



HAL
open science

Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils d'Oxyde de Zinc

Olivier Graton

► **To cite this version:**

Olivier Graton. Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils d'Oxyde de Zinc. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université François Rabelais - Tours, 2012. Français. NNT: . tel-00860496

HAL Id: tel-00860496

<https://theses.hal.science/tel-00860496>

Submitted on 10 Sep 2013

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

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



UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS DE TOURS



École Doctorale Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers

Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et
Nanotechnologies (GREMAN UMR 7347 CNRS-CEA)

-
Pôle Acoustique et Piézoélectricité

THÈSE présenté par :

Olivier GRATON

soutenue le : 03 Octobre 2012

pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université François Rabelais

DISCIPLINE / SPÉCIALITÉ : Physique / Electronique

MODÉLISATIONS MULTI-PHYSIQUES DE LA GÉNÉRATION
PIÉZOÉLECTRIQUE À L'AIDE DE NANOFILS D'OXYDE DE ZINC

THÈSE DIRIGÉE PAR :

Pr. Marc LETHIECQ

JURY

M. BASROUR Skandar, Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble

Mme. LEPRINCE-WANG Yamin, Professeur, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Champs-sur-Marne

M. LETHIECQ Marc, Professeur, Université François Rabelais, Tours

Mme. POULIN-VITTRANT Guylaine, Chargé de Recherche CNRS, GREMAN UMR 7347 CNRS-CEA, Blois

M. TRAN HUU HUE Louis-Pascal, Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire, Blois

M. VASIC Dejan, Maître de Conférences, HDR, Université de Cergy-Pontoise, Cergy-Pontoise

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du pôle Acoustique et Piézoélectricité du Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN-UMR 7347 CNRS-CEA) et a été financée par le Piezo Institute (réseau européen sur les matériaux piézoélectriques).

Je tiens en premier lieu à adresser mes sincères remerciements à M. Marc LETHIECQ, Directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je le remercie vivement pour les conseils qu'il m'a prodigués, qu'ils soient scientifiques, techniques, professionnels ou humains.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mme Guylaine POULIN-VITTRANT, co-encadrante de thèse, pour la confiance qu'elle m'a accordée, sa grande disponibilité ainsi que l'aide permanente qu'elle m'a apportée. Je la remercie grandement pour la liberté qu'elle m'a accordée quant à l'orientation de cette thèse, ainsi que le soutien qu'elle a toujours manifesté à l'égard de mes choix et de mes travaux.

Je remercie vivement M. Louis-Pascal TRAN HUU HUE, co-encadrant de thèse, pour ses conseils avisés sur les aspects modélisatoires, ainsi que pour ses nombreuses recommandations concernant la rédaction et la communication scientifique.

Pour l'intérêt scientifique qu'ils ont manifesté et le temps consacré à l'examen de ce manuscrit, j'exprime toute ma gratitude à Mme Yamin LEPRINCE-WANG (LPDMI, Champ-sur-Marne) et M. Dejan VASIC (SATIE, Cachan), rapporteurs ainsi qu'à M. Skandar BASROUR (TIMA, Grenoble), Président du jury.

Je tiens particulièrement à remercier à Mme Caroline ANDREAZZA (CRMD, Orléans), M. Pascal ANDREAZZA (CRMD, Orléans), Mme Yamin LEPRINCE-WANG (LPDMI, Champ-sur-Marne) et M. Daniel ALQUIER (GREMAN, Tours) pour les fructueuses discussions et ainsi que les échanges scientifiques que nous avons eu durant mes travaux de recherche.

Un grand merci à M. Fabien GIOVANELLI (GREMAN, Blois) pour nous avoir

REMERCIEMENTS

fourni des microfils de ZnO et à M. Frédéric CAYREL (GREMAN, Blois) pour la réalisation des structures MSM à l'aide du FIB.

Je remercie également M. Didace EKEOM (Société MICROSONICS) de m'avoir proposé une formation de qualité au logiciel Ansys[®].

Mes pensées vont également à l'égard de M. Denis PARENTHOINE pour les nombreuses discussions que l'on a pu avoir. Le partage de nos idées et de nos points de vues m'ont permis d'avoir plus de recul sur mes propres travaux.

Cette thèse n'aurait pu être menée à bien sans la bonne ambiance régnant au sein du laboratoire. Je remercie bien évidemment tous mes collègues du Pôle Acoustique et Piézoélectricité. Merci en particulier à Jérôme, Didier et Denis. J'adresse une dédicace particulière à tous les doctorants du laboratoire. Le fait de partager les moments galères, surtout en fin de thèse, nous a permis à tout un chacun de rendre cette période moins éprouvante. Merci donc à Faïza, Heidi, Mathieu, Dimitri, Guillaume, Oumar, Raymond et Julien. Grâce à vous ces quatre années passées ensembles ont été vraiment agréables, malgré les moments difficiles. Je souhaite du courage à Heidi et Oumar qui vont attaquer la phase de rédaction.

Enfin, je remercie ardemment mes proches, mes amis ainsi que toutes les personnes qui par leurs encouragements et leur soutien m'ont aidé à surmonter les moments de doutes.

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Résumé

Les progrès réalisés dans les processus de fabrication ont mené vers un contrôle de plus en plus accru des dimensions et de la composition chimique des nanostructures, permettant l'émergence de nouveaux dispositifs appelés Nanosystèmes Electro-Mécaniques ou NEMS. Outre leurs propriétés physiques et leurs caractéristiques fonctionnelles originales, leurs dimensions réduites leur confèrent un fonctionnement peu coûteux en énergie. Ainsi, l'utilisation de l'environnement de tels dispositifs comme source d'énergie est clairement envisageable. Afin de préserver les avantages liés aux dimensions des NEMS, le système de récupération d'énergie doit aussi présenter un volume réduit. Dans ce contexte, nous étudions le potentiel des nanofils de ZnO comme éléments actifs de micro et nanosystèmes de récupération d'énergie mécanique à travers la mise au point de deux modèles physiques de nanofils. L'originalité de ces deux modèles vient de la prise en compte du couplage entre les propriétés piezoélectriques et les propriétés semiconductrices du ZnO et de ses effets dans la conversion électromécanique de l'énergie.

Dans un premier temps, nous avons développé un modèle semi-analytique d'un nanofil en flexion statique. Ce modèle permet la compréhension physique des mécanismes de la conversion de l'énergie. De plus, il met en évidence les effets du couplage piezo-semiconducteur et notamment le phénomène de masquage du potentiel. Dans un deuxième temps, nous proposons un modèle de microgénérateur basé sur un réseau de nanofils de ZnO en compression. Ce modèle utilise une approche de circuit à constantes localisées. Il permet une description dynamique du problème et l'estimation de la puissance fournie par le générateur à une charge externe sous l'effet d'une force mécanique. La formation d'un contact Schottky entre le sommet des nanofils et l'électrode supérieure et son influence sur le comportement électrique du générateur sont prises en compte. Ces deux approches sont complémentaires et sont une aide pour la compréhension physique du fonctionnement des nanofils comme transducteurs électromécaniques et pour l'optimisation des propriétés des nanofils en vue de leur utilisation comme éléments

RÉSUMÉ

actifs de nano et microgénérateurs. Finalement, nous proposons quelques pistes de réflexions pour la synthèse de nanofils et leur intégration en microsysteme ainsi que pour la réalisation et la caractérisation d'un dispositif de récupération d'énergie basé sur un réseau de nanofils.

Mots clés : Nanofils de ZnO, Récupération d'énergie, Microgénérateur piézoélectrique, Modèle semi-analytique, Modèle à constantes localisées

RÉSUMÉ

RÉSUMÉ

Abstract

Recent progresses in manufacturing processes allow a better control of dimensions and chemical composition of nanostructures. This leads to the emergence of a new family of devices known as Nano ElectroMechanical Systems or NEMS. These devices show novel physical properties and functional characteristics due to their reduced size. Besides, their operating power consumption are tiny, making the use of their environment as energy source highly attractive. The design of a generator that scavenges the surrounding energy of the NEMS is quite a challenge; indeed, such a micro-harvester should be small enough to ensure that the dimensions of the whole autonomous device are still acceptable. In that context, we investigate ZnO nanowires as active elements of piezoelectric nano and microgenerators. We have specially developed two models of nanowire that take into account the piezoelectric-semiconducting coupling to appreciate its effects on the electromechanical conversion of energy.

In a first step, the electromechanical conversion of energy that occurs in a ZnO nanowire that is statically and laterally deflected has been studied thanks to an analytical-numerical approach. This model highlights the interaction between the piezoelectric potential and the free charge carriers that causes a screening effect. Then, the equivalent circuit of the nanowire seen as a metal/semiconductor/metal (MSM) structure, taking into account the piezoelectric effect has been designed. This approach is based on a dynamic description of the problem and could be a valuable tool to evaluate the performance of nanowires as active elements in an integrated system. These two approaches are complementary and are helpful for the physical understanding of the device operation. Moreover, it indicates tendencies to optimise the nanowires properties with the aim of using them as active elements in nano and microgenerators. Finally, we shared our reflexions on the nanowires synthesis and their integration in microsystems together with the realisation and the characterisation of a nanowire based harvesting device.

ABSTRACT

Keywords : ZnO nanowires, Energy harvesting, Piezoelectric microgenerator, Semi-analytic model, Lumped element model

Table des matières

Table des matières	13
Introduction	25
1 Le ZnO en micro et nanotechnologies : Propriétés, Elaboration et Applications	29
1.1 Un matériau électroactif	29
1.1.1 Propriétés piézoélectriques du ZnO	30
1.1.2 Propriétés semiconductrices du ZnO	32
1.1.2.1 Dopage et concentration en porteurs de charge libres	32
1.1.2.2 Résistivité du ZnO et mobilité des porteurs de charge	34
1.1.2.3 Variations des propriétés électroniques avec la température et la pression	34
1.1.3 L'effet acoustoélectrique	35
1.1.4 Propriétés physiques des principaux matériaux piézo-semiconducteurs	35
1.2 Un matériau à la mise en forme et aux applications variées	38
1.2.1 Le ZnO en microtechnologie	38
1.2.1.1 Procédés de fabrication	38
1.2.1.2 Domaines d'application	40
1.2.2 Le ZnO en nanotechnologie	40
1.2.2.1 Procédés de fabrication	40
1.2.2.2 Domaines d'application	45
1.3 Un candidat potentiel pour les dispositifs de récupération d'énergie .	48
1.3.1 Générateur thermoélectrique	48

TABLE DES MATIÈRES

1.3.2	Cellules photovoltaïques	49
1.3.3	Générateur piézoélectrique	51
1.3.4	Conclusion	52
1.4	Des nanostructures au microgénérateur	53
1.4.1	Microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils verticaux .	53
1.4.2	Microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils horizontaux	55
1.4.3	Etude comparative des différentes structures de microgénérateurs piézoélectriques	57
1.5	Conclusion	60
2	Modélisation et étude de la conversion électromécanique	61
2.1	Présentation du modèle	62
2.1.1	Description du système	62
2.1.2	Equations du problème	62
2.2	Détermination du tenseur des contraintes	66
2.2.1	Torseur des efforts intérieurs	66
2.2.2	Problème de Saint-Venant	69
2.2.3	Domaine de validité du modèle	73
2.3	Etablissement du potentiel électrostatique	78
2.3.1	Densité de charge piézoélectrique	78
2.3.2	Densité de charge libre	79
2.3.3	Résolution de l'équation du potentiel	82
2.4	Etude des paramètres influençant la répartition du potentiel électrostatique	84
2.4.1	Propriétés du matériau	84
2.4.2	Dimensions des nanofils	88
2.4.3	Paramètres extérieurs	89
2.4.4	Conclusion	91
2.5	Conclusion	95
3	Développement d'un modèle de microgénérateur piézoélectrique à base de réseaux de nanofils	97
3.1	Stratégie de simulation	97

TABLE DES MATIÈRES

3.1.1	Les écueils et paramètres clés	98
3.1.1.1	Un problème multi-échelle	98
3.1.1.2	Un problème statistique	99
3.1.1.3	Un problème multi-physique	99
3.1.2	Les outils de simulation	100
3.1.2.1	Milieux discrétisés et modèles atomistiques	101
3.1.2.2	Milieux continus et modèles analytiques	102
3.1.2.3	Milieux continus et approche par la méthode des éléments finis	102
3.1.3	Présentation du modèle de microgénérateur	103
3.2	Circuit équivalent d'un microgénérateur basé sur un réseau de nanofils en compression	105
3.2.1	Description du système	105
3.2.2	Modélisation de la conversion électromécanique	106
3.2.2.1	Mise en équation du problème et établissement du circuit équivalent	107
3.2.2.2	Circuit équivalent en régime quasi-statique	111
3.2.3	Modélisation des contacts électriques	113
3.2.3.1	Barrière de potentiel	115
3.2.3.2	Mécanismes de transport de courant	116
3.2.3.3	Circuit équivalent du contact Schottky	120
3.2.4	Implémentation du circuit équivalent du microgénérateur . . .	121
3.3	Etude paramétrique des performances du microgénérateur	123
3.3.1	Propriétés des contacts électriques	124
3.3.2	Dimensions des nanofils	128
3.3.2.1	Rayon des nanofils	128
3.3.2.2	Longueur des nanofils	129
3.3.3	Paramètres extérieurs	132
3.3.4	Effet de la répartition statistique des dimensions des nanofils .	134
3.3.5	Conclusion	137

TABLE DES MATIÈRES

4	Considérations sur la réalisation et la caractérisation d'un prototype de microgénérateur à base de nanofils	139
4.1	De la croissance des nanofils à leur intégration en microsystème . . .	139
4.2	Une caractérisation à deux échelles	143
4.2.1	Méthodes de caractérisation	143
4.2.1.1	Caractérisation géométrique	143
4.2.1.2	Caractérisation tensorielle	144
4.2.1.3	Caractérisation électrique	146
4.2.1.4	Caractérisation électromécanique	148
4.2.2	Caractérisation électrique et mécanique des dispositifs à base de nanofils	150
4.2.2.1	Présentation du banc de mesure	150
4.2.2.2	Protocole de mesure de courants de faible amplitude	150
4.2.2.3	Etalonnage du banc de mesure	152
4.2.2.4	Réalisation et caractérisation de structure MSM . . .	155
4.3	Conclusion/Perspectives de développement	157
	Conclusion	159
	Perspectives	163
	Annexes	167
A	Mise en équation du problème de Saint-Venant	167
B	Compléments de résultats de simulations	171
C	Modélisation de structures Métal-Semiconducteur et Métal-Semiconducteur-Métal	175
	Bibliographie	183

Liste des tableaux

1.1	Propriétés physiques des principaux matériaux piézo-semiconducteur.	37
1.2	Etude comparative des performances de différents microsystèmes piézoélectriques de récupération d'énergie mécanique.	59
2.1	Caractéristiques des différents simulations.	73
2.2	Erreurs quadratiques moyennes engendrées par les différents degrés d'approximation.	76
2.3	Equations du problème éléments finis	83
2.4	Taux de dopage optimal pour différentes valeurs de a ($F = 0.02 \mu\text{N}$).	94
2.5	Taux de dopage optimal pour différentes valeurs de F ($a = 50 \text{ nm}$).	95
4.1	Méthodes de caractérisation.	149
4.2	Incertitudes de mesure et calibres associés.	154

LISTE DES TABLEAUX

Table des figures

1.1	Exemple de dispositifs piézo-semiconducteurs : a) une ligne à retard en ZnO et b) un oscillateur en CdS	30
1.2	a) Représentation des différentes structure cristalline du ZnO et b) paramètres de la maille élémentaire de la phase wurtzite	31
1.3	Effet piézoélectrique direct	31
1.4	Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.	32
1.5	Croissance de film de ZnO par a) pulvérisation cathodique et b) ablation laser pulsé.	39
1.6	Croissance de film de ZnO par épitaxie par jets moléculaires.	39
1.7	Pointe AFM en ZnO.	40
1.8	Nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de croissance.	41
1.9	Représentation schématique des approches top-down et bottom-up.	42
1.10	Fabrication de NF de ZnO par lithographie.	43
1.11	Croissance de NS par technique VLS.	43
1.12	Croissance de NFs par électrodéposition.	44
1.13	Fabrication de masque par nanoimprint.	45
1.14	Domaines d'application des nanostructures ZnO.	46
1.15	Génération thermoélectrique par effet Seebeck.	48
1.16	Génération photovoltaïque à l'aide d'une jonction P-N.	50
1.17	Cellule Grätzel basée sur un réseau de nanofils de ZnO.	50
1.18	Conversion électromécanique de l'énergie par effet piézoélectrique.	51
1.19	a) Conception du générateur et b) Principe de fonctionnement du générateur.	54
1.20	Microgénérateur multicouches à base de réseaux de NFs.	55

TABLE DES FIGURES

1.21	Microgénérateur basé sur un réseau de NFs en compression.	56
1.22	Microgénérateur basé sur un réseau de NFs horizontaux.	56
2.1	a) NF chargé à son extrémité et b) section du NF.	62
2.2	Actions mécaniques extérieures exercées sur la poutre.	66
2.3	Efforts intérieurs à la poutre.	67
2.4	Détail d'une section de la poutre.	68
2.5	Domaine de résolution du problème de Saint-Venant.	70
2.6	Choix du contour Ω' sur lequel est calculé $\vec{\tau}$	71
2.7	a) Contrainte longitudinale T_{11} et b) contrainte tangentielle T_{13} apparaissant dans un NF de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force de $0.04 \mu\text{N}$	72
2.8	Définition des lignes \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2	74
2.9	Répartition de a) T_{11} et b) T_{13} le long de \mathcal{L}_1 obtenue par le modèle SA (courbe noire) et PZA (courbe rouge) et erreur relative sur c) T_{11} et d) T_{13}	75
2.10	Répartitions de a) T_{11} et b) T_{13} le long de \mathcal{L}_2 obtenues pour SA (courbe noire), PAI (+), PAA (\diamond), PZI (*) et PZA (\square).	77
2.11	Densité de charge piézoélectrique ρ_P dans une section d'un NF.	79
2.12	Diagramme de bandes du ZnO à un niveau donneur a) faiblement ionisé et b) fortement ionisé.	80
2.13	Géométrie du domaine de résolution du problème éléments finis.	82
2.14	Potentiel électrostatique ϕ calculé dans la section à mi-hauteur d'un NF a) légèrement dopé ($N_d = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) et b) modérément dopé ($N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).	85
2.15	Effet de ϕ sur les niveaux d'énergie de la BC et sur la répartition des porteurs de charge libres.	86
2.16	Effet du taux de dopage N_d sur la répartition de a) n , b) ρ_L (pour rappel, ρ_P est figurée en pointillés) , c) ρ_T et d) ϕ le long de \mathcal{L}_2 en fonction du taux de dopage N_d	87
2.17	Effet de N_d sur les valeurs extrêmes de ϕ	88
2.18	Effet du rayon a sur la répartition de a) n , b) ρ_L , c) ρ_P , d) ρ_T et e) ϕ le long de \mathcal{L}_2	90

