Fermi est considéré sur toutes les faces du NF.*

Tao et al. [34] ont également étudié l'effet des dimensions géométriques du NF, lorsque le *FLP* est pris en compte. Afin de voir l'effet de la longueur du NF en fonction du *FLP*, deux longueurs (600 nm, 2 µm) ont été étudiées, en fixant le diamètre à 100 nm. En considérant la condition de

FLP uniquement au niveau de la face supérieure du NF, le potentiel électrique est indépendant de la longueur du NF lorsque la longueur passe de 600 nm à 2 µm. Au contraire, le potentiel électrique augmente de 100 mV à 450 mV, lorsque le FLP est considéré sur toutes les faces du NF. Le potentiel piézoélectrique obtenu à un niveau de dopage de 10^{16} cm^{-3} est 3,3 fois plus grand pour un NF de longueur 2 µm que pour un NF de 600 nm. L'effet du rayon a été étudié en fixant la longueur du NF à 600 nm, et en prenant deux rayons, 25 nm et 100 nm. Lorsque le *FLP* est considéré uniquement sur la face supérieure du NF, le potentiel augmente lorsque le rayon diminue. Pour un niveau de dopage de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}, le rayon n'a pas d'effet sur la génération du potentiel piézoélectrique. Lorsque le *FLP* est considéré sur toutes les faces du NF, le potentiel a tendance à augmenter avec le rayon et ce, même pour des niveaux de dopage élevés correspondant à 10^{18} cm^{-3}.

Ces différentes études ont permis de montrer que pour une cellule élémentaire de PENG en compression et lorsque l'on considère les propriétés semi-conductrices du matériau, le potentiel piézoélectrique est maximisé pour des NFs fins et longs.

4.3.2 Mise en place du modèle reposant sur la méthode des éléments finis

Les NFs de ZnO présentent naturellement un comportement semi-conducteur. Ceux synthétisés par croissance hydrothermale présentent un fort dopage qui est lié à la présence de différents défauts intrinsèques (cf. chapitre 2). Ces niveaux de dopage élevés vont conduire à de fortes concentrations de charges libres. Le problème à modéliser est multiphysique et il faut donc introduire un couplage, représentant les interactions entre les propriétés piézoélectriques et semi-conductrices des matériaux. Les 3 équations à considérer sont : l'équation piézoélectrique, l'équation de Gauss et l'équation d'équilibre mécanique :

$$T = c^E S - e^t E \qquad \text{Équation 4-21}$$

$$D = \varepsilon^S E + e\, S$$

$$\nabla . D = q(n - N_d^+) \qquad \text{Équation 4-22}$$

$$\nabla . T = 0$$

$$\nabla^2 T - \frac{1}{1 + \vartheta} \nabla^2 \big(Tr\,(T)\big) = 0 \qquad \text{Équation 4-23}$$

Pour prendre en compte les interactions existant entre les effets piézoélectriques et semi - conducteurs, il faut commencer par identifier les variables communes et lier ces variables entre elles dans le logiciel de simulation, ici le logiciel COMSOL.

Nous souhaitons simuler le potentiel généré par un NF de ZnO soumis à une contrainte mécanique extérieure. La distribution de ce potentiel va dépendre à la fois des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices. En effet :

1. L'application d'une contrainte mécanique extérieure conduit à la polarisation du NF et à la création d'un champ électrique à l'intérieur du NF.

2. Ce champ électrique conduit à la déformation de bandes d'énergie dans le NF semi-conducteur et crée ainsi un mouvement des charges libres dans ce dernier.

3. Sous l'effet de ce mouvement et de la redistribution des porteurs de charges libres dans le NF semi-conducteur, le potentiel piézoélectrique est modifié.

La polarisation du NF (1) est simulée grâce au module « mécanique des solides » dans lequel il faut introduire les équations de la piézoélectricité. La déformation des bandes d'énergie et la redistribution des porteurs libres (2) sont modélisées par le module semi-conducteur, qui résout l'équation de Poisson. Les phénomènes 2 et 3 représentent l'interaction entre les deux types de propriétés. Les modules « mécanique des structures » et le module « semi-conducteur » ne peuvent pas être analysés indépendamment l'un de l'autre. Chacune des deux propriétés doit dépendre l'une de l'autre, il faut donc introduire un couplage fort ou bidirectionnel entre les deux modules. Il est donc nécessaire d'échanger les résultats entre les deux solveurs, dans les deux sens afin d'assurer ce couplage. J'ai donc lié par un couplage fort dans COMSOL les modules « mécanique des structures » et « semi-conducteur ». La Figure 4-67 représente le schéma du modèle implémenté pour la résolution du problème. Les 3 équations (Équation 4-21-Équation 4-23) sont résolues simultanément. Le module semi-conducteur permet de calculer la distribution des porteurs libres, du champ électrique, du potentiel électrique, ainsi que les déformations des bandes électroniques du NF semi-conducteur. Le module mécanique permet, lui, de calculer les contraintes mécaniques ainsi que la polarisation piézoélectrique, que j'ai ajoutée par rapport aux équations d'origine du module.

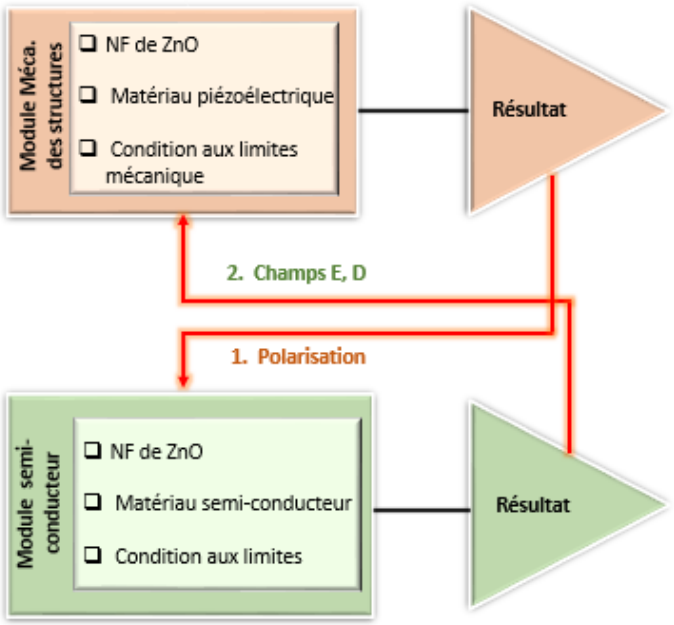
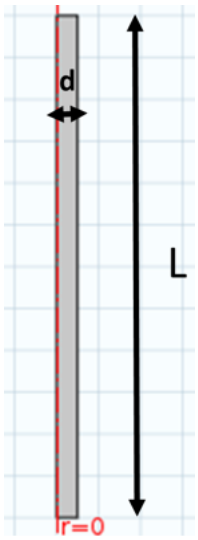


Figure 4-67: Mise en place du couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices.