TABLE DES FIGURES

2.19	Valeurs extrêmes de ϕ en fonction de a) a ($L = 1 \mu\text{m}$) et b) L ($a = 50 \text{ nm}$).	91
2.20	Effet de la température du milieu Θ sur la répartition de a) n , b) ρ_L (pour rappel, ρ_P est figurée en pointillés) , c) ρ_T et d) ϕ le long de \mathcal{L}_2 en fonction du taux de dopage N_d .	92
2.21	Evolution des valeurs extrêmes de ϕ en fonction de Θ .	92
2.22	Effet de F sur la répartition de a) n , b) ρ_L , c) ρ_P , d) ρ_T et e) ϕ le long de \mathcal{L}_2 .	93
2.23	Mise en évidence de la non-linéarité avec F de la transduction électromécanique.	94
2.24	Valeurs extrêmes de ϕ en fonction de N_d pour différentes valeurs de a dans la partie du NF en a) compression et b) en extension.	95
2.25	Valeurs extrêmes de ϕ en fonction de N_d pour différentes valeurs de F dans la partie du NF en a) compression et b) en extension.	95
3.1	Domaine de validité des deux approches de modélisation.	99
3.2	Comparaison des caractéristiques I-V d'un contact ohmique (courbe bleue) et d'un contact Schottky (courbe pointillée rouge). L'encart montre l'existence d'un courant de fuite lorsque le contact Schottky est polarisé en inverse.	100
3.3	Modélisation d'un NF de ZnO orienté selon l'axe c par une approche atomistique.	101
3.4	Démarche de modélisation.	104
3.5	Configuration du microgénérateur.	105
3.6	Configuration d'un NF.	106
3.7	Représentation du problème sous forme d'hexapôle.	109
3.8	Représentation du problème sous la forme d'un circuit de Mason.	110
3.9	Circuit de Mason d'un barreau encastré-libre en mode 33 : a) branche mécanique non linéarisée et b) branche mécanique linéarisée.	111
3.10	Evolution de la puissance normalisée délivrée par un NF en compression sur une charge résistive en fonction de la fréquence, calculée pour le circuit non linéarisé (courbe pleine) et linéarisé autour du 1 ^{er} mode de résonance (courbe pointillée).	112

TABLE DES FIGURES

3.11	Circuit équivalent en basse fréquence d'un barreau encastré-libre en mode 33.	113
3.12	Générateur de Thévenin et de Norton équivalent d'un barreau encastré-libre en basse fréquence.	114
3.13	Diagramme de bande du métal et du semiconducteur a) isolés électriquement et géométriquement, b) reliés électriquement et c) en contact.	117
3.14	Abaissement de la barrière de potentiel dû à la force-image.	117
3.15	Evolution du critère de détermination du mécanisme de transport de charges en fonction du taux de dopage et de la température.	118
3.16	Diagramme de bandes de la jonction Schottky a) en polarisation directe, b) à l'équilibre thermique et c) en polarisation inverse.	119
3.17	Circuit équivalent de la jonction MS.	121
3.18	a) Circuit de caractérisation de la jonction MS et b) chronogramme des tensions.	121
3.19	Circuit équivalent d'un NF piézo-semiconducteur en mode 33.	122
3.20	Circuit équivalent PSpice [®] du microgénérateur en mode 33.	123
3.21	Effet des propriétés du contact électrique sur a) R_{opt} , b) V_{opt} , c) I_{opt} et d) P_{opt}	125
3.22	Courant traversant a) C_{ZCE} et b) G_J pour une jonction Pt-ZnO et c) C_{ZCE} et d) G_J pour une jonction Au-ZnO.	127
3.23	Effet du rayon des NFs sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens}	130
3.24	Effet de la longueur des NFs sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens}	131
3.25	Effet de l'amplitude de la force sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens}	133
3.26	Répartition du rayon des NFs pour quelques valeurs de σ	135
3.27	Effet de la répartition statistique du rayon des NFs sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens}	136
4.1	Proposition d'un dispositif démonstrateur.	142
4.2	Dispositif expérimental de caractérisation tensorielle de matériau par Spectroscopie Acoustique de Transmission.	145

TABLE DES FIGURES

4.3	Dispositif expérimental de caractérisation tensorielle de matériau piézoélectrique par spectroscopie de résonance ultrasonore.	145
4.4	a) flexion simple et b) flexion 3 points d'un NF à l'aide d'une pointe d'AFM	147
4.5	Banc de caractérisation électrique et mécanique.	150
4.6	Schéma électrique équivalent du circuit de mesure a) sans électrode de garde (COAX) et b) avec électrode de garde (TRIAX).	152
4.7	Schéma d'une diode PN sur structures collées.	152
4.8	Circuit de caractérisation I-V.	153
4.9	Caractéristique I-V de la diode polarisée en inverse.	153
4.10	a) Image MEB des microfils obtenus par croissance cristalline par fusion de zone et b) détail de la section d'un microfil (réalisation : F.Giovannelli, observation MEB : F.Cayrel	155
4.11	Méthode de prélèvement des fils.	156
4.12	Image MEB d'une structure MSM.	156
A.1	Domaine de résolution du problème de Saint-Venant.	168
B.1	Contraintes a) T_{12} et b) T_{13} induites par une force fléchissante de $F = 0.2 \mu\text{N}$ appliquée à l'extrémité d'un NF encastré-libre.	171
B.2	Potentiel électrostatique ϕ apparaissant dans le NF fléchi calculé le long de \mathcal{L}_2 à l'aide du modèle éléments finis (\diamond : NF anisotrope et * : NF isotrope) et du modèle semi-analytique (courbe pleine).	172
B.3	Distribution de a) T_{12} , c) T_{13} et e) T_{23} en petites déformations et de a) T_{12} , c) T_{13} et e) T_{23} en grandes déformations dans le plan à mi-hauteur du NF.	174
C.1	Schéma de structures MS et MSM.	175
C.2	Distribution de a) Q , b) E et c) Ec le long de x_3 pour différentes valeurs de V_{MS}	177
C.3	a) Densité de courant et b) capacité surfacique de la jonction en fonction de V_{MS}	177
C.4	Effet de N_d sur a) J et b) c_{ZCE} et effet de ϕ_B sur c) J et d) c_{ZCE} . . .	178
C.5	Circuit équivalent d'une structure MSM.	179

TABLE DES FIGURES

C.6	a) Chutes de potentiel V_{C1} et V_{C2} et b) densité de courant J en fonction de V_{MSM}	180
C.7	Distribution de a) Q , c) E et e) E_c le long de x_3 pour différentes valeurs de V_{MSM} . Détails de b) Q , d) E et f) E_c près de C2. Sur e), la courbe en pointillés noirs représente le niveau de Fermi E_{FS} du NF	182

Introduction

Depuis la découverte des nanofibres de carbone dans les années 1950, les nanotechnologies ont bénéficié d'un vif intérêt de la part de la communauté scientifique et d'un véritable essor à partir de 1991 sous l'impulsion des travaux du Pr. Sumio Iijima notamment. A l'échelle nanométrique, le comportement des nanostructures est régi par les lois de la physique quantique, ce qui a permis la mise au point de dispositifs aux caractéristiques fonctionnelles originales. Connus sous le nom de Nanosystèmes ElectroMécaniques ou NEMS, ces dispositifs sont en outre peu énergivores. Par exemple, certains dispositifs composés de transistors à base de nanotubes de carbone requièrent une puissance de fonctionnement de l'ordre de quelques nW à quelques dizaines de nW pour réaliser des fonctions logiques élémentaires [1]. Dès lors, l'utilisation du milieu environnant d'un NEMS comme source d'énergie est envisageable à la place des batteries, pourvu que l'on dispose du système de conversion adéquat. Afin de préserver les avantages liés aux dimensions des NEMS, le système de récupération d'énergie doit lui-même présenter un volume réduit.

L'énergie environnante d'un dispositif peut se trouver sous forme mécanique, thermique et électromagnétique. Si l'énergie électromagnétique et plus particulièrement le rayonnement solaire représentent un vaste réservoir d'énergie, les sources mécaniques sont également très diversifiées (vibrations, chocs, écoulements) et la conversion électromécanique présente un avantage certain dans les environnements sombres. La conversion thermoélectrique n'est intéressante qu'en présence de forts gradients de température. Ainsi, différents types de récupérateurs d'énergie ont été mis au point pour convertir l'énergie cinétique des vibrations mécaniques en énergie électrique. L'utilisation de matériaux piézoélectriques est une solution largement plébiscitée. Ceux-ci ont l'avantage de réaliser une conversion directe de l'énergie : sous l'effet d'une déformation mécanique, les céramiques piézoélectriques se polarisent et des charges électriques apparaissent à leur surface. De plus, il est possible de les élaborer sous forme de films fins dont l'épaisseur est inférieure au μm .

Les microgénérateurs piézoélectriques se présentent généralement comme des structures rigides composées d'un support mécanique de type cantilever sur lequel un film piézoélectrique est déposé et électrodé. Pour un système résonant, les vibrations mécaniques se transmettent au film par l'intermédiaire du support et l'énergie électrique convertie est maximisée à la résonance mécanique du système. De tels dispositifs ont généralement des bandes passantes étroites, aussi la fréquence de résonance et la fréquence de la source doivent être très proches. De plus, la réduction de l'encombrement des microgénérateurs augmente leur fréquence de résonance. Ceci devient problématique si on souhaite utiliser une source naturelle (comme le vent ou les mouvements humains) ou artificielle (vibrations de machines) dont la fréquence varie dans le temps et se situe dans une gamme allant de 0 Hz à quelques centaines de Hz. Quels moyens peut-on mettre en œuvre pour adapter les microgénérateurs piézoélectriques aux sources basse fréquence ?

Les matériaux semiconducteurs des groupes III-V et II-VI possèdent des propriétés piézoélectriques et se rencontrent sous diverses formes à l'échelle nanométrique. Tout comme les nanotubes de carbone, ils supportent de très grandes déformations tout en restant dans leur zone de déformation élastique. Ainsi, ces nanostructures et plus particulièrement les nanofils de ZnO présentent les avantages d'occuper un faible volume et de posséder des propriétés mécaniques extrêmement intéressantes. Utilisés comme éléments actifs d'un microgénérateur, les nanofils de ZnO peuvent compenser le fait d'être hors bande passante tout en minimisant les dimensions du dispositif par leur faculté à supporter de plus grandes déformations, générant une charge électrique plus importante par effet piézoélectrique. Cette thèse s'est déroulée au sein du pôle Acoustique et Piézoélectricité du Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN-UMR 7347 CNRS-CEA) et a été financée par le Piezo Institute (réseau européen sur les matériaux piézoélectriques). Le travail présenté concerne l'étude du potentiel des nanofils de ZnO comme éléments actifs de micro et nanosystèmes de récupération d'énergie mécanique. Pour ce faire, deux modèles physiques de nanofils ont été mis au point et exploités. L'originalité de ces deux modèles vient de la prise en compte du couplage entre les propriétés piézoélectriques et les propriétés semiconductrices du ZnO et de ses effets dans la conversion électromécanique de l'énergie. Le présent manuscrit est divisé en quatre parties.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les propriétés physiques, les processus de fabrication, les nanostructures et les domaines d'application du ZnO. On s'attache particulièrement à étudier l'utilisation de nanofils de ZnO

comme éléments actifs de dispositifs pour la récupération d'énergie. A travers l'étude de résultats de publications récentes, nous comparons les performances des microgénérateurs piézoélectriques de structures classiques à celles des prototypes de générateurs basés sur des réseaux de nanofils. Les deux chapitres suivants proposent deux approches pour la modélisation de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils de ZnO.

Au cours du deuxième chapitre, nous présentons un modèle statique de nanofil en flexion. Le modèle utilise une approche mixte analytique et numérique et permet de calculer le potentiel électrique induit par la sollicitation mécanique. Son originalité vient de la prise en compte du couplage entre les propriétés piézoélectriques et les propriétés semiconductrices du ZnO. Ce modèle nous a permis de détailler les mécanismes de la conversion électromécanique de l'énergie et notamment de l'interaction entre le potentiel piézoélectrique et les porteurs de charges libres présents dans la bande de conduction du nanofil.

Dans le troisième chapitre, une stratégie de simulation des dispositifs à base de nanofils de ZnO est proposée. En partant des équations du problème, le circuit équivalent d'un nanofil de ZnO en mode 33 et en régime quasi-statique est établi. Le système est vu comme une structure Métal/Semiconducteur/Métal possédant des propriétés piézoélectriques. Nous tenons compte de la formation d'un contact Schottky entre le sommet des nanofils et de l'électrode supérieure et de son influence sur le comportement électrique du système. Ce modèle repose sur la formulation dynamique du problème et permet de calculer les performances des dispositifs constitués de un ou plusieurs nanofils connectés à une charge électrique. En guise d'application, nous avons modélisé un microgénérateur basé sur un réseau de nanofils en compression. L'étude paramétrique du modèle a permis de déterminer les paramètres les plus critiques pour la conversion de l'énergie.

Enfin, le quatrième chapitre aborde nos réflexions sur la réalisation et la caractérisation d'un prototype de microgénérateur à base de nanofils. Nous recensons les verrous technologiques et proposons des solutions pour chacune des étapes de la conception et de la mise au point d'un tel dispositif. Dans le but de caractériser les microgénérateurs in situ, nous avons développé un banc de mesures dédié à la caractérisation électrique et mécanique de nano et microsystèmes. Nous détaillons en particulier le protocole expérimental de mesure de courants de faible amplitude et présentons quelques résultats sur la caractérisation courant-tension de diodes bipolaires utilisées pour la procédure d'étalonnage du banc ainsi que sur des structures MSM réalisées à l'aide de microfils de ZnO.

INTRODUCTION

Chapitre 1

Le ZnO en micro et nanotechnologies : Propriétés, Elaboration et Applications

Ce chapitre propose une étude bibliographique autour du matériau ZnO et de son utilisation comme élément actif dans des dispositifs de conversion/récupération d'énergie. Après avoir présenté ses propriétés physiques, nous dressons une liste exhaustive des différentes mises en forme du ZnO et notamment les nanostructures. Si les domaines d'application les plus prometteurs de ce matériau sont l'électronique, l'optique et la mécanique, un intérêt croissant est porté sur l'utilisation de nanostructures de ZnO pour la récupération d'énergie. Nous présentons par la suite les différents mécanismes de conversion d'énergie pouvant être obtenus à l'aide du ZnO. Finalement, nous montrons que le choix de la nanostructure et de son mode d'excitation est crucial. A ces échelles, la nanostructure conditionne la conception du générateur.

1.1 Un matériau électroactif

Le monde industriel a porté un vif intérêt aux matériaux semiconducteurs des groupes III-V et II-VI dès les années 1960. Ces matériaux comme le GaAs, le GaN, le CdS, l'AlN ou encore le ZnO ont la particularité d'être piézoélectriques et semiconducteurs. A cette époque, le développement de nouveaux outils informatiques et de télécommunications bat son plein. Pour réaliser les fonctions électroniques inhérentes à ces systèmes, deux approches technologiques sont alors en compétition :

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

les systèmes digitaux intégrés et les dispositifs analogiques fonctionnels. Dans le premier cas, les fonctions électroniques sont réalisées à l'aide de composants électriques classiques (condensateurs, bobines, résistances, diodes, transistors...). Dans le deuxième cas, les fonctions sont réalisées de manière plus directe en utilisant les propriétés des matériaux et les interactions physiques dans la matière. En ce sens, les matériaux cités plus haut dont notamment le ZnO présentent des propriétés intéressantes puisqu'en plus d'être semiconducteurs, ils possèdent des propriétés piézoélectriques. Parmi les nombreux dispositifs développés, citons des lignes à retard [2], des oscillateurs électroniques [3] (voir figure 1.1), des amplificateurs d'ondes ultrasonores [4] ainsi que des transducteurs électroacoustiques à zone de diffusion [5] et à zone de déplétion [6]. Ces dispositifs sont basés sur l'interaction électron-phonon (ou effet acoustoélectrique) provenant du couplage des propriétés semiconductrices et piézoélectriques.

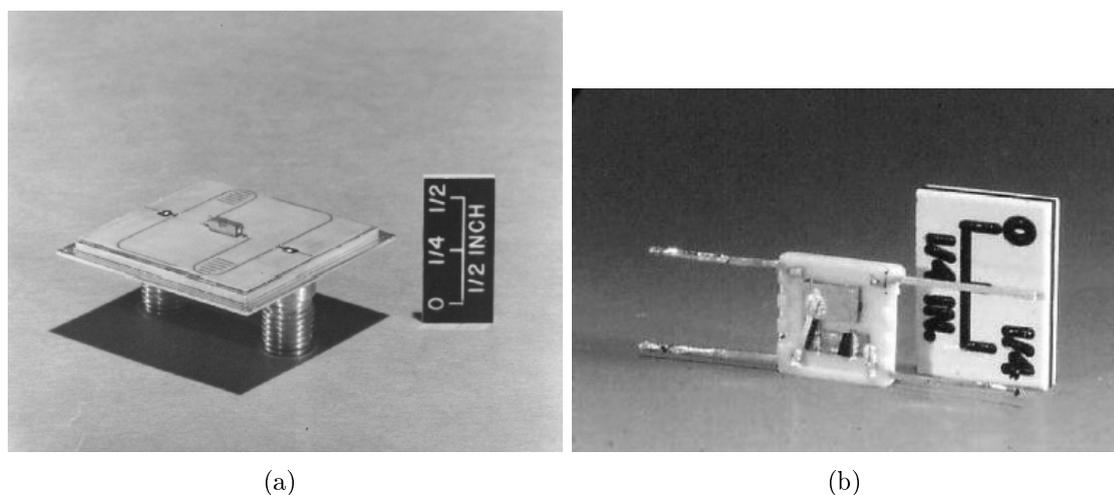


FIGURE 1.1 – Exemple de dispositifs piézo-semiconducteurs : a) une ligne à retard en ZnO et b) un oscillateur en CdS (d'après [7])

1.1.1 Propriétés piézoélectriques du ZnO

Le ZnO peut cristalliser dans les trois phases représentées en figure 1.2 et qui sont la phase wurtzite, zinc-blende et rocksalt. La phase zinc-blende est obtenue par croissance du ZnO sur substrat de structure cristalline cubique et la structure rocksalt est obtenue lorsqu'on soumet le ZnO à de fortes pressions ($\mathcal{P} > 15$ GPa). La phase wurtzite est la plus stable thermodynamiquement. C'est sous cette forme que l'on étudie le ZnO dans la suite du manuscrit. Le ZnO en phase wurtzite appartient à la famille des cristaux à symétries hexagonales de classe $6mm$. Les paramètres de

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

la maille élémentaire sont $a = 0.32496 \text{ nm}$, $c = 0.52042 \text{ nm}$ et $\beta = 120^\circ$ (voir figure 1.2-b) [8].

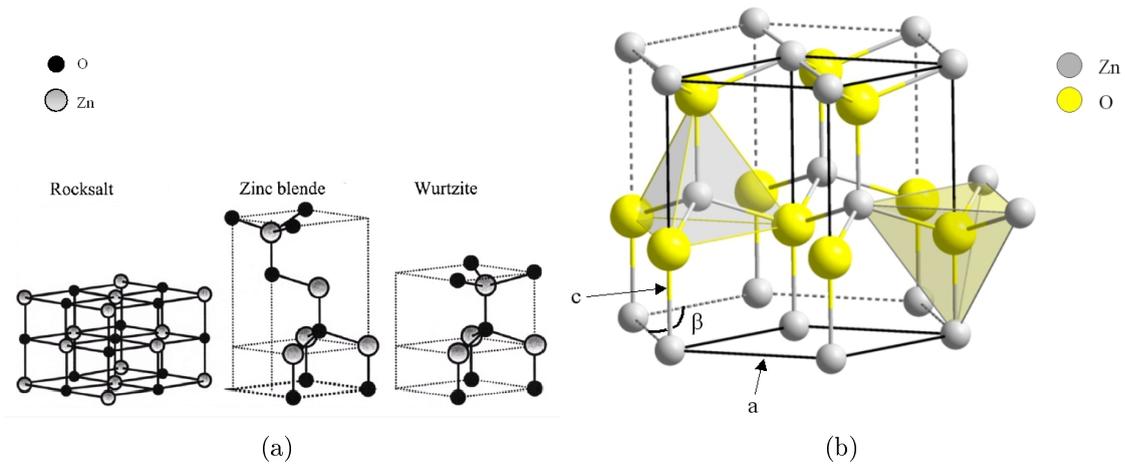


FIGURE 1.2 – a) Représentation des différentes structure cristalline du ZnO et b) paramètres de la maille élémentaire de la phase wurtzite

La structure cristalline du ZnO est non-centrosymétrique ce qui lui confère des propriétés piézoélectriques. Sous l'effet d'une contrainte mécanique, le matériau se polarise et une charge électrique apparaît à sa surface. Ce phénomène est réversible, ainsi un matériau piézoélectrique plongé dans un champ électrique se déforme. D'un point de vue microscopique, les barycentres des charges positives et négatives sont différents dans la maille cristalline. Ainsi, une déformation mécanique introduit un déplacement des barycentres et l'apparition d'une polarisation \vec{P} comme représenté en figure 1.3.

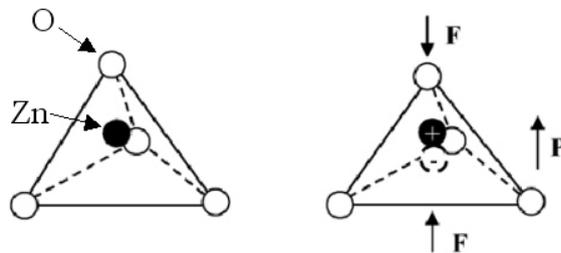


FIGURE 1.3 – Effet piézoélectrique direct

Le ZnO possède trois coefficients piézoélectriques : e_{15} , e_{31} et e_{33} . Dans le cas d'un monocristal de ZnO, e_{33} et e_{31} relient la polarisation \vec{P} le long de l'axe c à la déformation de la maille le long de c et dans le plan basal (plan orthogonal à c). e_{15} décrit la polarisation induite par les déformations de cisaillement. Les valeurs

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

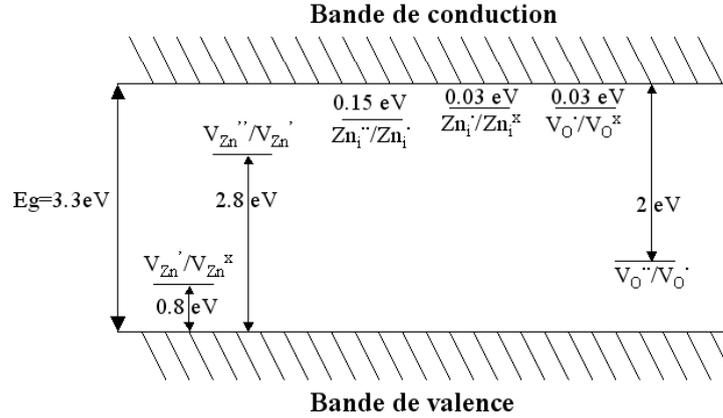


FIGURE 1.4 – Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.

des coefficients relevés sur des monocristaux massifs de ZnO varient entre -0.37 C.m^{-2} et -0.59 C.m^{-2} , entre -0.39 C.m^{-2} et -0.66 C.m^{-2} et entre 0.92 C.m^{-2} et 1.30 C.m^{-2} pour e_{15} , e_{31} et e_{33} respectivement [8]. Concernant les films fins, les coefficients piézoélectriques sont du même ordre de grandeur. Ceux-ci sont fortement corrélés à la température du substrat pendant la phase de dépôt. Ainsi, e_{33} atteint un maximum pour des températures avoisinant les 200°C [9]. L'utilisation de dopants comme le Cuivre permet aussi d'accroître e_{33} [10]. Dans les deux cas, ceci est certainement lié au fait que les films ont une meilleure orientation selon l'axe c [11]. Même si peu de mesures ont été effectuées à l'échelle nanométrique, il semble que les propriétés piézoélectriques des nanostructures de ZnO soient supérieures à celles du ZnO massif. Ainsi, le coefficient e_{33} mesuré sur des « nanobelts » de ZnO est environ trois fois supérieur au e_{33} du ZnO massif [10].

1.1.2 Propriétés semiconductrices du ZnO

1.1.2.1 Dopage et concentration en porteurs de charge libres

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'Oxygène appartenant au 2^{ème} et 6^{ème} groupes du tableau des éléments. C'est un semiconducteur grand gap avec $E_g = 3.3 \text{ eV}$ à $300 \text{ }^\circ\text{K}$. E_g représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du cristal. A température ambiante, le ZnO est naturellement dopé. Les différents défauts intrinsèques de la maille cristalline induisent des niveaux d'énergie donneurs et accepteurs dans la bande interdite (BI) comme le représente la figure 1.4.

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

La notation de Kröger Vink [12] utilise les abréviations suivantes : Zn \rightarrow Zinc, O \rightarrow Oxygène, i \rightarrow interstitiel et V \rightarrow lacune. Les défauts de type i sont des atomes supplémentaires se glissant dans les sites interstitiels de la maille cristalline. Les défauts de type V sont dus à l'absence d'atomes sur des sites de la maille normalement occupés. La charge électrique relative de l'espèce est indiquée en exposant : $\cdot\cdot$, \times , $'$ et $''$ représentent respectivement deux charges positives, une charge positive, une charge nulle, une charge négative et deux charges négatives. Ces défauts ont différents niveaux d'ionisation variant de 0.03 eV (niveaux légers) à 2.8 eV (niveaux profonds). Les défauts de type donneurs sont $Zn_i^{\cdot\cdot}$, Zn_i^{\times} , Zn_i' , $V_O^{\cdot\cdot}$, V_O' et V_O^{\times} . Les défauts de type accepteurs sont V_{Zn}'' et V_{Zn}' . A température ambiante, les niveaux donneurs sont ionisés : $D \rightleftharpoons D^+ + e^-$. Il apparaît des électrons libres (e^-) dans la BC et des défauts (ou impuretés) ionisés (D^+) sur les niveaux donneurs. De même, à température ambiante, les électrons de la BV peuvent se fixer sur les niveaux accepteurs : $A \rightleftharpoons A^- + h^+$. Ainsi, il apparaît des trous libres (h^+) dans la BV et des impuretés ionisées A^- sur les niveaux accepteurs. Globalement, la concentration en défauts de type donneur est supérieure à la concentration en défauts de type accepteur. Ainsi, le ZnO est un semiconducteur de type N. Le dopage du ZnO peut être réalisé en injectant intentionnellement des impuretés. Les éléments du 3^{ème} groupe (Al, Ga...) et d'autres impuretés comme F, Cl et H sont utilisés comme des donneurs légers [8]. Le dopage de type P peut être effectué à l'aide d'un dopage Carbone ou en augmentant la concentration en défauts V_{Zn}'' et V_{Zn}' par adsorption d'Oxygène [13].

La concentration en électrons libres n du ZnO non-intentionnellement dopé dépend du processus et des conditions de croissance. Nous résumons les valeurs usuelles de dopage pour des films fins ainsi que des nanofils (NF) de ZnO. Les valeurs sont données à température ambiante. Les films fins de ZnO présentent une épaisseur comprise entre 0.1 μm et 10 μm . Lorsque les films sont déposés sur des substrats saphir (Al_2O_3), n atteint des valeurs très élevées comprise entre 10^{17} cm^{-3} et $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [14, 15]. n peut être diminuée à des valeurs proches de 10^{16} cm^{-3} en utilisant un buffer en ZnO entre le substrat et le film [15]. A titre de comparaison, les valeurs de n les plus faibles (10^{14} cm^{-3}) sont trouvées pour des films épais de ZnO d'épaisseur comprises entre 0.1 mm et 1 mm [16, 17]. Concernant les NFs, n varie typiquement entre 10^{16} cm^{-3} et $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. [18, 19]. Ces valeurs concernent le ZnO non-intentionnellement dopé. Suivant le domaine d'application visé, on peut souhaiter contrôler n . La concentration en électrons libres peut être augmentée en injectant des impuretés de type N ou diminuée en injectant des impuretés de type

P.

1.1.2.2 Résistivité du ZnO et mobilité des porteurs de charge

La résistivité ρ est une grandeur physique d'intérêt selon les domaines d'applications visés. Pour des dispositifs électroniques comme les transistors, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant. Pour des applications de transduction électromécanique, on privilégiera une plus grande valeur de ρ pour éviter que les électrons libres masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique. La résistivité du ZnO s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs, avec des valeurs s'étendant de $0.001 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^{12} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [7]. Généralement, les films épais sont très résistifs ($\rho \approx 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) [20] alors que la résistivité des films fins s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs. Selon les procédés d'élaborations, on aura des films très conducteurs ($\rho \approx 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) [21, 22] ou peu conducteurs ($\rho \approx 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) [23]. Suivant la qualité du ZnO utilisé, la résistivité des films fins peut atteindre $10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [15]. La résistivité des NFs s'étend sur une large gamme de valeurs, variant de $0.1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à $150 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [24]. Pour un semiconducteur de type N, la résistivité ρ et la conductivité $\sigma = \frac{1}{\rho}$ sont reliées à la mobilité des électrons μ_e à travers la relation $\sigma = q\mu_e n$ avec $q = 1.607 \times 10^{-19} \text{C}$ la charge élémentaire (pour un semiconducteur de type P, on a $\sigma = q\mu_h p$ où μ_h est la mobilité des trous et p la concentration en trous). $\mu_{e,h}$ est une caractéristique des milieux conducteurs et semiconducteurs. Elle s'exprime en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Plus la mobilité est grande et plus le courant transporté pour un champ électrique donné sera important puisqu'on a $\vec{J} = q\mu_e n \vec{E}$ avec \vec{J} le vecteur densité de courant et \vec{E} le champ électrique [25]. Les films épais présentent des mobilités élevées ($\mu_e \gg 100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Pour les films fins, μ_e varie selon le processus et les conditions de croissance et le post-traitement. On trouve généralement $\mu_e \sim 30 - 150 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [15]. Concernant les NFs, on retrouve des valeurs de μ_e comparables à celles des films fins [18]. Les propriétés électriques du ZnO et des principaux matériaux piézo-semiconducteur sont comparées dans le § 1.1.4.

1.1.2.3 Variations des propriétés électroniques avec la température et la pression

Les propriétés électroniques du ZnO sont très sensibles à la température Θ . Lorsque Θ augmente, l'agitation thermique provoque une hausse des niveaux d'énergie des électrons des niveaux donneurs qui peuvent se retrouver dans la BC.

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

Pour du ZnO modérément dopé ($n \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), n est proportionnelle à $\Theta^{1/2}$. μ_e est aussi reliée à Θ par une loi en Θ^α avec α variant de $\alpha = \frac{3}{2}$ pour des basses températures à $\alpha = -\frac{3}{2}$ pour des températures élevées [26].

La pression \mathcal{P} a aussi un impact sur les propriétés électroniques du ZnO. Lorsque \mathcal{P} augmente, la maille cristalline se comprime et l'espace entre les centres d'impuretés se réduit ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en défauts. Cependant, cet effet est compensé par l'effet piézorésistif : l'augmentation de \mathcal{P} tend à accroître le gap d'énergie entre les niveaux donneurs et la BC, rendant leur ionisation plus difficile. Pour les forts niveaux de pression ($\mathcal{P} > 15 \text{ GPa}$), le ZnO subit une transition de phase et présente une maille cristalline cubique qui est conservée même si \mathcal{P} diminue. Si le ZnO de structure cubique est toujours semiconducteur, il ne possède en revanche pas de propriétés piézoélectriques.

1.1.3 L'effet acoustoélectrique

Lorsqu'une onde élastique se propage dans un milieu piézoélectrique, elle est accompagnée par un champ électrique \vec{E} dont la direction de polarisation dépend du mode d'excitation mécanique, de la présence ou non d'électrodes et de leur disposition. Si le milieu possède des propriétés semiconductrices, les charges libres vont se déplacer sous l'effet de \vec{E} créant ainsi un courant de conduction. Ce courant interagit avec \vec{E} qui, par couplage piézoélectrique indirect interagit à son tour avec l'onde élastique, entraînant un phénomène de dispersion et d'atténuation acoustique [27]. En appliquant un champ électrique statique à un cristal piézo-semiconducteur, il est possible d'amplifier les ondes élastiques se propageant dans le milieu lorsque la vitesse de conduction des électrons est supérieure à la vitesse de propagation de l'onde. Il y a un échange d'énergie entre les électrons libres et l'onde élastique via le champ électrique \vec{E} . Ce phénomène est aussi connu sous le nom d'interaction électron-phonon [28].

1.1.4 Propriétés physiques des principaux matériaux piézo-semiconducteurs

Le tableau 1.1 compare les propriétés mécaniques et électriques du ZnO à celles des principaux matériaux piézo-semiconducteurs utilisés en microtechnologie. Des matériaux de structure wurtzite, le ZnO, le GaN et l'AlN possèdent les coefficients piézoélectriques les plus élevés. Concernant leurs propriétés électroniques,

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

ces matériaux présentent une large bande interdite E_g ainsi qu'une mobilité des électrons μ_e réduite, exception faite du GaAs. Non dopés intentionnellement, ces matériaux ont donc des résistivités assez élevées, qu'ils soient sous forme de monocristaux massifs (bulk) ou de films fins. Le GaN fait office d'exception et possède une concentration élevée en électrons libres, le rendant très conducteur [29, 30]. Il est intéressant de noter que la résistivité des NFs de ZnO, GaN et AlN est du même ordre de grandeur. Ces trois matériaux ont de plus l'avantage d'être biocompatibles. Concernant leur domaines d'applications, le CdS et le GaAs font office de précurseurs : les premiers composants électroniques à base de films fins de CdS ont été réalisés dans les années 1960 [31]; le GaAs est plutôt réservé à des applications optoélectroniques, notamment pour la réalisation de cellules photovoltaïques [32]. L'AlN, le GaN et le SiC sont actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche pour des applications d'électronique de puissance (SiC, GaN) et de microsystemes électromécaniques (AlN). Les domaines d'applications du ZnO sont abordés en détails dans le paragraphe suivant.