Pour l'étude du NF piézo-semiconducteur, j'ai fait le choix de réduire la simulation 3D à une simulation 2D axisymétrique afin de pouvoir diminuer le temps de calcul. En effet, l'implémentation des deux modules est réalisée en couplage fort, ce qui induit des temps de calcul très longs. Dans toutes les études réalisées dans cette partie, le NF est soumis à une force verticale, homogène sur toute la face supérieure du NF. Le schéma du NF étudié, ainsi que les conditions aux limites, sont présentés dans le Tableau 4-30. Les dimensions géométriques sont différentes de celles utilisées dans la première partie car l'idée de départ étant de prendre les mêmes dimensions que celles dans l'étude réalisée par *Romano et al*. [32], afin de pouvoir vérifier si le couplage est bien réalisé. La comparaison est réalisée avec cet article, qui a aussi étudié l'effet du couplage entre les propriétés semi-conductrices et piézoélectriques des NFs excités en compression, comme dans ce manuscrit.

Tableau 4-30: Conditions aux limites utilisées pour la simulation d'un NF piézoélectrique et semiconducteur.

<table>
<tr><td rowspan="4">
</td><td colspan="2">Conditions aux limites appliquées au NF</td></tr>
<tr><td colspan="2">- L : 4µm
- d : 150 nm</td></tr>
<tr><td>Module semi-conducteur</td><td>- Type d’impuretés : dopage par des donneurs
- Contact métallique sur surface inférieure
- Porteurs de charges majoritaires (électrons)
- Température de référence : 300 K</td></tr>
<tr><td>Module Mécanique des structures</td><td>- Chargement sur la face supérieure : 1 MPa
- Appui plan sur la face inférieure</td></tr>
</table>

4.3.3 Effet du dopage sur les performances des PENGs :

Dans cette partie, je vais présenter l’effet du dopage dans les NFs de ZnO. Pour cela des NFs avec des niveaux de dopage compris entre 10^{11} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} ont été étudiés. Les dimensions des NFs étudiés sont indiquées dans le Tableau 4-30. La pression appliquée sur la face supérieure des NFs est égale à 1 MPa. La Figure 4-68 montre la distribution du potentiel électrique au sein du NF ainsi que le potentiel électrique récupéré au sommet de ce dernier. Pour des NFs avec de faibles niveaux de dopage (10^{11} cm^{-3}), le potentiel électrique récupéré est identique à celui obtenu pour un NF purement piézoélectrique (Figure 4-68). Une diminution du potentiel commence à se manifester pour un dopage de 10^{12} cm^{-3}. Lorsque le dopage du NF correspond à 10^{14} cm^{-3}, le potentiel est 9 fois plus faible que dans le cas d’un semiconducteur faiblement dopé (10^{11} cm^{-3}). Le potentiel piézoélectrique est quasiment masqué pour un dopage $\geq 10^{15}$ cm^{-3}.

a) b)

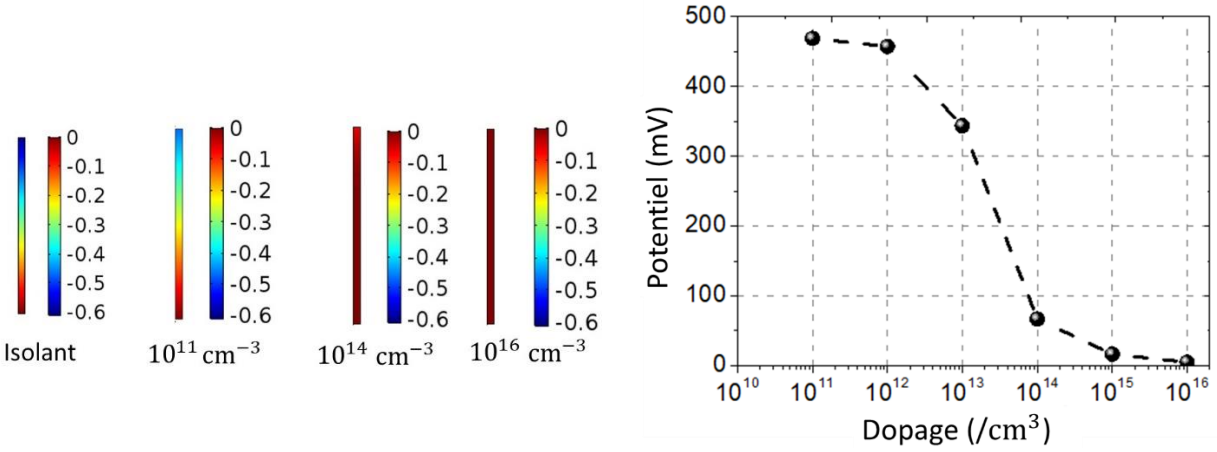
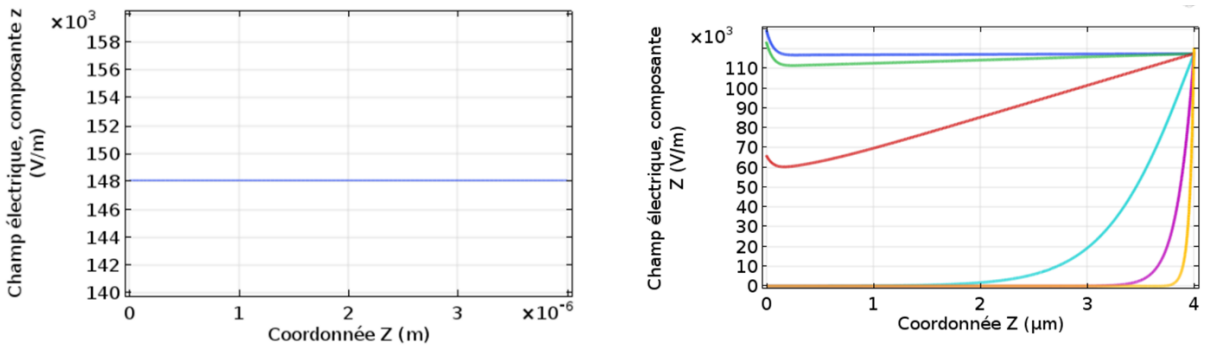