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

	ZnO	CdS	GaN	AlN	6H-SiC	GaAs
Groupe	II-VI	II-VI	III-V	III-V	IV	III-V
Phase	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite	Wurtzite	Zincblende
e_{ij} (GPa) (Rigidités)	$c_{11} = 209$ $c_{12} = 121$ $c_{13} = 105$ $c_{33} = 211$ $c_{44} = 42.5$ $c_{66} = 44.2$ [34]	$c_{11} = 86.5$ $c_{12} = 54$ $c_{13} = 47.3$ $c_{33} = 94.4$ $c_{44} = 15$ $c_{66} = 16.3$ [33]	$c_{11} = 373$ $c_{12} = 141$ $c_{13} = 80$ $c_{33} = 387$ $c_{44} = 94$ $c_{66} = 116$ [33]	$c_{11} = 410$ $c_{12} = 140$ $c_{13} = 100$ $c_{33} = 390$ $c_{44} = 120$ $c_{66} = 135$ [33]	$c_{11} = 501$ $c_{12} = 111$ $c_{13} = 52$ $c_{33} = 553$ $c_{44} = 163$ $c_{66} = 195$ [33]	$c_{11} = 118.8$ $c_{12} = 53.8$ $c_{44} = 59.4$ [33]
e_{ij} ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) (Coefficients piézoélectriques)	$e_{15} = -0.59$ $e_{31} = -0.61$ $e_{33} = 1.14$ [34]	$e_{15} = -0.18$ $e_{31} = -0.26$ $e_{33} = 0.39$ [33]	$e_{15} = -0.33$ $e_{31} = -0.55$ $e_{33} = 1.12$ [33]	$e_{15} = -0.48$ $e_{31} = -0.58$ $e_{33} = 1.55$ [33]	$e_{15} = -0.08$ $e_{31} = -0.58$ $e_{33} = 0.2$ [33]	$e_{14} = -0.16$ [33]
$\epsilon_{ij}/\epsilon_0^*$ (Permittivité relative)	$\epsilon_{11} = 7.38$ $\epsilon_{33} = 7.83$ [34]	$\epsilon_{11} = 7.99$ $\epsilon_{33} = 8.44$ [34]	$\epsilon_{11} = 9.5$ $\epsilon_{33} = 10.4$ [35]	$\epsilon_{11} = 8$ $\epsilon_{33} = 9.5$ [36]	$\epsilon_{11} = 9.66$ $\epsilon_{33} = 10.03$ [37]	$\epsilon = 9.73$ [34]
E_g (eV) (Band gap)	3.40 [33]	2.5 [33]	3.42 [33]	6.2 [33]	3.3 [33]	1.43 [33]
μ_h / μ_e ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) (mobilités)	440 / 267 [33]	390 / 48 [33]	1245 / 370 [33]	125 / 14 [33]	375 / 100 [33]	9340 / 450 [33]
ρ ($\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$), bulk film fin NF (résistivité)	10^4 [20] 10^4 [23] $10^{-1} - 10^2$ [18]	10^9 [38] $10^2 - 10^5$ [41] $10^{-1} - 10$ [44]	$10^{-3} - 10^{-2}$ [29] 10^{-2} [30] $10^{-2} - 10^2$ [45]	$10^{11} - 10^{13}$ [39] $10^9 - 10^{11}$ [42]		$10^2 - 10^9$ [40] $10^2 - 10^5$ [43] $10^2 - 10^3$ [46]

TABLE 1.1 – Propriétés physiques des principaux matériaux piézo-semiconducteur.

* $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹ (permittivité diélectrique du vide).

1.2 Un matériau à la mise en forme et aux applications variées

Une des particularités du ZnO est la versatilité de ses formes. C'est un matériau aussi bien utilisé en microtechnologie qu'en nanotechnologie. Les nanostructures (NS) de ZnO présentent d'ailleurs des formes et des dimensions extrêmement variées. Les techniques de fabrication utilisées ainsi que les applications diffèrent selon la forme sous laquelle se trouve le ZnO.

1.2.1 Le ZnO en microtechnologie

1.2.1.1 Procédés de fabrication

Le ZnO est essentiellement utilisé en microtechnologie pour ses propriétés piézoélectriques. On le rencontre sous forme de films fins ou épais. Les techniques utilisées sont des techniques classiques de dépôt de matière sous forme de films. La croissance des films est le plus souvent réalisée par les méthodes de transfert d'énergie que sont la pulvérisation cathodique, l'ablation laser pulsé (PLD) ou encore l'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE) [8]. Les deux premières méthodes sont semblables. La pulvérisation cathodique s'effectue dans une étuve à très faible pression. Un gaz ionisé, généralement de l'Argon (Ar), est injecté avec un flux constant en direction d'une cible de ZnO. La collision des ions Ar^+ sur la cible libère assez d'énergie pour arracher des molécules de ZnO. Un champ électrique est maintenu dans l'étuve pour créer un plasma. Les molécules de ZnO, neutres électriquement, se dirigent vers le substrat sous l'effet de leur vitesse d'éjection et condensent, formant ainsi un film. Dans la PLD, le flux de gaz ionisé est remplacé par un faisceau laser concentré (voir figure 1.5).

L'épitaxie par jets moléculaires ou MBE diffère des deux méthodes présentées ci-dessus. Ici, la source de matériau n'est plus une cible, mais un ou plusieurs faisceaux d'atomes constituant le film. Dans le cas du ZnO, on utilise un faisceau d'ions Zn^{2+} et de molécules O_2 (voir figure 1.6). Cette technique est généralement plus longue car le film est déposé couche atomique par couche atomique. Le principal avantage est un meilleur contrôle de la croissance du film. Elle permet notamment de réaliser des matériaux multicouches avec des couches dont l'épaisseur est de l'ordre du nm.

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

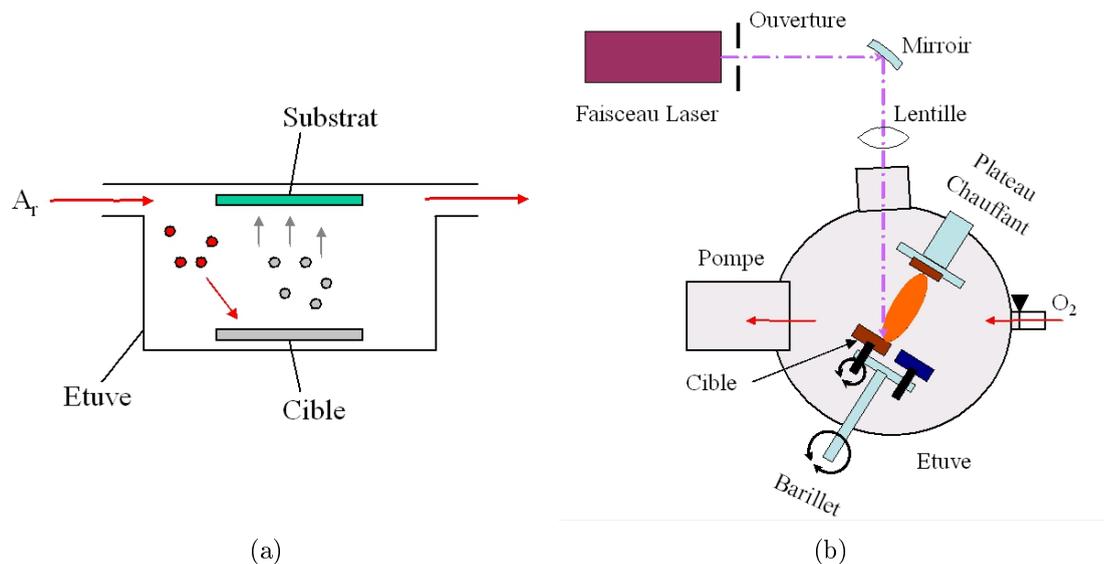


FIGURE 1.5 – Croissance de film de ZnO par a) pulvérisation cathodique et b) ablation laser pulsé.

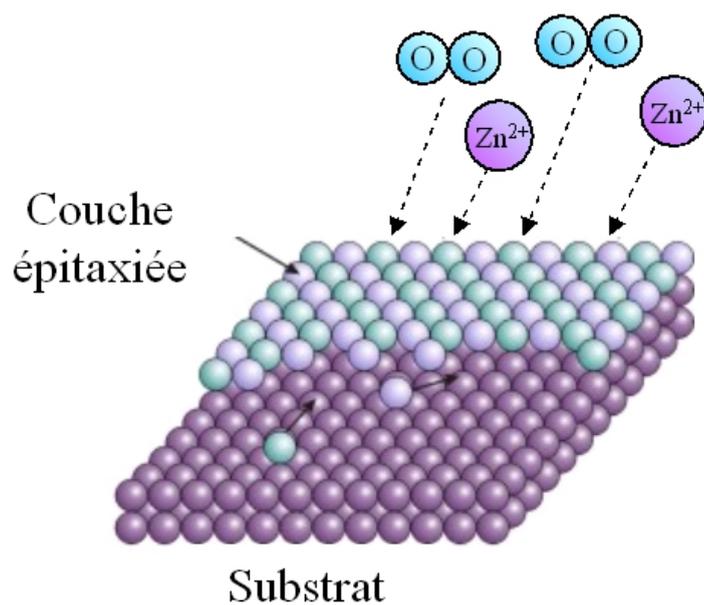


FIGURE 1.6 – Croissance de film de ZnO par épitaxie par jets moléculaires.

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

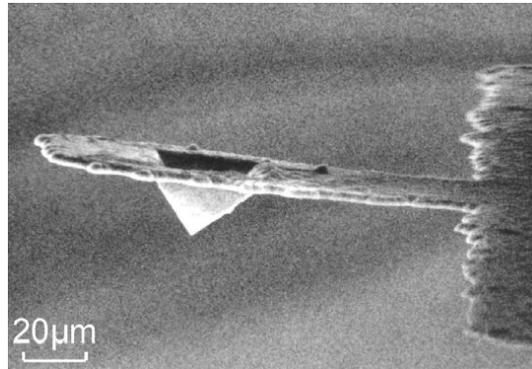


FIGURE 1.7 – Pointe AFM en ZnO (d’après [50]).

1.2.1.2 Domaines d’application

Les applications du ZnO en microtechnologie concernent principalement la réalisation de capteurs ou d’actionneurs piézoélectriques. Le ZnO est très utilisé pour la réalisation de filtres acoustiques à ondes de surfaces (SAW) ou à ondes de volumes (BAW) à des fréquences de fonctionnement de l’ordre du MHz [47]. A basse fréquence, les électrons libres du ZnO masquent le champ électrique créé par effet piézoélectrique. Le phénomène de masquage peut heureusement être contrecarré en augmentant la résistivité du ZnO par dopage [47], par encapsulage entre couches d’isolant [48] ou par la création d’une zone de déplétion en électrons [49]. Ainsi, des dispositifs électromécaniques fonctionnant en basse fréquence ont été réalisés, citons par exemple des pointes AFM utilisant du ZnO comme couche piézoélectrique (voir figure 1.7) [50].

1.2.2 Le ZnO en nanotechnologie

Le ZnO est un matériau attractif du fait des nombreuses NS qu’on peut en obtenir. Sur la figure 1.8, on présente les NS de ZnO les plus remarquables.

1.2.2.1 Procédés de fabrication

Les techniques de fabrication de NS de ZnO se répartissent en deux approches nommées « top-down » et « bottom-up ». Elles sont illustrées en figure 1.9. La première approche consiste à partir d’un objet de grande taille et à retirer de la matière afin d’obtenir un objet de plus petites dimensions. La seconde consiste à partir d’un précurseur moléculaire. Par synthèse chimique, on assemble plusieurs molécules pour atteindre des objets nanométriques, voir micrométriques.

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

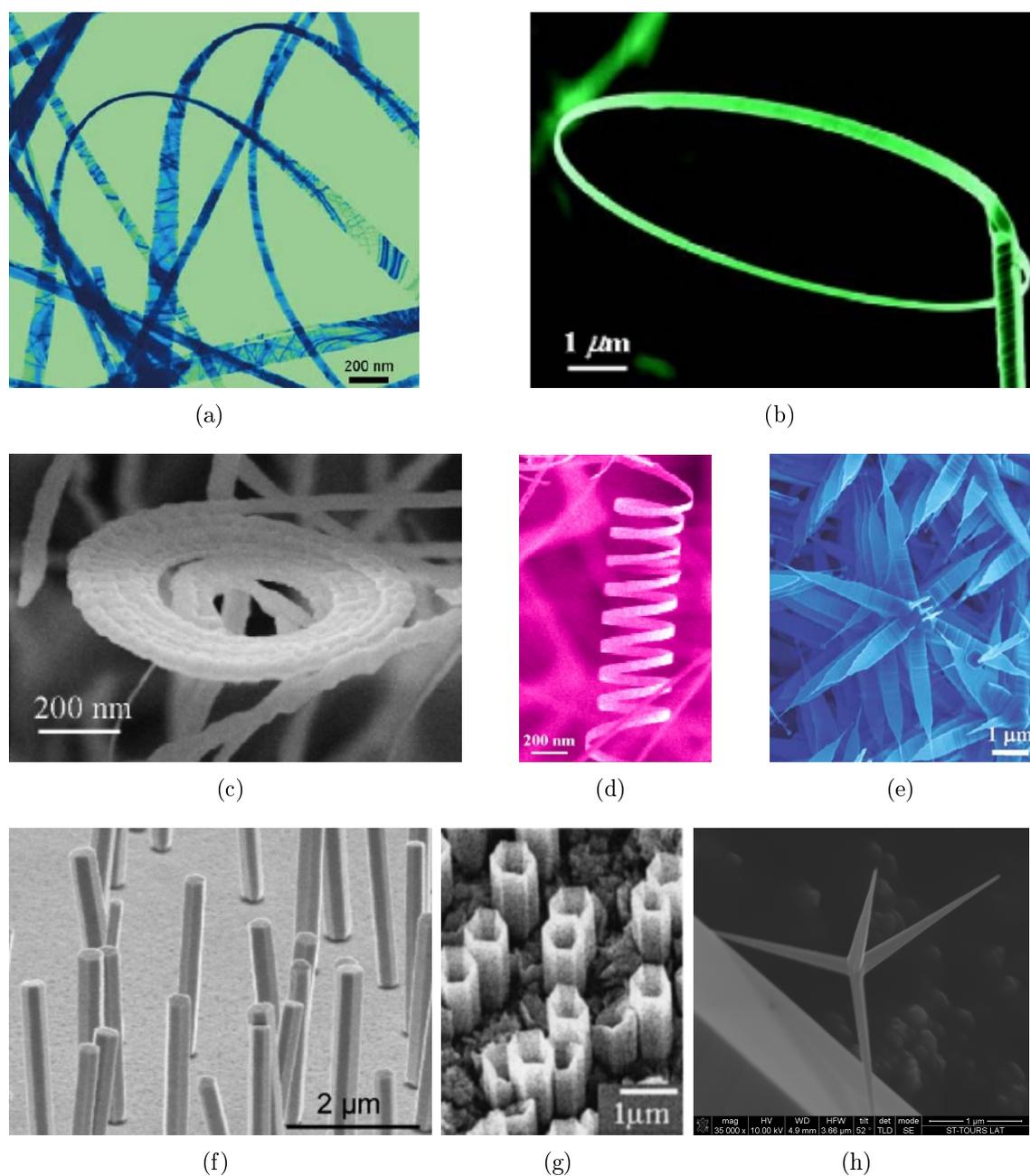


FIGURE 1.8 – Nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de croissance : a) nanobelt [51], b) nanoanneau [51], c) nanospirale [51], d) nanoressort [51], e) nanohélice [52], f) nanofils [53], g) nanotubes [54], h) tetrapode (réalisation : F. Giovannelli, observation MEB : F.Cayrel).

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

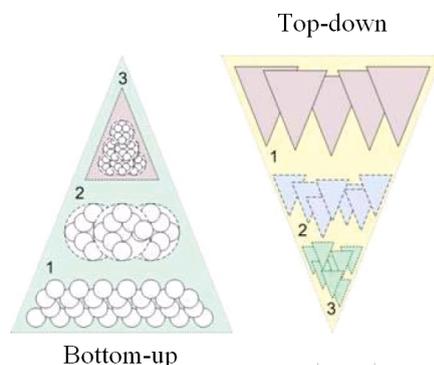


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des approches top-down et bottom-up.

Les méthodes top-down sont principalement utilisées pour la fabrication de nanofils de ZnO. La lithographie permet de fabriquer des dispositifs basés sur un NF. Par exemple, il est possible de fabriquer des transistors à effet de champ en partant d'un film de ZnO déposé sur substrat isolant [55]. Le procédé de fabrication est représenté sur la figure 1.10. Une résine est déposée sur le film de ZnO puis insolée à l'aide d'un faisceau d'électrons. Les propriétés structurales de la résine insolée changent par polymérisation. La résine est ensuite relevée en la baignant dans une solution appelée développeur. La partie de la résine insolée étant plus dense, elle reste sur le film de ZnO. Ceci permet d'effectuer l'étape de gravure qui consiste à retirer le film de ZnO. La résine sert de masque et protège la partie du film qu'on souhaite conserver. Après avoir retiré la résine restante, on obtient un NF de ZnO sur substrat isolant. Le transistor est finalisé par l'ajout de deux contacts électriques aux extrémités du NF (source et drain) et d'une électrode de grille. La résolution de cette méthode est de quelques nanomètres.

Les techniques bottom-up permettent d'obtenir des objets nanométriques par synthèse et auto-assemblage d'atomes ou de molécules. Ces techniques s'inspirent de la voie naturelle par laquelle cristallisent les minéraux. La méthode la plus courante est la synthèse de NS par dépôt chimique en phase vapeur via un mécanisme vapeur-liquide-solide ou VLS représenté en figure 1.11 [56].

Des nanoparticules de métal (Au, Cu...) servant de catalyseur sont disposées sur un substrat qui est chauffé jusqu'au point de fusion du métal. Le substrat est placé dans une atmosphère contrôlée ou sont injectés les constituants de la NS sous forme gazeuse. Lorsqu'ils entrent en contact avec la goutte de catalyseur, un alliage liquide est créé. Cet alliage précipite sous forme solide lorsque le seuil de saturation est atteint dans la goutte. Ainsi, on réalise la croissance des NS. Concernant le ZnO, la croissance s'effectue de manière privilégiée suivant les axes a ou c de la maille

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

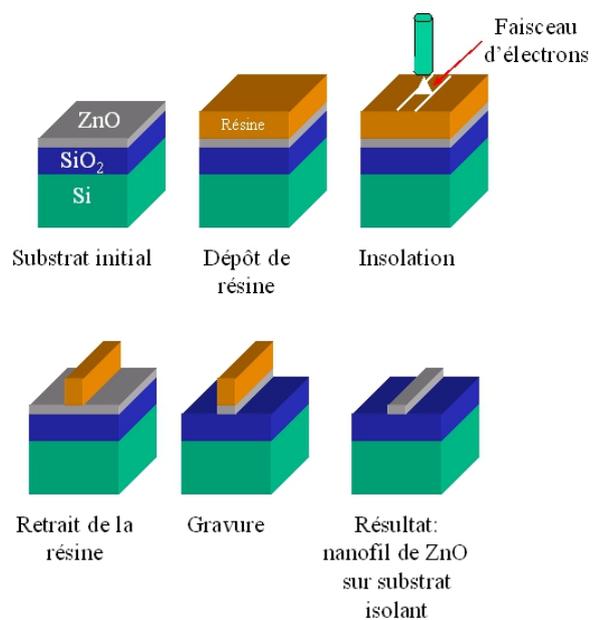


FIGURE 1.10 – Fabrication de NF de ZnO par lithographie.

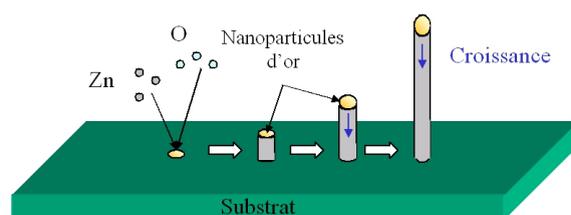


FIGURE 1.11 – Croissance de NS par technique VLS.

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

cristalline. Les procédés de dépôt de films fins comme la PLD [57] ou la MBE [58] peuvent aussi être utilisés pour la croissance de NS, pourvu que des nanoparticules de catalyseur soient déposées sur le substrat.

Il existe une famille de procédés communément dénommée synthèse par voie douce où la croissance des NS s'effectue en solution. La méthode hydrothermale consiste en la reproduction en laboratoire des réactions physico-chimiques qui ont lieu dans la croûte terrestre et qui donnent naissance aux cristaux naturels. La synthèse des NS s'effectue en solution aqueuse à laquelle on ajoute des précurseurs et le substrat où s'effectue la croissance. L'ensemble est placé dans une étuve hermétique sous pression (autoclave), la solution est ainsi portée à des températures généralement comprises entre 100°C et 350°C. Un gradient de température est maintenu dans l'étuve, ainsi les précurseurs sont dissous dans la partie chaude et les NS de ZnO précipitent sur le substrat placé dans la partie froide. Cette méthode est devenue très attrayante depuis qu'il est possible de réaliser la croissance de NS de ZnO sous la température d'ébullition de l'eau, évitant ainsi l'utilisation d'autoclave [59, 60].

La croissance de réseaux ordonnés de NFs peut s'effectuer par dépôts électrolytiques [61, 62]. Cette technique illustrée en figure 1.12 nécessite trois électrodes plongées dans une solution électrolytique contenant des ions Zn^{2+} et saturée en dioxygène.

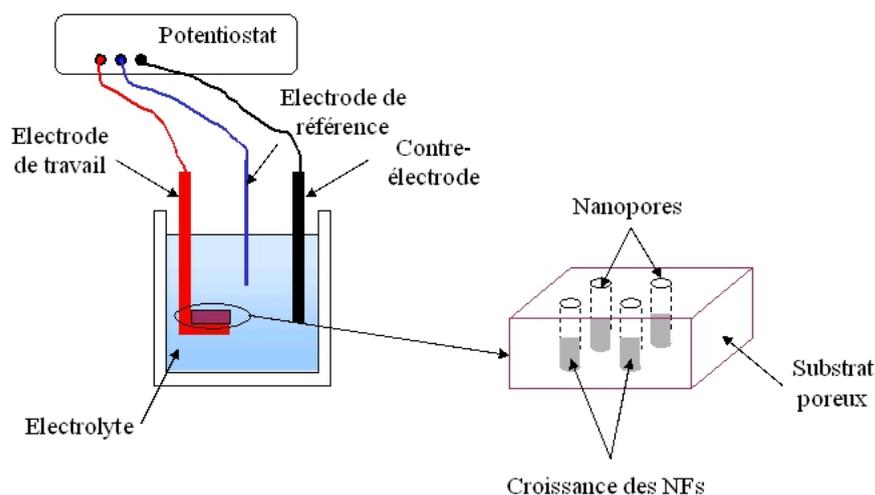


FIGURE 1.12 – Croissance de NFs par électrodéposition.

L'électrode de travail sert de substrat sur lequel est effectué le dépôt. Le

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

potentiostat permet de maintenir constant le potentiel appliqué à l'électrode de travail par l'intermédiaire de l'électrode de référence. Sous l'effet de la différence de potentiel, le courant circule dans la solution de l'électrode de travail à la contre-électrode, les ions Zn^{2+} migrant vers l'électrode de travail. Comme le milieu est saturé en O_2 , on réalise un dépôt de ZnO . L'utilisation d'un substrat poreux (généralement en alumine, en polycarbonate ou en silicium) sert de matrice pour la croissance des NFs. Une fois la croissance terminée, la membrane est dissoute par traitement chimique.

Enfin, il est possible de combiner l'approche top-down et bottom-up pour réaliser la croissance ordonnée de NS. En combinant l'électrodéposition et le procédé « nanoimprint » représenté en figure 1.13, on peut obtenir des réseaux de NFs alignés et orthogonaux à un substrat [63]. Le nanoimprint est un procédé mécanique permettant la réalisation de masques ou de matrices avec une résolution de quelques nanomètres. Il consiste à appuyer un tampon sur un substrat recouvert d'une résine. La forme du tampon est figée dans la résine et peut être transférée au substrat par gravure. On peut ainsi réaliser des substrats poreux en contrôlant à la fois le diamètre et l'écartement des pores.

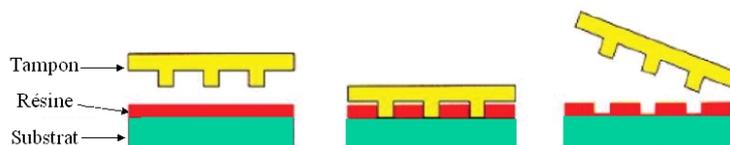


FIGURE 1.13 – Fabrication de masque par nanoimprint.

1.2.2.2 Domaines d'application

Les NS de ZnO ont un très fort potentiel d'application dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique, les capteurs et transducteurs et la récupération d'énergie. La figure 1.14 résume les différents domaines d'application des NS de ZnO . Ceux-ci sont directement liés aux propriétés semiconductrices, piézoélectriques et optiques du ZnO et des couplages existant entre ces propriétés.

Les propriétés semiconductrices des NF de ZnO ont permis le développement de dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique comme des diodes Schottky [65, 66] et des transistors à effet de champ [67]. Les NFs de ZnO ont été aussi utilisés avec succès pour la réalisation de capteurs de gaz [68]. Lorsque une molécule entre en contact avec un NF, elle est adsorbée et induit un changement de sa conductivité

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

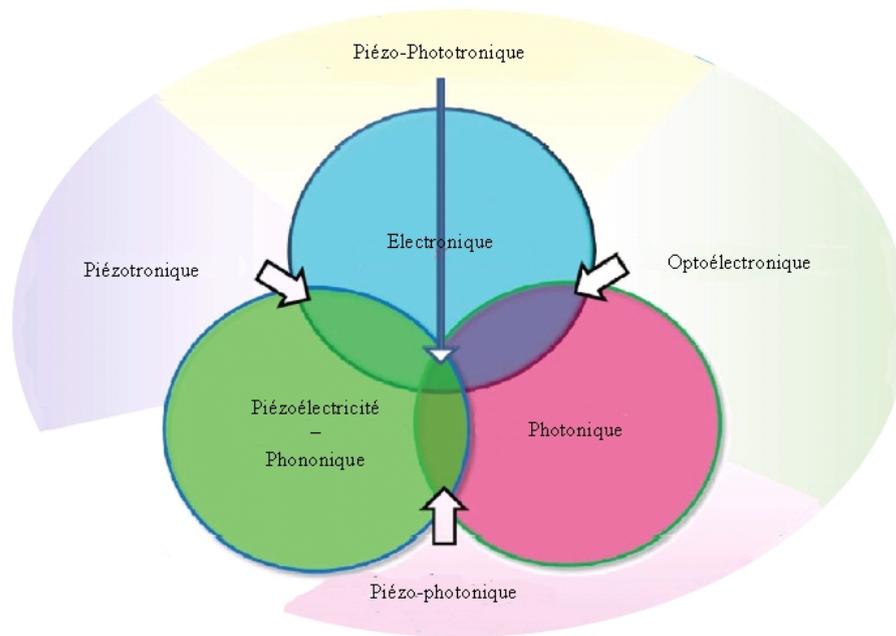


FIGURE 1.14 – Domaines d'application des nanostructures ZnO (d'après [64]).

surfactive. En mesurant les changements du courant électrique circulant à travers un réseau de NFs, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce chimique en présence. La combinaison des propriétés optiques et électroniques du ZnO (couplage électron-photon) a mené à la mise au point de dispositifs optoélectroniques comme des LEDs [69], des détecteurs UV [70] et des cellules photovoltaïques [71]. Les propriétés piézoélectriques des NS de ZnO ont entraîné l'émergence de deux nouveaux domaines d'application à l'échelle nanométrique et micrométrique que sont la piézotronique et la piézo-phototronique [64]. La piézotronique concerne l'utilisation du potentiel piézoélectrique induit par la déformation mécanique des NS pour contrôler les propriétés de transport du courant à travers une jonction (Schottky, PN...) ou un contact ohmique. Ainsi, des transistors à effet de champ (FET) ont été réalisés à partir d'un NF sur substrat flexible et possédant deux contacts électriques à ses extrémités servant de source et de drain [72]. La déformation du substrat induit un potentiel piézoélectrique dans le NF qui va moduler les caractéristiques I-V du dispositif. Le potentiel piézoélectrique remplace l'électrode de grille d'un FET classique. De tels dispositifs peuvent servir de capteur de force avec une résolution de l'ordre du nanoNewton. Les dispositifs de type diode Schottky réalisés à l'aide de NFs voient aussi leurs caractéristiques I-V modulées par l'application d'un potentiel piézoélectrique [73, 74]. Enfin, l'effet piézo-phototronique est basé sur le couplage électron-photon-phonon et concerne

1.2. UN MATÉRIAU À LA MISE EN FORME ET AUX APPLICATIONS VARIÉES

l'utilisation du potentiel piézoélectrique pour contrôler la génération, le transport et les recombinaisons des porteurs de charge afin d'améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques. Il a notamment été démontré que l'application d'une déformation mécanique permet non seulement de contrôler l'intensité lumineuse d'une LED constituée d'un microfil de ZnO et d'un film de GaN, mais aussi d'améliorer son rendement lumineux [75].

En conclusion, le vif regain d'intérêt porté sur le ZnO est lié à la richesse des formes et dimensions de ses NS. Cela a ouvert de nouveaux champs de recherche et de développement avec la piézotronique et la piézo-phototronique qui consistent en l'utilisation de l'effet piézoélectrique dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques. Un autre aspect très prometteur des NS de ZnO est l'utilisation de leurs propriétés physiques pour le développement de micro et nanosystèmes de récupération d'énergie. Cela est abordé dans la partie suivante.

1.3 Un candidat potentiel pour les dispositifs de récupération d'énergie

Les propriétés semiconductrices et piézoélectriques des NS de ZnO sont très intéressantes pour le développement de nano et microsystèmes de récupération d'énergie, plus particulièrement de générateurs thermoélectriques, photovoltaïques et piézoélectriques. Si de tels dispositifs existent déjà en technologie microsystème, l'intérêt de l'utilisation de NS de ZnO est multiple du fait de la diversité des méthodes de croissance, du faible coût de la matière première et de la stabilité du ZnO à l'air. En outre, le ZnO est biocompatible et ses NS peuvent parfaitement être intégrées sur des substrats organiques flexibles. Le ZnO est donc un candidat idéal pour des applications d'électronique embarquée, miniature et autonome.

1.3.1 Générateur thermoélectrique

Les NS de ZnO sont des semiconducteurs de type N. En les associant à des NS semiconductrices de type P, il est tout à fait possible de réaliser des nanocellules thermoélectriques. Ce type de générateur est basé sur l'utilisation de l'effet Seebeck illustré en figure 1.15.

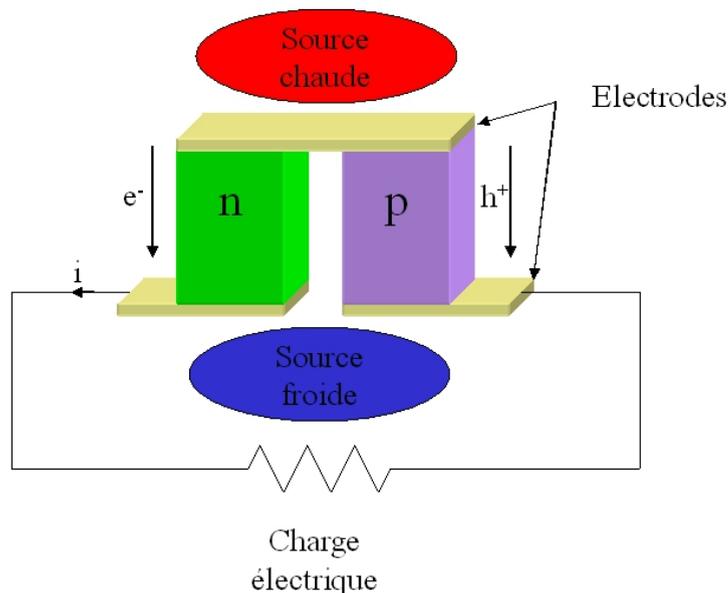


FIGURE 1.15 – Génération thermoélectrique par effet Seebeck.

1.3. UN CANDIDAT POTENTIEL POUR LES DISPOSITIFS DE RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE

Une cellule thermoélectrique est composée d'un semiconducteur de type N et d'un semiconducteur de type P connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Une différence de température est appliquée entre le haut et le bas de la cellule. Ceci entraîne une répartition des concentrations n et p des porteurs de charge, n et p étant plus élevées dans la région des semiconducteurs en contact avec la source chaude. Le courant de porteurs de charge établi par diffusion est récupéré en connectant la cellule à une charge électrique. Jusqu'alors, il existe peu d'études sur les propriétés thermoélectriques des NS de ZnO. La caractérisation thermoélectrique de NFs de ZnO a démontré que ceux-ci ont un faible ZT (on a $ZT_{ZnO} = 1.7 \times 10^{-4}$ contre $ZT_{Bi_2Te_3} = 1$) [76]. ZT est un facteur de mérite représentatif de l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Il existe cependant de nombreuses possibilités pour améliorer le facteur de mérite des NFs de ZnO, notamment en augmentant leur rugosité en surface [77] ou en réalisant leur dopage [78]. Les NFs de ZnO apparaissent ainsi comme des candidats potentiels pour les applications thermoélectriques à haute température [76].

1.3.2 Cellules photovoltaïques

Les propriétés électroniques du ZnO permettent l'utilisation de NS pour la réalisation de nanocellules photovoltaïques. La conversion du rayonnement électromagnétique en énergie solaire provient de l'effet photoélectrique : l'énergie transportée par les photons est en partie transférée aux électrons des niveaux donneurs et de la BV, permettant ainsi leur ionisation et leur transition vers la BC. De même, des trous apparaissent dans la BV. Une cellule photovoltaïque classique est réalisée à l'aide d'une jonction P-N (mise en contact d'un semiconducteur N et d'un semiconducteur P) (voir figure 1.16). Au niveau de la jonction, une zone de déplétion est créée. Du fait de la présence d'impuretés ionisées fixes, un champ électrique s'établit. Lorsque la jonction est soumise à un flux de photons, des paires de porteurs de charge libres électrons-trous sont générées et immédiatement séparées sous l'action du champ électrique. Les charges s'accumulent de part et d'autre de la jonction, créant ainsi un potentiel électrique. Si la cellule est connectée à une charge électrique extérieure, ce potentiel va induire un courant électrique.

Les propriétés optoélectroniques et le rapport surface/volume des NS de ZnO sont très intéressants pour la conversion photovoltaïque. De nombreux travaux ont été effectués en ce sens, et plusieurs prototypes de cellules reposant sur des conceptions différentes ont été proposés. Par exemple, Ciu et Gibson ont proposé une cellule

1.3. UN CANDIDAT POTENTIEL POUR LES DISPOSITIFS DE RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE

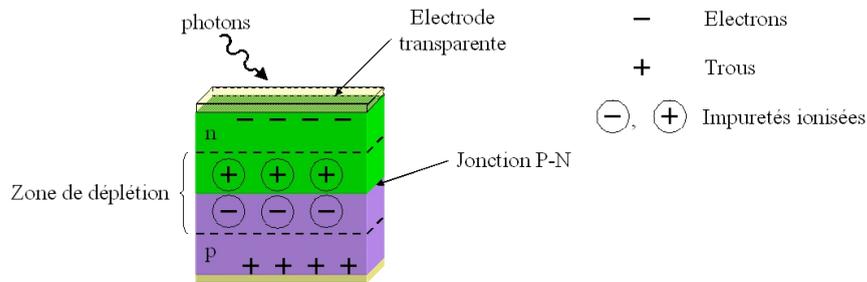


FIGURE 1.16 – Génération photovoltaïque à l'aide d'une jonction P-N.

solaire de type jonction P-N en recouvrant un réseau de NFs de ZnO par un film de CuO_2 [79]. Il est possible d'utiliser une jonction métal-semiconducteur en lieu et place d'une jonction P-N. Li et al. ont ainsi réalisé une cellule solaire à l'aide d'un réseau de nanobelts sur lequel est effectuée une métallisation Ti/Au [80]. Si ces prototypes ont de faibles rendements ($<1\%$), les cellules Grätzel présentent des résultats prometteurs avec des rendements atteignant 6.58% [81]. Ce type de dispositif est illustré en figure 1.17. Un réseau de NFs imprégnés à l'aide d'un colorant est plongé dans un électrolyte. Lorsque le colorant est illuminé par un rayonnement électromagnétique, il émet des électrons. Ces électrons à hauts niveaux d'énergie sont transférés dans la bande de conduction des NFs de ZnO et diffusent jusqu'à l'électrode inférieure où ils s'accumulent. Une différence de potentiel s'établit entre les deux électrodes de la cellule et un courant électrique s'établit si on connecte une charge électrique extérieure.