Figure 4-68: Les résultats correspondant à l'étude en fonction du dopage du dopage du NF. a) la répartition du potentiel obtenu, b) le potentiel récupéré au sommet du NF en fonction de la variation du niveau de dopage.

Les répartitions du potentiel électrique et du champ électrique le long du NF sont montrés sur la Figure 4-69. A faible niveau de dopage (<10^{13} / cm^3), le champ électrique dans le NF piézo-semiconducteur est préservé. Il est quasiment constant le long du NF et est comparable au cas du NF purement piézoélectrique (Figure 4-69). Cette distribution constante du champ électrique le long du NF explique une distribution linéaire du potentiel piézoélectrique le long du NF. Cependant, lorsque les charges libres sont prises en compte, l'intensité du champ électrique induite dans le NF commence à diminuer. Elle est maximale sur la face supérieure du NF, et diminue nettement le long du NF.

a) b)



c) d)

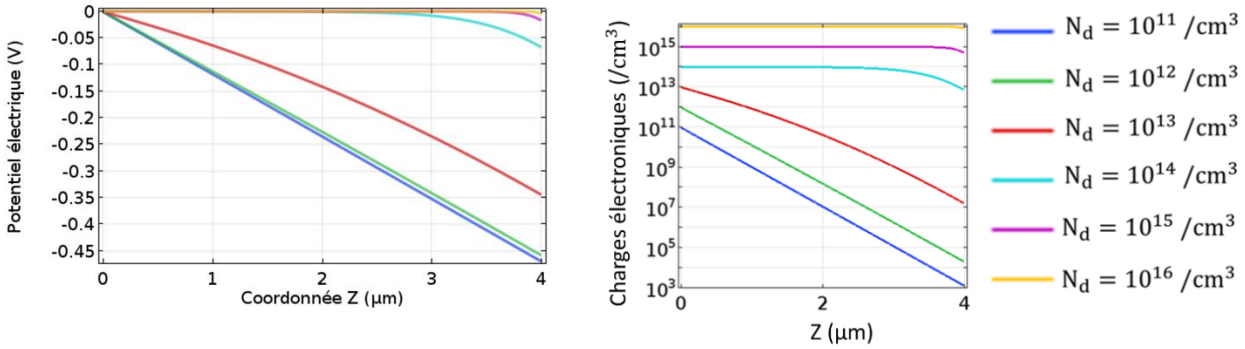


Figure 4-69: Résultats de simulation FEM obtenus en fonction du dopage du NF : a) répartition du champ électrique le long du NF non dopé; b) répartition du champ électrique le long du NF à différents niveaux de dopage; c) répartition du potentiel piézoélectrique ; d) répartition des charges électroniques.

La distribution du champ électrique et du potentiel dans le NF piézo-semiconducteur a un impact direct sur la répartition des bandes de conduction. A faible dopage, la variation linéaire du potentiel induit une inclinaison linéaire des bandes de conduction le long du NF. Cette courbure de bande entraîne une redistribution immédiate des charges libres dans les NF de ZnO. La distribution des bandes d'énergie est différente pour des niveaux de dopage supérieurs ($\geq 10^{15}$ cm^{-3}), la bande de conduction est alors constante dans le volume du NF et présente une courbure sur la partie supérieure du NF.

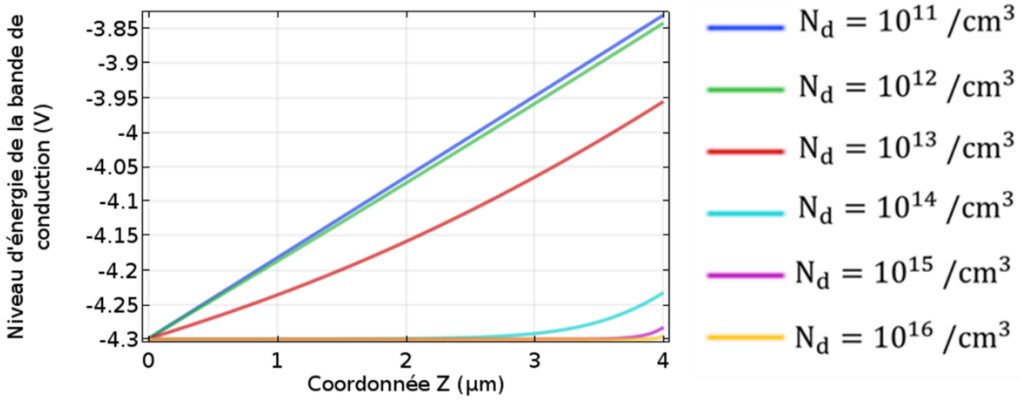


Figure 4-70: Les bandes de conduction dans le semiconducteur en fonction du dopage du NF.