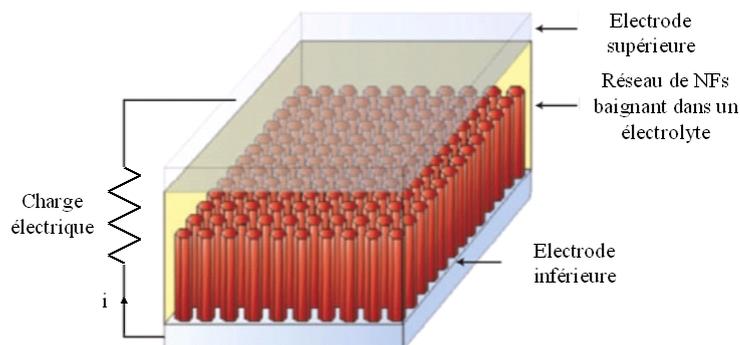


FIGURE 1.17 – Cellule Grätzel basée sur un réseau de nanofils de ZnO.

1.3.3 Générateur piézoélectrique

Le ZnO possède des propriétés piézoélectriques. Il peut être utilisé comme élément actif de systèmes de récupération d'énergie mécanique. Le fonctionnement d'un générateur piézoélectrique est explicité en figure 1.18. La déformation du matériau piézoélectrique induite par une sollicitation mécanique extérieure entraîne l'apparition de charges électriques et une différence de potentiel entre la face supérieure et inférieure du matériau. Cette différence de potentiel est proportionnelle à la déformation. En connectant une charge au matériau électrodé, un courant électrique s'établit ; une fraction de l'énergie mécanique est donc convertie en énergie électrique.

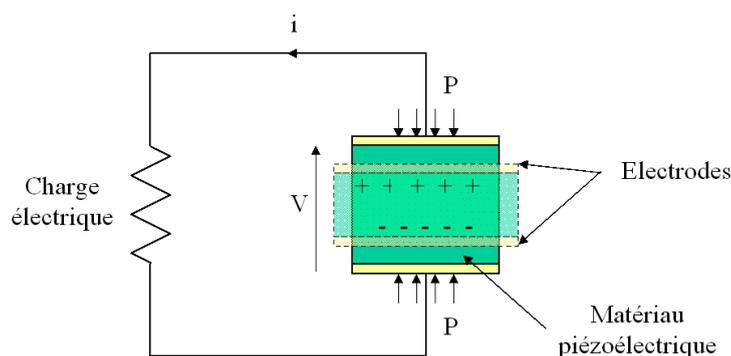


FIGURE 1.18 – Conversion électromécanique de l'énergie par effet piézoélectrique.

A l'échelle macroscopique et microscopique (sous forme de films), les céramiques conventionnelles de type PZT ou PMN-PT sont privilégiées pour la fabrication de dispositifs de récupération d'énergie. En effet, ces matériaux ont des coefficients piézoélectriques supérieurs au ZnO. Cependant les NS de ZnO présentent un fort intérêt du fait de leurs propriétés élastiques. Les NS de ZnO ont une résistance à la rupture et une déformation maximale de loin supérieures à celles d'un cristal de ZnO massif ou à celles de films de PZT. Par exemple, des NFs de diamètre 200 nm soumis à un test de traction présentent un allongement à la rupture de 15 % contre moins de 1 % dans le cas du ZnO massif [82]. De même, des NFs de diamètre variant entre 18 nm et 320 nm et soumis à un test de flexion 3 points présentent une résistance à la traction 15 à 35 fois plus élevée que celle du ZnO massif [83].

1.3.4 Conclusion

Les propriétés du ZnO et la diversité de ses NS en font un candidat potentiel pour le développement de dispositif de récupération d'énergie miniature. Parmi les trois mécanismes de conversion possibles, la génération photovoltaïque et piézoélectrique apparaissent comme les plus prometteuses. Si le rayonnement solaire représente un vaste réservoir d'énergie, les sources mécaniques sont plus diversifiées (vibrations, chocs, écoulements) et la génération piézoélectrique présente un avantage indéniable dans les environnements privés de lumière. Dans la partie suivante, les différentes conceptions de microgénérateurs piézoélectriques à base de NS de ZnO sont décrites.

1.4 Des nanostructures au microgénérateur

A la vue des formes, des structures, de la nature et des propriétés variées des NS, un esprit éveillé et créatif pourra explorer de nombreuses configurations et trouver diverses solutions permettant de réaliser des nanosystèmes de conversion d'énergie. Si notre imagination n'a de frontières que celles que nous lui fixons, on doit nécessairement composer avec les contraintes et les limites imposées par les procédés de fabrication et les moyens de caractérisation. A ces échelles, le choix de la nanostructure conditionne la conception du dispositif. Il faut donc définir la structure et le matériau répondant le mieux à nos attentes : on souhaite avoir un système performant, de conception et de mise en oeuvre aisées.

1.4.1 Microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils verticaux

Pour maximiser les performances du générateur, il convient d'avoir une conversion piézoélectrique efficace. Ainsi, il faut privilégier le matériau le plus performant. Au sein des différents semiconducteurs du groupe II-VI, le ZnO est l'un des matériaux ayant les meilleures propriétés piézoélectriques. Parmi les NS en ZnO les plus remarquables, les NFs semblent la solution la plus adaptée à notre problématique. D'une part, il est possible de réaliser des structures de type « cantilever » en faisant pousser les NF perpendiculairement à un substrat de manière relativement ordonnée [53]. D'autre part, les procédés de fabrication permettent d'obtenir des NF de dimensions variées et de contrôler leur composition chimique, notamment leur dopage en impuretés N ou P [53, 8]. L'idéal est d'obtenir un système composé de rangées de NFs de même longueur et également espacés pour faciliter l'activation de la structure. Il faut néanmoins noter qu'il est difficile d'avoir une structure parfaitement ordonnée. En effet, les NFs obtenus par approche *bottom-up* ont toujours une disparité dans leurs dimensions et leur orientation qui est plus ou moins élevée selon la qualité de la synthèse. La possibilité d'utiliser des NFs de ZnO pour la génération piézoélectrique a été démontrée pour la première fois par l'équipe de recherche du Pr. Zhong Lin Wang [84]. En fléchissant un NF à l'aide d'une pointe AFM, un potentiel piézoélectrique s'établit dans le NF. La différence de potentiel générée par effet piézoélectrique et mesurée entre le substrat et la pointe AFM conductrice atteint 10 mV pour une force de 5 nN. Dans cette expérience, l'énergie dissipée sur une charge résistive lors d'une décharge d'un NF est estimée à 0.05 fJ. L'énergie électrique convertie par ce nanogénérateur est trop faible pour

1.4. DES NANOSTRUCTURES AU MICROGÉNÉRATEUR

être directement utilisée. Pour atteindre des niveaux exploitables, il faut utiliser des réseaux composés de plusieurs dizaines voire centaines de milliers de NFs.

En se basant sur leurs travaux précurseurs, l'équipe de recherche du Pr. Zhong Lin Wang a conçu et développé un prototype de microgénérateur basé sur un réseau de NFs en flexion [85, 86]. Pour assurer une récupération efficace de l'énergie électrique générée, la conception de l'électrode est déterminante. Une solution innovante est d'utiliser un seul élément judicieusement conçu qui sert à la fois d'activateur mécanique et d'électrode. L'électrode et la structure du générateur composée de rangées de NFs sont représentées sur la figure 1.19-a. Le principe de fonctionnement du générateur comporte deux étapes principales représentées sur la figure 1.19-b.

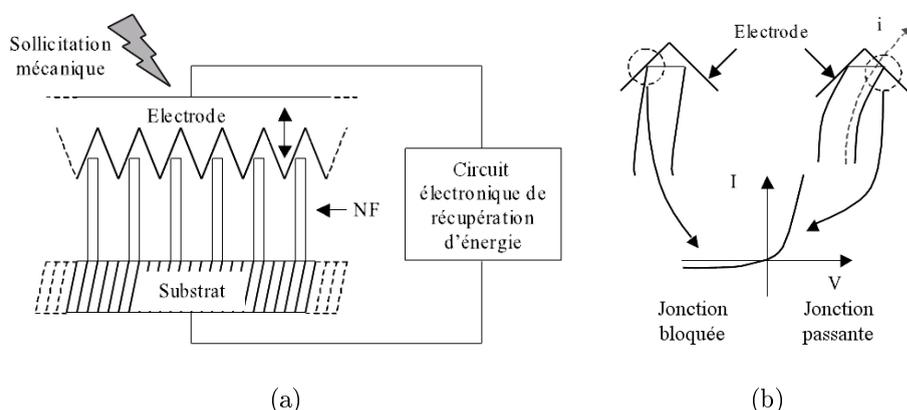


FIGURE 1.19 – a) Conception du générateur et b) Principe de fonctionnement du générateur.

Dans un premier temps, l'électrode façonnée en dents de scie transmet l'effort mécanique et fait fléchir le NF. Un champ de déformation est créé à l'intérieur du NF, sa partie gauche (où appuie l'électrode) est en extension et sa partie droite en compression. Du fait des propriétés piézoélectriques du ZnO, un potentiel électrique apparaît. Ce potentiel est positif (ϕ^+) dans la partie gauche du NF et négatif (ϕ^-) dans la partie droite. Le ZnO étant un matériau semiconducteur de type N, le contact entre l'électrode et le NF est une jonction métal-semiconducteur équivalente à une diode Schottky bloquée lorsque l'électrode est en contact avec la partie en extension (ϕ^+) du NF. De ce fait aucun courant ne peut circuler à travers le système électronique de récupération. Le NF est fléchi jusqu'à ce que sa partie droite entre aussi en contact avec l'électrode. Le potentiel étant négatif (ϕ^-), le contact Schottky entre l'électrode et le NF devient passant. La décharge piézoélectrique peut avoir lieu et le courant électrique circule à travers le circuit

1.4. DES NANOSTRUCTURES AU MICROGÉNÉRATEUR

extérieur. Cette configuration présente l'intérêt d'être opérationnelle sur une large gamme de fréquence (de quelques Hz à quelques centaines de kHz). Il est de plus possible d'intégrer cette structure dans des dispositifs multicouches [87] (voir figure 1.20). Un réseau de NFs et de nanocones de ZnO se situent de part et d'autre d'un substrat. Le réseau de nanocones est métallisé et sert d'électrode et d'activateur mécanique. Le dispositif final est réalisé en superposant plusieurs couches.

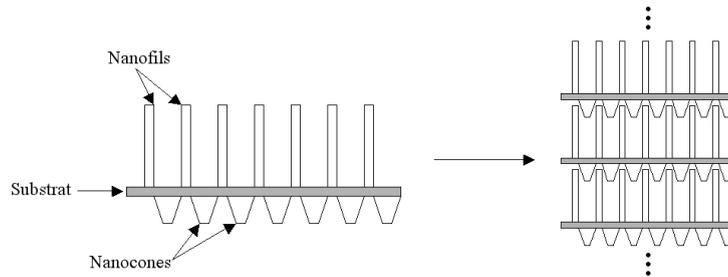


FIGURE 1.20 – Microgénérateur multicouches à base de réseaux de NFs (d'après [87]).

Enfin, les réseaux de NFs verticaux peuvent être sollicités en compression [88]. La figure 1.21 représente l'agencement et le fonctionnement de ce type de microgénérateur. Les NFs se situent sur un substrat métallisé. L'électrode supérieure (plane dans ce cas) sert d'activateur mécanique et forme un contact Schottky avec les NFs. Afin d'éviter l'apparition du phénomène de flambement et d'assurer la cohésion mécanique du réseau, les NFs sont noyés dans une résine PMMA qui joue aussi un rôle d'isolant électrique. En contrepartie, les faibles constantes de rigidité du PMMA (usuellement, on a $c_{11} = 5-10$ GPa et $c_{12} = 1-5$ GPa), comparées à celle du ZnO (cf tableau 1.1) entraînent des pertes mécaniques ainsi qu'une répartition non-uniforme de la pression mécanique sur le réseau [89].

1.4.2 Microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils horizontaux

Les dispositifs décrits ci-dessus utilisent des substrats rigides et fragiles (principalement de l' Al_2O_3). Les dernières générations de réseaux de NFs sur substrats flexibles [90, 91] ont ouvert la voie à la conception de microgénérateurs basés sur des réseaux de NFs horizontaux [88, 92, 93, 94] (voir figure 1.22). Des NFs de ZnO sont initialement disposés horizontalement sur un substrat flexible à l'aide d'une méthode d'impression spécialement conçue [94]. Grâce à un procédé classique de

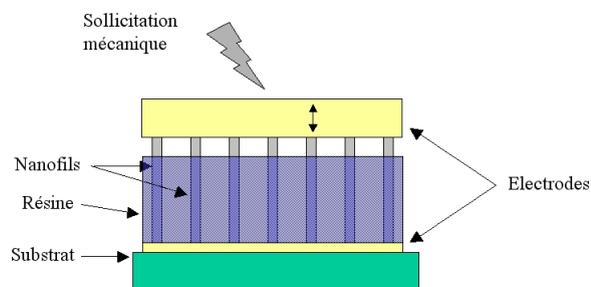


FIGURE 1.21 – Microgénérateur basé sur un réseau de NFs en compression (d’après [88]).

photolithographie, des électrodes sont déposées à intervalles réguliers. Ainsi, chaque NF possède deux contacts électriques.

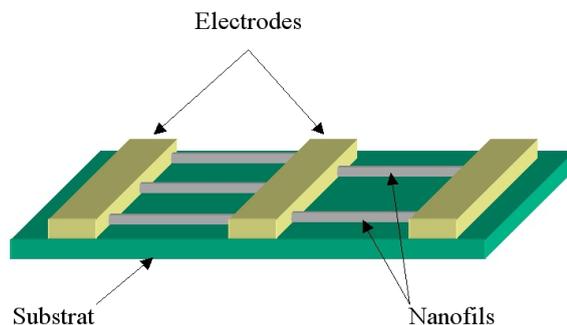


FIGURE 1.22 – Microgénérateur basé sur un réseau de NFs horizontaux (d’après [88]).

Lorsque le substrat est fléchi périodiquement et si le diamètre des NFs est faible devant l’épaisseur du substrat, les NFs sont soumis à des cycles de traction-compression. Cette dernière génération de microgénérateur possède de nombreux avantages. Le procédé de fabrication des électrodes autorise plusieurs types de configuration électrique. Effectivement, il est possible de connecter en série ou en parallèle plusieurs rangées de NFs. De plus, la technologie en substrat flexible ouvre des possibilités dans la récupération d’énergie dissipée par l’être humain pour des applications d’électronique portable.

1.4.3 Etude comparative des différentes structures de micro-générateurs piézoélectriques

Les microgénérateurs basés sur des réseaux de NFs se positionnent clairement comme une alternative aux microsystèmes de récupération d'énergie « classiques » de type cantilever. Le tableau 1.2 présente les résultats d'une étude comparative (non-exhaustive) des performances de différents dispositifs. Ceux-ci sont classés par densité de puissance croissante. La densité de puissance est simplement calculée en faisant le rapport de la puissance instantanée sur le volume du microgénérateur. Les valeurs fournies dans ce tableau sont directement tirées de résultats publiés dans la littérature. Cependant, certains résultats concernant le volume et la densité de puissance proviennent d'estimations de notre part. Ceux-ci sont signalés par un astérisque. Ces résultats sont tout de même exploitables dans la mesure où ils fournissent un ordre de grandeur. En plus de la densité volumique de puissance, la figure de mérite du microgénérateur est indiquée. Nous avons choisi la figure de mérite de Mitcheson [95] qui permet une comparaison rapide des performances des microgénérateurs et prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Elle relie les performances des microgénérateurs à leurs dimensions globales. Elle est fonction de la puissance délivrée et du volume équivalent d'un dispositif de référence de même volume que le générateur étudié. Le dispositif de référence est constitué d'une masse de même densité que l'or (ρ_{Au}) occupant la moitié du volume de référence, l'autre moitié étant réservée à l'espace nécessaire au déplacement de la structure. La figure de mérite est déterminée par la relation suivante :

$$FM = \frac{P_{out}}{\frac{1}{16} Y_0 \rho_{Au} V^{4/3} \omega_0^3} \quad (1.1)$$

où Y_0 représente le déplacement et ω_0 la fréquence de fonctionnement du dispositif.

Pour certains microgénérateurs présentés dans le tableau 1.2 il nous a été impossible de calculer FM. Pour les références [96] et [97], le déplacement n'était pas indiqué. Pour [88], [94] et [98], l'excitation n'est pas sinusoïdale (impulsions). L'application de (1.1) donne des résultats aberrants ($FM > 1$).

Le tableau 1.2 possède plusieurs grilles de lecture. Concernant les performances des dispositifs et notamment la densité de puissance, deux tendances se dégagent. Les microsystèmes classiques sont plus performants que les dispositifs à base de NFs. Cependant, les performances de ces derniers ont été multipliées par un facteur 10000 en 4 ans. Actuellement, leur densité de puissance est de l'ordre de $1 \sim 10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$

contre $10\sim 1000 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les microsystèmes classiques. On peut légitimement penser que cet écart va aller en diminuant.

Un résultat intéressant est la fréquence de fonctionnement des dispositifs. Les microsystèmes de type cantilever fonctionnent à la résonance mécanique. Cette fréquence est fonction des dimensions et de la masse du système. Ainsi, plus on réduit le volume et la masse du dispositif et plus la fréquence de résonance augmente. Le principal inconvénient de ce mode de fonctionnement est qu'en dehors de la bande passante du dispositif, la puissance fournie chute dramatiquement. A l'inverse, les dispositifs à base de NFs fonctionnent en régime quasi-statique avec des fréquences de fonctionnement pouvant descendre en dessous de 10 Hz. La puissance fournie dépend essentiellement du nombre de NFs actifs et de l'amplitude de leur déformation mécanique.