Lorsqu'une force est appliquée au sommet du NF, un champ électrique est créé à l'intérieur de ce dernier. Ce champ est le résultat de la polarisation du NF piézoélectrique. En l'absence de charges libres, le potentiel piézoélectrique reste entièrement non masqué et l'amplitude de la tension résultante est égale à celle du potentiel piézoélectrique induit. L'existence des charges libres dans le NF piézo-semiconducteur dicte la répartition du potentiel piézoélectrique au sein du NF, par une redistribution des électrons dans la bande de conduction sous l'équilibre thermique, dont la quantité dépendra de la température, de la bande d'énergie ainsi que du dopage considéré. Le champ électrique résultant dans le NF repousse les électrons de la partie supérieure du NF à la partie inférieure du NF afin d'atteindre leur minimum d'énergie, les électrons s'accumulent alors sur la partie inférieure, et sont en grande partie épuisés sur la partie supérieure du NF. La bande de conduction à l'extrémité supérieure du NF monte par rapport à l'extrémité inférieure, conduisant ainsi à la création d'un potentiel électrique le long du NF, qui est le potentiel résultant. Lorsque le dopage du NF augmente, la concentration des électrons augmentent, et les donneurs ionisés, avec leurs charges positives, conduit en partie à masquer les charges négatives piézoélectriques et à équilibrer le potentiel le long du NF. Par conséquent, en augmentant la concentration en donneurs, la bande de conduction tend à être constante dans tout le NF, en réduisant la différence entre les bords de la bande de conduction aux extrémités supérieure et inférieure du NF.

4.3.4 Effet des propriétés géométriques (longueur et diamètre)

Effet de la longueur du NF piézo-semiconducteur

Afin d'étudier l'effet de la longueur, j'ai fait varier la longueur du NF entre 1µm et 4µm, tout en gardant les autres paramètres constants et identiques à ceux utilisés dans le Tableau 4-30. Cette étude est réalisée pour trois niveaux de dopage : 10^{12} cm^{-3}, 10^{16} cm^{-3}, 10^{17} cm^{-3}.

Le potentiel électrique récupéré au niveau de la face supérieure du NF, en fonction de la longueur du NF, pour les trois niveaux de dopage, est représenté sur la Figure 4-71. A faible dopage (10^{12} cm^{-3}), le potentiel électrique récupéré varie linéairement en fonction de la longueur du NF. Ces résultats sont en accord avec le cas du NF purement piézoélectrique. Pour des dopages de 10^{16} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3}, le potentiel piézoélectrique est constant et reste invariant avec la longueur du NF.

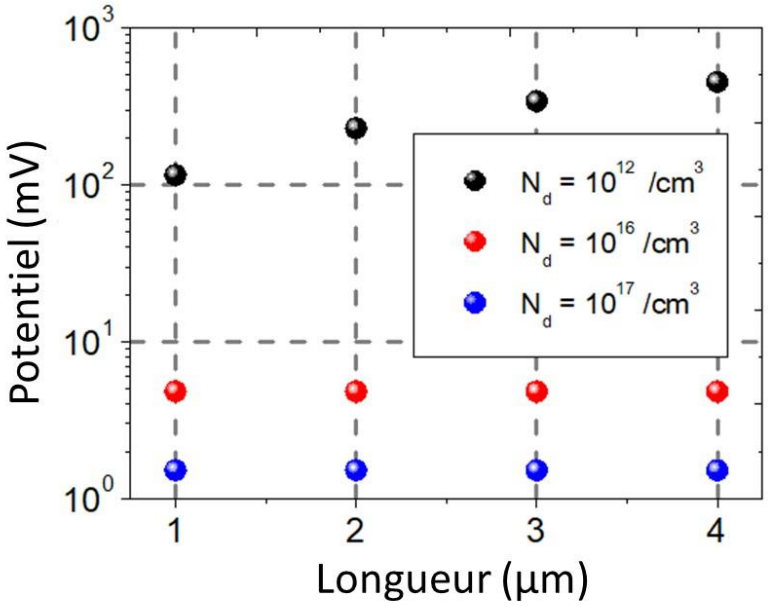


Figure 4-71: Potentiel électrique généré le long de la longueur du NF, pour 3 dopages différents.

Dans un NF piézo-semiconducteur, le potentiel piézoélectrique généré et récupéré au sommet du NF est majoritairement localisé dans la zone d'appauvrissement en porteurs libres produite dans celui-ci. En dehors de la cette zone, le potentiel piézoélectrique s'annule. La largeur de la zone d'appauvrissement en porteurs est liée au niveau de dopage dans le SC et est comparable à la longueur de Debye. A faible dopage, la longueur de Debye est d'environ 5µm, et est comparable à la longueur du NF. Par conséquent le potentiel piézoélectrique maximum dépend de la longueur du NF, et varie linéairement en fonction de celle-ci. A fort dopage, la largeur d'appauvrissement diminue, et est très faible comparé à la longueur du NF, par conséquent, le potentiel piézoélectrique est indépendant de la longueur du NF.

Effet du diamètre du NF piézo-semiconducteur

Afin d'étudier l'effet du rayon du NF, j'ai fixé tous les autres paramètres et fait varier le rayon de 100 nm à 400 nm. La Figure 4-72 représente la variation du potentiel piézoélectrique en fonction du rayon du NF, pour 3 différents niveaux de dopage. Le potentiel piézoélectrique diminue quand le rayon du NF augmente, ce qui est dû à la diminution de la pression exercée sur ce dernier. En effet, en augmentant le rayon du NF, la pression appliquée au sommet du NF diminue à cause de l'augmentation de la surface supérieure du NF.