Si les systèmes de type cantilever ont des performances plus élevées en termes de densité de puissance, leur principe de fonctionnement les restreint à des applications où les sources d'énergie mécanique ont des fréquences bien marquées (machines tournantes, structures en vibrations...). Ce type de microgénérateur convient à un environnement industriel. Les derniers prototypes de microgénérateur à base de NFs délivrent des niveaux de puissance permettant potentiellement l'alimentation de micro ou nanosystèmes. Il a été démontré par l'équipe de recherche du Pr. Zhong Lin Wang que ces dispositifs pouvaient alimenter une LED [94] et un écran à cristaux liquide [98]. En outre, il est possible de les faire fonctionner à très basse fréquence. Ces microgénérateurs sont donc très bien adaptés aux environnements naturels et/ou biologique et notamment aux sources d'origine humaines et naturelles tels que le mouvement de membre ou directement la contraction musculaire, l'écoulement de fluides biologiques (sang dans une artère...) et naturels (vent...). Enfin, il est tout à fait possible de coupler un dispositif à base de NFs à un autre système de récupération d'énergie pour réaliser un système hybride. Ainsi, il a récemment été présenté des prototypes de cellules solaires et de piles à combustibles hybrides, où l'intégration d'un système de récupération d'énergie mécanique à base de NFs a permis l'amélioration des performances des générateurs [99].

1.4. DES NANOSTRUCTURES AU MICROGÉNÉRATEUR

Institution	Matériau	Puissance (μW)	Fréquence (Hz)	Volume (mm^3)	Densité de puissance ($\mu\text{W.cm}^{-3}$)	Figure de mérite (%)	Source d'excitation	Année	Ref.
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.25×10^{-6}	41000	0.25*	0.001*	8×10^{-10}	Transducteur ultrasonore	2007	[86]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.88×10^{-6}	41000	0.25*	0.0035*	3×10^{-9}	Transducteur ultrasonore	2007	[85]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	8.65×10^{-6}	2	0.25*	0.02*		Déformation en compression (0.19%)	2010	[88]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.0016	41000	2.4*	0.68*	2.5×10^{-7}	Transducteur ultrasonore	2008	[87]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.055	0.33	50	1.1		Déformation en compression ($0.1\% @ 5\%.s^{-1}$)	2010	[94]
National University of Singapore (Singapour, Singapour)	PZT	0.12	25	100	10	5.5×10^{-3}	Accélération (0.8g)	2012	[100]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.45	2.63	39	11.5		Déformation en compression ($0.11\% @ 3.7\%.s^{-1}$)	2011	[98]
University of Vermont (Burlington, EU)	AlN	128	58	2250	57	2.4×10^{-3}	Accélération (1g)	2012	[101]
University of California (Berkeley, EU)	PZT	70	100	1000	70		Accélération (0.23g)	2003	[102]
Kobe University (Kobe, Japon)	KNN	1.1	1036	12.9	85.3		Accélération (1g)	2012	[96]
TIMA (Grenoble, France)	AlN	0.58	212	2.8	221.4	4.96	Accélération (1.96g)	2012	[103]
Institute of Communication Technology (Nanjing, Chine)	AlN	5.13	69.8	20	256.5		Accélération (1g)	2012	[97]

TABLE 1.2 – Etude comparative des performances de différents microsystèmes piézoélectriques de récupération d'énergie mécanique.

1.5 Conclusion

La grande diversité des NS de ZnO, leurs propriétés physiques et leur intégration en réseaux ordonnés en dimension et en orientation ont ouvert la voie au développement de nouveaux micro et nanosystèmes. De plus, le couplage des propriétés optiques, semiconductrices et piézoélectriques du ZnO permettent l'élaboration de dispositifs aux fonctions et propriétés originales. Ainsi, les domaines d'applications des NS de ZnO sont riches et variés (électronique, photonique, opto-électronique, capteurs et transducteurs, récupération d'énergie...). L'énorme progression des performances des dispositifs de récupération d'énergie à base de NFs de ZnO en font une réelle alternative aux dispositifs piézoélectriques classiques. Aujourd'hui, les niveaux de puissance délivrés permettent d'alimenter des dispositifs simples ; par exemple, l'association et l'intégration sur une même puce d'un microgénérateur basé sur un réseau de NF et d'un NF de ZnO utilisé comme capteur de pH constitue un prototype fonctionnel de système autonome. [88].

Le principe de fonctionnement des microgénérateurs à base de NFs repose sur le couplage des propriétés piézoélectriques et semiconductrices du ZnO. La modélisation de ces systèmes électromécaniques comporte deux étapes. Dans un premier temps, celle-ci est incontournable pour la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de la conversion d'énergie. Dans un deuxième temps, on souhaite obtenir un outil d'optimisation et de prédiction des performances des dispositifs. Du fait du couplage piézo-semiconducteur, on ne peut pas utiliser les modèles classiques de générateurs piézoélectriques. L'objectif du chapitre suivant est la modélisation de la conversion électromécanique de l'énergie dans un NF sollicité en flexion. L'originalité de ce modèle est la prise en compte d'une charge électrique libre et de son influence sur les grandeurs électriques.

Chapitre 2

Modélisation et étude de la conversion électromécanique

Parmi les différentes solutions envisageables pour la réalisation d'un microgénérateur présentées au chapitre précédent, nous avons étudié plus particulièrement la configuration où des nanofils (NFs) sont sollicités en flexion simple. La première étape permettant d'étudier la faisabilité et l'utilité d'un microgénérateur piézoélectrique dont les éléments actifs sont des NFs de ZnO en flexion concerne la modélisation physique d'un NF. Ce modèle étudie la flexion statique d'un NF et permet le calcul du potentiel électrique induit par couplage piézoélectrique. Le potentiel électrique peut être considéré comme un facteur d'appréciation de la conversion électromécanique du NF. Un modèle statique semi-analytique de NF encastré-libre soumis à une force ponctuelle située à son extrémité est proposé. Le tenseur des contraintes \mathbf{T} et la densité de charge électrique créée par effet piézoélectrique ρ_P sont déterminés analytiquement. Le potentiel électrostatique ϕ est calculé dans une section du NF par la méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol[®]. L'originalité du modèle vient de la prise en compte des propriétés semiconductrices du ZnO et de l'influence de la charge libre sur la conversion électromécanique de l'énergie. Dans la première partie sont présentés le modèle et les hypothèses sur lesquelles il repose. Par la suite, on pose et on résout le problème de Saint-Venant pour déterminer \mathbf{T} . ϕ est régi par l'équation de Poisson et provient de l'existence de deux types de charge électrique : Q_P la charge piézoélectrique et Q_L la charge libre. La concentration en porteurs de charge libres au sein du NF est notamment calculée à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac. Enfin, les paramètres influençant la répartition du potentiel électrostatique sont présentés, notamment la force appliquée F , le facteur de forme du NF f_f , la température Θ et la concentration en impuretés

ou taux de dopage N_d .

2.1 Présentation du modèle

2.1.1 Description du système

Le système modélisé est un NF de ZnO en configuration verticale. Celui-ci croît orthogonalement à un substrat selon son axe c . D'un point de vue mécanique et pourvu que le NF ait une longueur L suffisamment grande devant a son côté, on peut considérer le NF comme une poutre encastrée en $x_1 = 0$ et libre à son autre extrémité. Le NF présente une section hexagonale parfaite provenant à la fois de l'axe de croissance et de la structure wurtzite du ZnO. Sur l'extrémité libre en $x_1 = L$, on impose une force F orientée selon x_3 qui entraîne une flexion du NF. Le système d'axes est choisi de sorte que x_2 et x_3 coïncident avec le repère central principal d'inertie de la poutre, x_1 étant tangent à sa ligne moyenne (courbe passant par les centres de gravité des sections de la poutre). Le NF et le système d'axes associé sont représentés sur la figure 2.1.

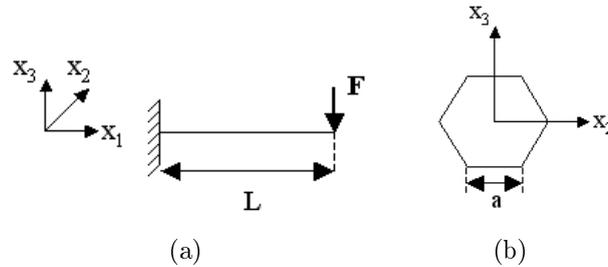


FIGURE 2.1 – a) NF chargé à son extrémité et b) section du NF.

2.1.2 Equations du problème

Les grandeurs mécaniques et électriques du problème sont régies par quatre équations : l'équation d'équilibre mécanique, l'équation de compatibilité géométrique, les équations constitutives de la piézoélectricité et l'équation de Gauss. Les deux premières équations sont des équations purement mécaniques dont la résolution permet de déterminer le tenseur des contraintes \mathbf{T} . Dans le cas où on néglige l'action de forces de volume, l'équation d'équilibre mécanique devient :

2.1. PRÉSENTATION DU MODÈLE

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (2.1)$$

et l'équation de compatibilité géométrique s'écrit :

$$\frac{\partial^2 S_{ik}}{\partial x_j \partial x_l} + \frac{\partial^2 S_{jl}}{\partial x_i \partial x_k} - \frac{\partial^2 S_{jk}}{\partial x_i \partial x_l} - \frac{\partial^2 S_{il}}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (2.2)$$

(2.2) assure que le tenseur des déformations \mathbf{S} dérive bien d'un champ de déplacement en imposant des contraintes géométriques que doit vérifier \mathbf{S} [104]. Les équations constitutives traduisent les propriétés piézoélectriques du matériau et relient le tenseur des contraintes \mathbf{T} et le déplacement électrique \mathbf{D} au tenseur des déformations \mathbf{S} et au champ électrique \mathbf{E} :

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \mathbf{c}^E \mathbf{S} + \mathbf{e}^t \mathbf{E} \\ \mathbf{D} &= \mathbf{e} \mathbf{S} + \epsilon^S \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec \mathbf{c}^E la matrice des rigidités à champ électrique constant, \mathbf{e} la matrice des constantes piézoélectriques, \mathbf{e}^t sa transposée et ϵ^S la matrice des permittivités électriques à déformation constante. Enfin, en tenant compte de la présence d'une densité de charge libre ρ_L , l'équation de Gauss s'écrit :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_L \quad (2.4)$$

Afin de faciliter la recherche d'une solution analytique pour \mathbf{T} et ρ_P , on formule deux hypothèses fortes. Tout d'abord, les équations de la piézoélectricité ont été simplifiées. En appliquant la théorie de la perturbation à (2.3), on peut réécrire les équations constitutives pour différents ordres d'approximation. Au 1^{er} ordre, on ne prend en compte que l'effet piézoélectrique direct [105]. L'effet de \mathbf{E} sur \mathbf{T} est négligé. Les équations de la piézoélectricité au 1^{er} ordre s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \mathbf{c}^E \mathbf{S} \\ \mathbf{D} &= \mathbf{e} \mathbf{S} + \epsilon^S \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Le premier terme de (2.5) n'est autre que la loi de Hooke. \mathbf{T} et \mathbf{S} ne sont liés que par les propriétés élastiques du matériau. Le ZnO étant un matériau hexagonal de classe $6mm$, les matrices \mathbf{c}^E , \mathbf{e} et ϵ^S s'écrivent, en utilisant la notation de Voigt [106] :

2.1. PRÉSENTATION DU MODÈLE

$$c_{\alpha\beta}^E = \begin{bmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^E & c_{11}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{13}^E & c_{13}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11}^E - c_{12}^E}{2} \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

$$e_{i\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \epsilon_{ij}^S = \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^S & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^S & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^S \end{bmatrix}$$

Par la suite, on omet les exposants E et S au niveau des composantes de \mathbf{c} et ϵ . Toujours dans le souci de trouver une solution analytique au problème de Saint-Venant, on fait l'hypothèse que le tenseur des rigidités est similaire à celui d'un matériau isotrope. On peut *a priori* formuler une telle hypothèse du fait de la faible anisotropie du ZnO. Ainsi, on a :

$$c_{\alpha\beta,iso} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Les rigidités du matériau isotrope équivalent sont déterminées en cherchant le couple de valeurs $(c_{11,iso}; c_{12,iso})$ qui minimise l'erreur quadratique ϵ_{iso}^2 introduite par l'approximation :

$$\epsilon_{iso}^2 = \frac{\sum_{\alpha,\beta} (c_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta,iso})^2}{\sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha\beta}^2} \quad (2.8)$$

En utilisant les propriétés élastiques du ZnO données dans [34], on trouve un matériau isotrope équivalent possédant un module d'Young $Y = c_{11} - 2\frac{c_{12}^2}{c_{11} - c_{12}} = 142$ GPa et un coefficient de Poisson $\nu = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} = 0.323$, pour une erreur minimisée $\epsilon_{iso} = 21\%$. Même si ϵ_{iso} est élevée, l'erreur relative n'est pas la même suivant la composante de \mathbf{c} . Lorsqu'on développe la première équation de 2.5, seules les

2.1. PRÉSENTATION DU MODÈLE

composantes c_{11} , c_{12} , c_{13} et c_{33} interviennent dans le calcul de \mathbf{T} . Les erreurs relatives associées à chacune d'elles sont : $\varepsilon_{c_{11}} = 2.3\%$, $\varepsilon_{c_{12}} = 19.3\%$, $\varepsilon_{c_{13}} = 7.0\%$ et $\varepsilon_{c_{33}} = 2.9\%$. Finalement, seule l'erreur induite sur c_{12} est conséquente.

La validité de ces deux hypothèses simplificatrices (matériau isotrope, effet piézoélectrique indirect négligé) est vérifiée *a posteriori* en comparant les contraintes T_{11} et T_{13} calculées pour un modèle spécifique de NF développé à l'aide d'Ansys®. Ce modèle basé sur la méthode des éléments finis permet de changer aisément les propriétés piézoélastiques du matériau (isotrope ou anisotrope, piézoélectrique ou non) et la nature des déformations. Des simulations en grandes déformations dont quelques résultats sont présentés en Annexe B ont montré la nécessité de déterminer un critère de non-linéarité qui fixe le domaine de validité du modèle semi-analytique. Le calcul du tenseur des contraintes ainsi que la validation des hypothèses par le modèle numérique sont présentés dans la partie suivante.

2.2 Détermination du tenseur des contraintes

Pour déterminer \mathbf{T} , il est nécessaire de définir le cadre physique de l'étude du problème mécanique. Au vu des dimensions des NFs, la fréquence du premier mode de résonance en flexion est de l'ordre de la centaine de kHz. La gamme de fréquence des sources d'énergie mécanique visées est largement inférieure (quelques kHz tout au plus). Dans ce cas, on est en régime quasi-statique, les effets dynamiques sont négligeables et on peut considérer que même si la poutre est déformée par une force variant dans le temps, la poutre passe par des états d'équilibre successifs. On se place *a priori* dans l'hypothèse de petites déformations, les sections restent donc perpendiculaires à la ligne moyenne de la poutre. Le modèle de poutre utilisé est choisi en fonction de son facteur de forme $f_f = \frac{L}{2a}$ avec L la longueur et a le rayon du NF. Les NF de ZnO présentant généralement des facteurs de formes élevés ($f_f \geq 10$), le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est satisfaisant. Si $f_f \leq 10$, on ne peut plus négliger l'inertie en rotation de la section. Il faut alors avoir recours à d'autres approches comme le modèle de poutre de Timoshenko.

2.2.1 Torseur des efforts intérieurs

Les contraintes mécaniques apparaissant dans le NF résultent des actions mécaniques extérieures qui lui sont appliquées. Celles-ci sont de deux natures distinctes : la force fléchissante \vec{F} qui est une charge concentrée et les actions de liaisons apparaissant aux conditions limites mécaniques de la poutre.

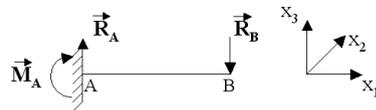


FIGURE 2.2 – Actions mécaniques extérieures exercées sur la poutre.

Les actions de liaisons sont de deux natures : \vec{R}_M et \vec{M}_M désignent respectivement des forces réactives et des moments appliqués en un point M . A l'extrémité libre du NF, le moment fléchissant est nul, le torseur de la charge extérieure au point B s'écrit :

$$\mathcal{T}_{charge} = \left\{ \begin{array}{c} \vec{R}_B \\ 0 \end{array} \right\}_B \quad (2.9)$$

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

Au niveau de l'encastrement (supposé parfait), aucun déplacement de la poutre n'est possible. Une force et un moment apparaissent en réaction à la force exercée en B. Le torseur de liaison au point A s'écrit alors :

$$\mathcal{T}_{liaison} = \left\{ \begin{array}{c} \vec{R}_A \\ \vec{M}_A \end{array} \right\}_A \quad (2.10)$$

Le principe fondamental de la statique appliqué au point A permet de déterminer les inconnues de liaison. Il s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{R}_B + \vec{R}_A &= \vec{0} \\ \vec{AB} \wedge \vec{R}_B + \vec{M}_A &= \vec{0} \end{aligned} \quad (2.11)$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \vec{R}_A &= -\vec{R}_B = F\vec{x}_3 \\ \vec{M}_A &= -\vec{AB} \wedge \vec{R}_B = FL\vec{x}_2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Finalement, $\mathcal{T}_{liaison}$ et \mathcal{T}_{charge} s'écrivent :

$$\mathcal{T}_{liaison} = \left\{ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & FL \\ F & 0 \end{array} \right\}_A, \quad \mathcal{T}_{charge} = \left\{ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -F & 0 \end{array} \right\}_B \quad (2.13)$$

On cherche à présent le torseur des efforts intérieurs à la poutre \mathcal{T}_{int} . Pour ce faire, on effectue une coupure au point C d'abscisse x_1 qui divise le milieu en deux parties distinctes 1 et 2 :

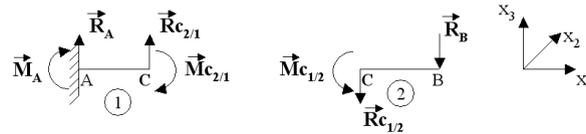


FIGURE 2.3 – Efforts intérieurs à la poutre.