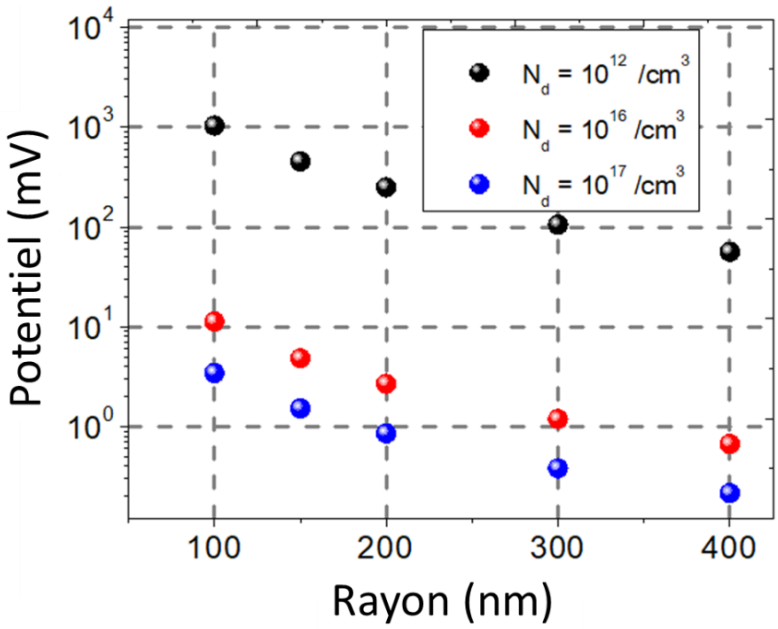


Figure 4-72: Effet du rayon du NF piézo-semiconducteur sur le potentiel électrique.

4.3.5 Effet de la force appliquée

La Figure 4-73 représente l'effet de la force appliquée sur le NF piézo-semiconducteur pour trois niveaux de dopage : 10^{12} cm^{-3}, 10^{16} cm^{-3}, 10^{17} cm^{-3}. Le potentiel piézoélectrique en fonction de la force appliquée est montré sur la Figure 4-73 en gardant les dimensions du NF identiques aux valeurs du Tableau 4-30. Dans le cas isolant et à faible niveau de dopage, le potentiel récupéré et la force présentent une relation de linéarité, ceci peut être expliqué par le fait que le potentiel dans un matériau piézoélectrique est proportionnel à la déformation générée. En présence de charges libres, la relation entre le potentiel piézoélectrique et la force appliquée n'est plus linéaire.

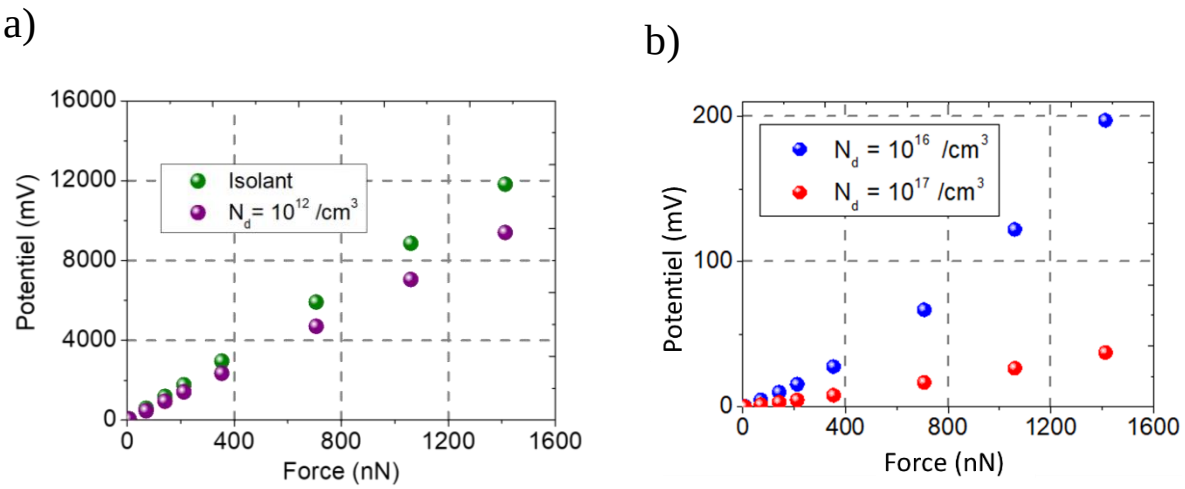


Figure 4-73: Effet de la variation de la force sur le potentiel électrique généré, pour différents niveaux de dopage. a) Cas isolant et d'un faible niveau de dopage. b) Cas d'un fort niveau de dopage.

4.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, des simulations ont été réalisées pour mieux comprendre les mécanismes en jeu dans la conversion mécano-électrique réalisée par un NF soumis à une compression mécanique. Pour cela, l'étude a été structurée en deux parties distinctes. Dans un premier temps, j'ai considéré le NF purement piézoélectrique, afin d'étudier les paramètres importants dans la récupération d'énergie, tels que la forme du NF ou l'effet de la nano structuration. Les premiers résultats ont montré que le choix du matériau est délicat car les FOMs sont définies dans des conditions précises (en régime statique ou résonant, pour une géométrie simple, en circuit ouvert) qui souvent ne correspondent pas aux applications réelles (force dynamique, PENG connecté à une charge). Si les propriétés du ZnO massif ne le mettent pas en tête des matériaux classés selon la FOM la plus souvent utilisée (produit dxg), le ZnO présente l'atout de pouvoir être synthétisé facilement sous forme de NFs de longueur régulière et relativement bien alignés. Leur intégration dans des PENG composites donne en simulation FEM des performances prometteuses, et supérieures aux couches minces du même matériau.

En ce qui concerne l'effet de la forme du NF, j'ai montré qu'en considérant le NF piézoélectrique (mais non semiconducteur), les NFs cylindriques permettent d'atteindre une meilleure performance en potentiel et en énergie électrique. Cependant, en perspective à ce travail, il faudrait prolonger cette étude en utilisant le modèle prenant en compte les propriétés semi-conductrices du ZnO.

Dans la deuxième partie, j'ai développé un modèle numérique prenant en compte également les propriétés semi-conductrices du ZnO. Cette étude est rendue possible en réalisant un couplage entre deux modules existants du logiciel COMSOL. Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés : le niveau de dopage et les dimensions géométriques. Dans un premier temps, l'effet du dopage a été exploré. Les premiers résultats ont permis de montrer qu'il existe un dopage seuil au-dessus duquel le potentiel généré par le NF piézo-semiconducteur est quasi totalement masqué et s'annule. Ceci est à relativiser étant donné les valeurs de tension mesurées sur nos prototypes, ce qui laisse penser que d'autres phénomènes entrent en jeu, par exemple les charges de surface liées au piégeage du niveau de Fermi. Afin de fabriquer des PENGS performant, il faut néanmoins faire attention à la valeur du dopage intrinsèque des NFs, et essayer de le diminuer. Dans un second temps, l'effet des dimensions géométriques a été évalué, tels que la

longueur et le diamètre des NFs. En présence d'un dopage élevé, le potentiel résultant est indépendant de la longueur du NF. Par contre, lorsque le rayon du NF augmente, le potentiel généré a tendance à diminuer, quel que soit le niveau de dopage. L'effet de la force appliquée au NF a enfin été étudié et nous avons montré que le potentiel piézoélectrique est très influencé par celle-ci. A fort niveau de dopage, la force agit non linéairement sur le potentiel généré, contrairement au cas purement piézoélectrique, où le potentiel piézoélectrique varie linéairement avec la force. D'après les résultats expérimentaux, les PENGs permettent de récupérer un potentiel piezolectrique non nul à fort dopage de NFs. Afin de fournir une explication, nous pouvons utiliser ce modèle développé, en prenant en compte des charges surfaciques qui peuvent exister à l'interface des NFs.

Références bibliographiques:

[1] Defosseux M, Allain M, Defay E and Basrour S 2012 Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process *Sensors Actuators A Phys.* **188** 489–94

[2] Anton S R and Sodano H A 2007 A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006) *Smart Mater. Struct.* **16** R1

[3] Wang D, Fotinich Y, Carman G P, Wang D, Fotinich Y and Carman G P 1998 Influence of temperature on the electromechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics Influence of temperature on the electromechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics *Appl. Phys.* **83**

[4] Fang J, Wang X and Lin T 2011 Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibre membranes *J. Mater. Chem.* **21** 11088–91

[5] Zhao M H, Wang Z L and Mao S X 2004 Piezoelectric characterization individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope *Nano Lett.* **4** 587–90

[6] Espinosa H D, Bernal R A and Minary-jolandan M 2012 A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires *Adv. Mater.* **24**

[7] Ku N, Huang J, Wang C, Fang H and Liu C 2012 Crystal face-dependent nanopiezotronics of an obliquely aligned InN nanorod array *Nano Lett.* **12** 562–568

[8] Xiang H J, Yang J, Hou J G, Zhu Q, Xiang H J, Yang J, Hou J G and Zhu Q 2006 Piezoelectricity in ZnO nanowires: A first-principles study *Appl. Phys. Lett.* **89** 87–90

[9] Agrawal R and Espinosa H D 2011 Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. A first principles investigation *Nanoletters* **11** 786–90

[10] Priya S 2010 Criterion for material selection in design of bulk piezoelectric energy harvesters *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **57** 2610–2

[11] Cao X, Chiang W, King Y and Lee Y 2007 Feedforward and feedback DC – DC PWM boost converter for vibration power generator system *IEEE Trans. Power Electron.* **22** 679–85

[12] S P Beeby, R N Torah,MJ Tudor, P Glynne-Jones, T O'Donnell C Rs and S R 2007 A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting *J. Micromechanics Microengineering* **17** 1257–1265

[13] Mitcheson P D, Member S, Green T C, Member S, Yeatman E M and Holmes A S 2004 Architectures for vibration-driven micropower generators *J. microelectromechanical Syst.* **13** 429–40

[14] Mitcheson B P D, Ieee M, Yeatman E M, Ieee S M, Rao G K, Ieee S M, Holmes A S, Ieee M, Green T C and Ieee S M 2008 Energy harvesting from human and machine motion for wireless electronic devices *Proc. IEEE* **96** 1457–86

[15] Hinchet R 2016 *Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs. Application aux capteurs et recuperateurs d'énergie mecaniques* (Université de Grenoble)

[16] Serairi L, Yu D and Leprince-Wang Y 2016 Numerical modeling and simulation of ZnO nanowire devices for energy harvesting *Phys. status solidi* **13** 683–7

[17] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2014 Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* **24** 971–7

[18] Tao R 2018 *Piezoelectric generators based on semiconducting nanowires : simulation and experiments* (UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES)

[19] Fu J, Hou Y, Gao X, Zheng M and Zhu M 2018 Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTi2O5 nanorods with high power density *Nano Energy* **52** 391–401

[20] Tao R, Ardila G, Montes L and Mouis M 2015 Modeling of semiconducting piezoelectric nanowires for mechanical energy harvesting and mechanical sensing *Nano Energy* **14** 62–76

[21] Poulin G 2004 *Contribution au developpement d'un generateur piezoeletrique pour application nomades* (UNIVERSITE PARIS XI ORSAY)

[22] Shin S H, Kim Y H, Lee M H, Jung J Y, Seol J H and Nah J 2014 Lithium-doped zinc oxide nanowires-polymer composite for high performance flexible piezoelectric nanogenerator *ACS Nano* **8** 10844–50

[23] Park K Il, Lee M, Liu Y, Moon S, Hwang G T, Zhu G, Kim J E, Kim S O, Kim D K, Wang Z L and Lee K J 2012 Flexible nanocomposite generator made of BaTiO3 nanoparticles and graphitic carbons *Adv. Mater.* **24** 2999–3004

[24] Kang P G, Lee T K, Ahn C W, Kim I W, Lee H H, Choi S B, Sung K D and Jung J H

2015 Vertically aligned epitaxial KNbO3 nanorod array for piezoelectric energy harvester and second harmonic generator *Nano Energy* **17** 261–8

[25] Catti M, Noel Y and Dovesi R 2003 Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations *J. Phys. Chem. Solids* **64** 2183–90

[26] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P and Fiorentini V 2001 First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory *Phys. Rev. B* **64** 45208

[27] Wang Z L and Song J 2006 Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays *Science (80-.).* **312** 242–6

[28] Araneo R, Lovat G, Burghignoli P and Falconi C 2012 Piezo-semiconductive quasi-1D nanodevices with or without anti-symmetry *Adv. Mater.* **24** 4719–24

[29] Araneo R and Falconi C 2013 Lateral bending of tapered piezo-semiconductive nanostructures for ultra-sensitive mechanical force to voltage conversion *Nanotechnology* **24** 265707

[30] Gao Y and Wang Z L 2009 Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire *Nano Lett.* **9** 1103–10

[31] Mantini G, Gao Y, Falconi C and Wang Z L 2009 Equilibrium piezoelectric potential distribution in a deformed ZnO nanowire *Nano Res.* **2** 624–9

[32] Romano G, Mantini G, Carlo A Di, Amico A D, Falconi C and Wang Z L 2011 Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators *Nanotechnology* **22** 465401

[33] Graton O *Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils d'Oxyde de Zinc* (Université Francois Rabelais de TOURS)

[34] Tao R, Mouis M and Ardila G 2018 Unveiling the influence of surface fermi level pinning on the piezoelectric response of semiconducting nanowires *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700299

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a porté sur le développement de dispositifs piézoélectriques capables de récupérer de l'énergie mécanique ambiante, afin d'alimenter des capteurs à très faible consommation. Plus particulièrement, nous avons choisi d'exploiter les propriétés piézoélectriques des NFs de ZnO, matériau biocompatible et facile à synthétiser à basse température. Pour cela, nous avons abordé différents aspects, depuis la synthèse hydrothermale des NFs de ZnO, jusqu'à la réalisation des PENGs et l'évaluation de leurs performances, tout en étudiant leur comportement par le biais d'une modélisation par la méthode des éléments finis.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons présenté le travail mené afin de mieux maîtriser les caractéristiques des NFs de ZnO, obtenus par croissance hydrothermale, méthode de synthèse choisie car peu coûteuse et réalisée à basse température, permettant la croissance des NFs sur des substrats souples. L'effet de différents paramètres de croissance tels que la température, la durée de croissance et la concentration d'additif de croissance (hydroxyde d'ammonium) a été étudié afin de contrôler la densité, la morphologie et l'orientation des NFs, dans le cas d'un substrat silicium muni d'une couche d'or. D'après les observations expérimentales, nous avons constaté que la concentration en hydroxyde d'ammonium joue un rôle crucial pour le contrôle de la densité sur une sous-couche en or. En faisant varier la concentration d'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance (de 0 à 40 mM), nous avons démontré que la densité surfacique des NFs peut être contrôlée et varie sur deux ordres de grandeur (de 10^7 à 3×10^9 (cm^{-2})). A partir de ces observations, nous avons par la suite proposé un mécanisme expliquant la synthèse des NFs et le phénomène de variation de la densité des NFs avec la concentration en hydroxyde d'ammonium. Notre hypothèse repose sur le fait que la présence de l'hydroxyde d'ammonium affecte la concentration en complexes de Zn(II) dans la solution, qui a un effet direct sur la solubilité du zinc dans la solution. En conséquence, la sursaturation de la solution de croissance peut être contrôlée, permettant ainsi un contrôle du nombre de sites de nucléation sur le substrat. La température de croissance semble quant à elle affecter la morphologie des NFs, qui peut passer d'une forme parfaitement hexagonale (quand la température est comprise entre 70 et 85 °C) à une forme de « *nanopencil* » (si la température excède 90 °C). Cela peut être dû à une déplétion des précurseurs disponibles dans la solution. A partir des résultats obtenus, nous avons choisi de travailler à une température

de croissance de 85 °C dans la suite du travail, et notamment la fabrication des PENGs. Ce choix s'est montré fortement intéressant du fait qu'à ces températures les NFs possèdent une section constante sur toute leur longueur, alors qu'au-delà de 90 °C, ces NFs ont la forme de « *nanopencils* ». De plus, la masse du ZnO produit sur le substrat est maximale à une température correspondant à 90 °C, et diminue quand la température de croissance dépasse ces 90 °C. Ceci peut être dû à une consommation rapide des précurseurs présents dans la solution de croissance à ces températures. Le choix d'une température de synthèse de 85 °C rend le procédé compatible avec différents types de substrats flexibles, qui peuvent être un atout pour le développement de l'électronique flexible.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous avons présenté les résultats de caractérisations électriques et optiques des NFs de ZnO. Notamment, nous avons étudié l'effet de l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance (afin de contrôler la densité surfacique des NFs) sur les propriétés électriques des NFs. Ces propriétés électriques sont déterminantes pour les performances des PENGs obtenus. Ainsi, les porteurs de charges résultant du dopage des NFs sont responsables du phénomène de masquage (ou écrantage) des charges fixes obtenues par piézoélectricité. Ainsi, les paramètres importants pour une récupération d'énergie efficace, tels que la densité de charge libres et leur mobilité, ont été évalués expérimentalement, en réalisant des transistors à effet de champs à base de NFs de ZnO obtenus pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance. La fabrication et la caractérisation des transistors à NF unique peuvent permettre une bonne estimation des propriétés électriques de ce NF. Ces caractérisations ont montré qu'une augmentation de la concentration en hydroxyde d'ammonium dans la solution engendre une augmentation de la densité de charges libres dans le matériau. Ces résultats sont confirmés par une analyse par spectroscopie de photoluminescence, qui a montré une diminution du rapport entre les intensités des pics dans l'UV et le visible. Ceci atteste d'une augmentation de la densité de défauts dans les NFs, avec l'augmentation de la concentration d'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance. Par la suite dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de réaliser une passivation de ces NFs de ZnO, c'est-à-dire une diminution de la concentration de charges libres présentes dans le NFs de ZnO, en réalisant un recuit thermique dans une atmosphère oxydante, tel qu'un recuit dans l'oxygène. Ces recuits thermiques sont réalisés à des températures compatibles avec des substrats plastiques tels que le Kapton. De plus, cette méthode possède l'avantage d'être simple et à faible prix, comparé à d'autres méthodes trouvées dans la littérature, telles que les jonctions P-N. Ces résultats peuvent ouvrir de nouvelles possibilités

de contrôler les propriétés électriques et optiques des nanostructures, pour assurer le développement de dispositifs électroniques et optoélectroniques flexibles.

Dans le chapitre 3, nous avons présenté les dispositifs de récupérations d'énergie intégrant des NFs de ZnO, en commençant par un rappel du procédé de fabrication des PENGs à base de NFs sur substrat rigide en silicium et sur substrat souple en PDMS. Puis deux études distinctes ont été menées pour aller vers une méthode de fabrication de PENGs efficaces, sur substrat flexible, compatible avec des procédés industriels. La première étude a porté sur l'effet de la densité des NFs sur les performances des PENGs. Dans la littérature, une étude théorique a déjà montré que la densité des NFs de ZnO a un effet significatif sur les performances des PENGs. Néanmoins, il n'y a pas, à notre connaissance, de vérification expérimentale de cette théorie dans la littérature. Nous avons donc fabriqué des PENGs intégrant des NFs de densités différentes, ces densités correspondant à différentes concentrations d'hydroxyde d'ammonium utilisées lors de la croissance hydrothermale. La caractérisation fonctionnelle des PENGs a montré que la puissance est maximisée (0,2 µW / cm²) pour une densité surfacique de NFs moyenne correspondant à 5×10^{7}(/ cm²). Néanmoins, nous avons montré, dans le chapitre 2, que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium a pour conséquence une augmentation de la densité de charges libres. Deux effets sont donc en compétition. Une nouvelle série d'échantillons doit donc être effectuée, afin de confirmer cette étude préliminaire. Pour la deuxième étude, nous avons présenté une évolution du procédé de fabrication des PENGs flexibles, nommés SNG, réalisés sur substrat flexible et étirable à base de PDMS. Ces dispositifs, mis au point au GREMAN en 2017, contiennent des NFs synthétisés sur sous-couche de ZnO. Les SNGs offrent des performances bien supérieures aux premiers PENGs réalisés sur substrat silicium. En effet, la puissance crête des SNGs est de l'ordre de 0.3 µW et la tension crête, de l'ordre de 3 V, lorsqu'ils sont soumis à une force de 6 N à la fréquence de 5 Hz. Dans la présente thèse, les SNGs ont été fabriqués en faisant croître les NFs sur une couche mince d'or, car c'est sur cette sous-couche que le contrôle de densité a été établi en agissant sur la concentration en hydroxyde d'ammonium. Les SNGs avec sous-couche d'or ont été réalisés avec succès, et présentent même de meilleures performances que les SNGs avec sous-couche de ZnO. En effet, soumis à une force de 6 N à la fréquence de 5 Hz, les SNGs intégrant des NFs sur couche de ZnO fournissent une tension et une puissance crête de 3 V et 0.3 µW, alors que ceux intégrant des NFs synthétisés sur couche d'or délivrent une tension et une puissance crête de 12V et 2µW. Cependant, des améliorations doivent être encore réalisées sur l'étape de libération des SNGs des substrats rigides utilisés au début de leur fabrication. Des solutions ont été proposées pour

contourner ce problème, comme le remplacement des électrodes rigides par des électrodes flexibles à base de NFs, ou l'utilisation d'un traitement chimique pour la libération des échantillons.

Enfin, le chapitre 4 est consacré à la modélisation multiphysique des PENGs à base de NFs de ZnO. Nous avons dans un premier temps réalisé des simulations multiphysiques en considérant les NFs de ZnO comme des matériaux piézoélectriques sans prendre en compte le dopage des NFs. Par la suite, nous avons abordé la simulation des NFs en considérant les propriétés piézoélectriques et semi-conductrices de ces derniers, et en s'appuyant sur la méthode des éléments finis. Nous avons ainsi mis en place un modèle à l'aide du logiciel COMSOL, dans lequel nous avons ajouté le couplage entre les propriétés piézoélectriques et semi-conductrices. Par la suite, nous avons étudié l'effet du dopage des NFs sur le potentiel et l'énergie générés. A partir des simulations réalisées, nous avons montré qu'une augmentation de la concentration des charges libres a tendance de réduire le potentiel piézoélectrique, du fait d'une redistribution des porteurs de charges dans le NF. L'étude des dimensions géométriques, a montré que la longueur a un effet négligeable pour les forts niveaux de dopage des NFs, alors que cet effet ne peut pas considéré comme négligeable à faible niveau de dopage, où le potentiel électrique varie linéairement avec la longueur du NFs et est inversement proportionnel au rayon du NF.

Dans une perspective de ce travail, nous pouvons envisager plusieurs directions. Par exemple, dans la simulation numérique, une extension des travaux est nécessaire en prenant en compte le polymère d'encapsulation, tout en s'appuyant sur le modèle mis en place dans cette thèse, prenant en compte l'effet des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices des NFs de ZnO. On pourrait aussi songer à une étude de l'effet des charges surfaciques qui peuvent être présentes à l'interface entre le NF et le polymère, conduisant à un écrantage du niveau de Fermi et qui peut être favorable à la génération du potentiel piézoélectrique. De plus, les simulations réalisées ont supposé un contact parfait entre les NFs et le polymère, cependant ce n'est pas forcément la réalité et il faudrait prendre en compte un glissement possible entre les NFs et le polymère. D'un point de vue expérimental, nous avons seulement développé des prototypes capacitifs, nous pouvons envisager des structures capacitives composées de différentes couches de PENGs, soit par assemblage de PENGs réalisés séparément, soit par croissances successives de réseaux de NFs. Les PENGs unitaires pourraient être connectés en série ou en parallèle, dans le but d'augmenter les performances du PENG final. Cependant, une étape de simulation avant le développement des PENGs est nécessaire, pour estimer si ce couplage des PENGs, en série

ou en parallèle, permet réellement d'augmenter les performances. Il faudra évaluer la capacité du dispositif ainsi que le potentiel piézoélectrique, et de plus mener une étude en dynamique, en connectant les dispositifs à une charge résistive, capacitive, voire non linéaire (par exemple un circuit redresseur sur capacité). Enfin, une étude du vieillissement du composant est nécessaire, afin de quantifier la durée de fonctionnement des PENGs et de vérifier leurs perspectives en vue d'alimenter des dispositifs autonomes.