On détermine \mathcal{T}_{int} grâce au principe fondamental de la statique qui, appliqué sur une des deux parties au choix, stipule que $\mathcal{T}_{ext} + \mathcal{T}_{int} = \vec{0}$. Sur la partie 1, le torseur des efforts extérieurs \mathcal{T}_{ext} n'est autre que $\mathcal{T}_{liaison}$ précédemment défini. Au point C, le torseur des actions de la partie 2 sur la partie 1 constitue le torseur des efforts intérieurs \mathcal{T}_{int} . On a :

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

$$\begin{aligned}\vec{R}_A + \vec{R}_{C_2/1} &= \vec{0} \\ \vec{M}_A + \vec{M}_{C_2/1} + \vec{AC} \wedge \vec{R}_{C_2/1} &= \vec{0}\end{aligned}\quad (2.14)$$

ce qui conduit à :

$$\mathcal{T}_{int} = \left\{ \begin{array}{c} \vec{R}_C \\ \vec{M}_C \end{array} \right\}_C = \left\{ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & M_{f_2} \\ F_{t_3} & 0 \end{array} \right\}_C = \left\{ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & F(x_1 - L) \\ -F & 0 \end{array} \right\}_C \quad (2.15)$$

\mathcal{T}_{int} est composé d'un effort tranchant suivant \vec{x}_3 ($F_{t_3} = \vec{R}_C \cdot \vec{x}_3 = -F$) et d'un moment fléchissant autour de \vec{x}_2 ($M_{f_2} = \vec{M}_C \cdot \vec{x}_2 = F(x_1 - L)$). L'effort tranchant est constant, le moment fléchissant est linéaire et maximal au niveau de l'encastrement et nul à l'extrémité libre.

La détermination des efforts intérieurs et des réactions de liaisons est un problème classique de mécanique des solides où on assimile la poutre à un système unidimensionnel. La recherche du tenseur des contraintes nécessite dorénavant de considérer la poutre comme un milieu tridimensionnel. En effectuant une démarche similaire à celle de la figure 2.3, la coupure de la poutre au point C fait apparaître sa section A . Sur la figure 2.4, on appelle M le point courant de A et dA un élément infinitésimal (ou facette) orienté suivant \vec{n} . C est le centre de gravité de A .

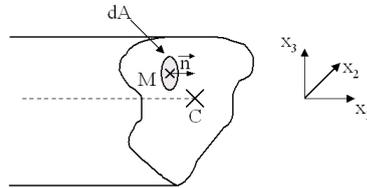


FIGURE 2.4 – Détail d'une section de la poutre.

Le torseur des actions de la partie 2 sur la partie 1 de la poutre est l'expression intégrale des contraintes apparaissant dans la section A :

$$\begin{aligned}\vec{R}_C &= \int_A \mathbf{T}_M \otimes \vec{n} dA \\ \vec{M}_C &= \int_A \vec{CM} \wedge \mathbf{T}_M \otimes \vec{n} dA\end{aligned}\quad (2.16)$$

\mathbf{T}_M est le tenseur des contraintes au point M . \otimes est l'opérateur produit tensoriel. Sur la base locale de la poutre $(C, \vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$, \mathbf{T}_M s'écrit :

$$\mathbf{T}_M = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

En projetant (2.16) sur $(C, \vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$ et connaissant \mathcal{T}_{int} (2.15), on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_{t_3} &= \int_A T_{13} dA \\ M_{f_2} &= \int_A x_3 T_{11} dA \end{aligned} \quad (2.18)$$

La contrainte tangentielle T_{13} ne dépend que de l'effort tranchant F_{t_3} , tandis que la contrainte longitudinale T_{11} ne dépend que du moment fléchissant M_{f_2} .

Si on a établi la relation entre les efforts intérieurs et le tenseur des contraintes, ce dernier est loin d'être défini de manière unique. En effet, l'équation (2.18) admet une infinité de solutions [104]. Il est nécessaire de formuler des hypothèses supplémentaires sur \mathbf{T} pour déterminer une solution unique. Ceci est traité dans la partie suivante.

2.2.2 Problème de Saint-Venant

L'équation (2.18) lie les efforts intérieurs aux contraintes dans le cas d'une poutre encastree-libre chargée par une force ponctuelle située à son extrémité libre. Dans le cas général, on démontre que les efforts intérieurs dépendent uniquement des seules contraintes T_{11} , T_{12} et T_{13} [107]. Cette constatation suggère que \mathbf{T} soit de la forme :

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & 0 & 0 \\ T_{13} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Cette condition est suffisante pour assurer l'unicité de \mathbf{T} . La formulation de \mathbf{T} repose sur le principe empirique de Saint-Venant. Si \mathcal{T}_{int} n'est pas réparti convenablement sur A , la perturbation des zéros de \mathbf{T} n'est que locale. En d'autres termes, la forme de \mathbf{T} donnée par l'équation (2.19) est valable loin des zones d'application des sollicitations mécaniques extérieures. En pratique, (2.19) est valable dans des zones éloignées de 2 à 3 diamètres des sections chargées [107]. Dans le cas étudié, les sections chargées se situent au niveau de l'encastrement et de l'extrémité libre. Enfin, comme on s'est placé dans l'hypothèse des petites déformations, on utilise le principe de superposition. Les contraintes dans une

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

section A de la poutre sont dues à la somme des contraintes induites par chaque effort intérieur qui sont l'effort tranchant F_{t_3} et le moment fléchissant M_{f_2} .

\mathbf{T} est déterminé sur un tronçon de poutre de longueur ΔL délimité par les sections A_0 et A_1 et de surface latérale extérieure A_L (voir la figure 2.5). On résout le problème sous sa forme locale définie par l'équation d'équilibre (2.1) et l'équation de Beltrami (2.20) qui n'est autre que l'équation de compatibilité géométrique (2.2) exprimée en contraintes [107] :

$$\nabla^2 \mathbf{T} - \frac{1}{1 + \nu} \nabla \nabla (\text{Tr}(\mathbf{T})) = 0 \quad (2.20)$$

ν est le coefficient de Poisson déterminé au § 2.1.2. En tenant compte des conditions limites sur A_0 , A_1 et A_L et d'après le principe de superposition, la résolution de ces équations donne [104] :

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{M_{f_2}}{I_2} x_3 \\ T_{12} &= \partial_3 \varphi \\ T_{13} &= \partial_2 \varphi - \frac{F x_3^2}{I_2} + f(x_2) \end{aligned} \quad (2.21)$$

où $I_2 = \frac{5\sqrt{3}a^4}{16}$ est le moment quadratique de la section suivant l'axe principal d'inertie \vec{x}_2 . f est une fonction arbitraire qui ne dépend que de x_2 . $\varphi(x_2, x_3)$ est appelée fonction de contrainte et dépend de la forme de A [104]. Une version détaillée du calcul est proposée en Annexe A.

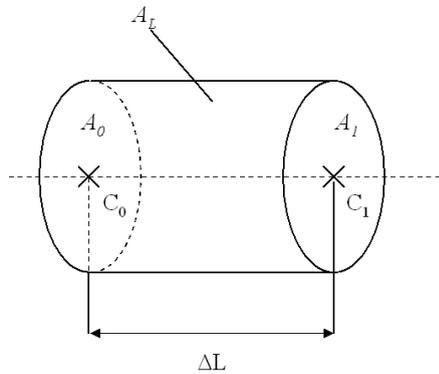


FIGURE 2.5 – Domaine de résolution du problème de Saint-Venant.

Une solution analytique existe pour quelques cas de sections simples (sections circulaire, elliptique et rectangulaire). Dans le cas présent (section hexagonale), le calcul de φ ne peut se faire que de manière numérique. On peut cependant trouver

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

une solution approchée des contraintes tangentielles grâce à l'approximation de Bredt [107, 108]. Une propriété du champ des contraintes tangentielles $\vec{\tau} = T_{12}\vec{x}_2 + T_{13}\vec{x}_3$ stipule que, dans le cas étudié et sur un contour fermé Ω^* de normale extérieure \vec{n}^* , situé à l'intérieur d'une section droite A de la poutre on a :

$$\int_{\Omega^*} \vec{\tau} \otimes \vec{n}^* dl = -\frac{F_{t3}}{I_2} B_{(A^*, \vec{x}_2)} \quad (2.22)$$

avec $B_{(A^*, \vec{x}_2)} = \int_{A^*} x_3 dA^*$ le moment statique par rapport à \vec{x}_2 de la surface A^* s'appuyant sur Ω^* .

T_{12} et T_{13} sont déterminées de la manière suivante (voir figure 2.6) : on définit le segment BB' parallèle à l'axe x_2 et séparant A en deux parties. On appelle A' la section sous BB' et h' la longueur de BB' (dépendant de x_3). Soit Ω' le contour de A' de normale extérieure \vec{n}' .

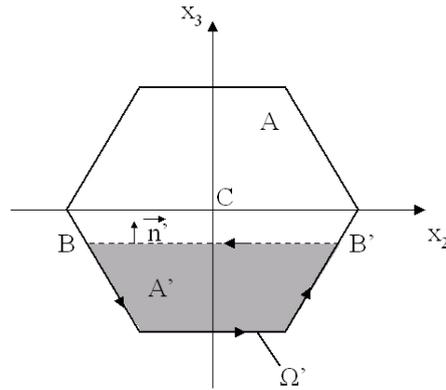


FIGURE 2.6 – Choix du contour Ω' sur lequel est calculé $\vec{\tau}$.

Partant de (2.22) et en notant que sur le contour extérieur de la section droite A de la poutre $\vec{\tau} \otimes \vec{n} = 0$ (voir Annexe B), on obtient :

$$\int_{\Omega'} \vec{\tau} \otimes \vec{n}' dl = \int_{BB'} \vec{\tau} \otimes \vec{x}_3 dl \quad (2.23)$$

L'approximation de Bredt consiste à faire sur $\vec{\tau}$ la double hypothèse simplificatrice suivante : sur BB' , $\vec{\tau}$ est orienté selon \vec{x}_3 et réparti de manière uniforme ($\vec{\tau}$ ne dépend pas de x_2). Appliquée à (2.23), on obtient :

$$\int_{BB'} \vec{\tau} \otimes \vec{x}_3 dl = T_{13} h' \quad (2.24)$$

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

Aoit finalement, d'après (2.22) :

$$T_{13} = -\frac{F_{t_3}}{I_2} \frac{B_{(A^*, \vec{x}_2)}}{h'} \quad (2.25)$$

La seconde hypothèse stipule que T_{12} et T_{13} dépendent uniquement de F_{t_2} et F_{t_3} respectivement. Ainsi, comme $F_{t_2} = 0$ on a $T_{12} = 0$.

On a donc complètement défini \mathbf{T} :

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{F(L-x_1)}{I_2} x_3 \\ T_{12} &= 0 \\ T_{13} &= \frac{F}{I_2} \frac{-2\sqrt{3}/9|x_3^3|+a|x_3^2|-1/2a^3}{2(a-\sqrt{3}/3|x_3|)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Sur la figure 2.7, on représente les contraintes T_{11} et T_{13} apparaissant dans un NF de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de côté $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force $F = 0.04 \mu\text{N}$. La flèche maximale atteinte à l'extrémité libre est $\delta_{max} = \frac{FL^3}{3YI_2} = 27.8 \text{ nm}$.

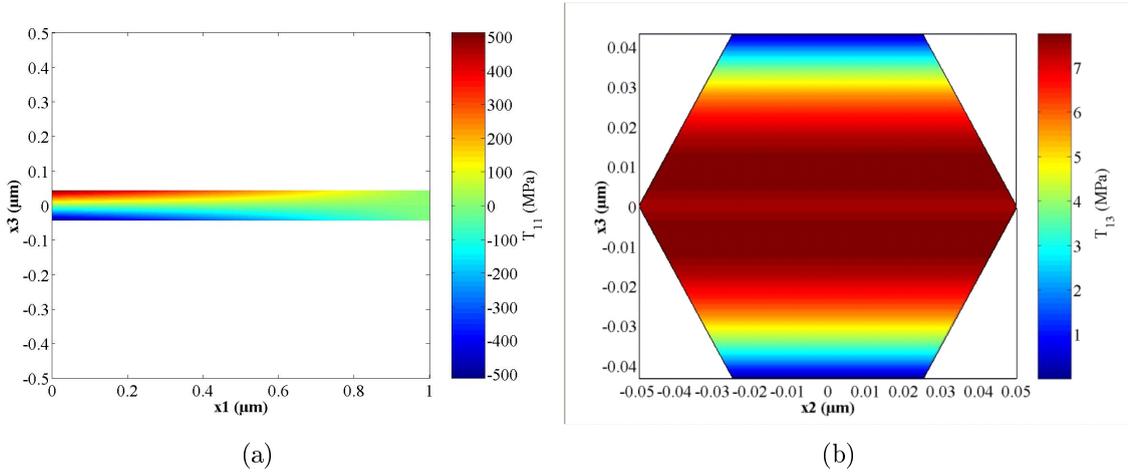


FIGURE 2.7 – a) Contrainte longitudinale T_{11} et b) contrainte tangentielle T_{13} apparaissant dans un NF de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force de $0.04 \mu\text{N}$.

On peut remarquer que la répartition de T_{11} est antisymétrique : la partie du NF située au dessus de la ligne moyenne est en extension, la partie inférieure est en compression. Cela a une conséquence directe sur la répartition du potentiel électrostatique (voir § 2.3). Comme le laisse supposer la répartition des efforts intérieurs, la section critique se situe au niveau de l'encastrement où T_{11} est maximale. Cependant, \mathbf{T} n'est valide que loin des sections chargées, et la valeur de T_{11} calculée à l'encastrement est inférieure à la valeur réelle de la contrainte.

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

Concernant les contraintes de cisaillement, l'approximation de Bredt entraîne $T_{12} = 0$ et $T_{13} = f(x_3)$. La pertinence de la solution analytique ainsi que le domaine de validité du modèle sont étudiés dans la partie suivante.

2.2.3 Domaine de validité du modèle

La formulation analytique de \mathbf{T} repose sur quatre hypothèses simplificatrices, à savoir :

- \mathbf{T} est déterminé à l'aide du principe de Saint-Venant.
- On considère un matériau isotrope équivalent.
- L'effet piézoélectrique indirect n'est pas pris en compte.
- T_{13} est calculé analytiquement grâce à l'approximation de Bredt.

Pour valider ces différents points, un modèle de NF basé sur la méthode des éléments finis a été développé à l'aide d'Ansys[®]. Ce modèle permet de changer aisément les propriétés mécaniques et piézoélectriques. De plus, le calcul des tenseurs \mathbf{S} , \mathbf{T} , \mathbf{E} et \mathbf{D} tient compte des effets de bords. On compare les contraintes calculées dans le cadre du modèle semi-analytique à quatre résultats de simulations obtenus grâce au modèle éléments finis. Les spécificités des différentes approches sont résumées dans le tableau 2.1.

Nom	Structure cristalline	Propriétés piézo-électriques	Propriétés semi-conductrices	Méthode de résolution
SA	Isotrope	Effet piézoélectrique direct	Oui	semi-analytique
PAI	Isotrope	Non	Non	éléments finis
PAA	$6mm$	Non	Non	éléments finis
PZI	Isotrope	Oui	Non	éléments finis
PZA	$6mm$	Oui	Non	éléments finis

TABLE 2.1 – Caractéristiques des différents simulations.

Les modèles semi-analytique et éléments finis sont développés dans le cadre des petites déformations. Cette hypothèse est valable si le rayon de courbure maximal de la poutre fléchie $\alpha_{max} = \frac{YI_2}{FL}$ vérifie $\alpha \geq 10L$ [109]. Pour une géométrie donnée, on détermine l'amplitude maximale de la force imposée : $F_{max} = \frac{YI_2}{10L^2}$. De même, connaissant la force imposée et la longueur L , le rayon minimal du NF est $a_{min} = \sqrt[4]{\frac{32FL^2}{\sqrt{3}Y}}$. Dans les simulations, on modélise un NF de dimensions $L = 1 \mu\text{m}$ et $a = 50 \text{ nm}$. L'amplitude maximale de la force respectant l'hypothèse des petites

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

déformations est alors $F = 0.048 \mu\text{N}$.

On définit la ligne \mathcal{L}_1 d'équation $x_2 = 0$ contenue dans le plan $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, x_3 = 0.9\frac{\sqrt{3}}{2}a)$ et la ligne \mathcal{L}_2 d'équation $x_2 = 0$ de la section du NF située à mi-hauteur ($x_1 = \frac{L}{2}$) sur lesquelles on calcule la répartition des contraintes T_{11} et T_{13} obtenus pour les différentes simulations (voir en figure 2.8). \mathcal{L}_1 est située à l'intérieur du NF car sur la surface latérale les contraintes tangentielles sont supposées nulles. Afin de déterminer le domaine de validité de manière objective, on choisit \mathcal{L}_2 de manière à ce que la contrainte T_{13} obtenue par le modèle éléments finis passe par sa valeur maximale.

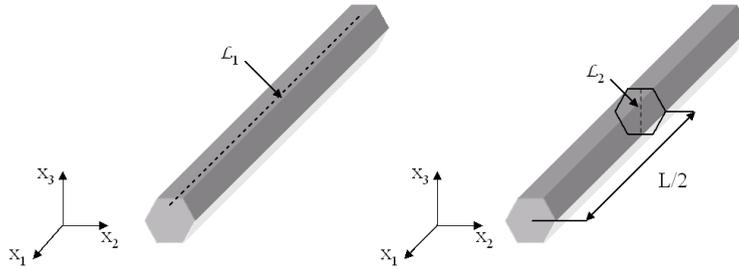


FIGURE 2.8 – Définition des lignes \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 .

Dans un premier temps on détermine le domaine de validité de l'hypothèse de Saint-Venant. En pratique, la forme du tenseur des contraintes est valide pour des zones situées à une distance de 2 à 3 diamètres des points d'application des charges. La figure 2.9 représente T_{11} et T_{13} le long de \mathcal{L}_1 dans le cas du modèle semi-analytique SA et dans le cas PZA, choisi comme résultat de référence (celui-ci tient compte des effets de bord, de l'anisotropie du ZnO et de l'effet piézoélectrique indirect).

Les conditions limites mécaniques perturbent effectivement \mathbf{T} , cependant on voit que l'erreur relative sur T_{11} est inférieure à 5% pour $0.03 < x_1 < 0.89 \mu\text{m}$. L'erreur relative sur T_{13} est quant à elle inférieure à 5% pour $0.18 < x_1 < 0.9 \mu\text{m}$. Dans le cas étudié, le principe de Saint-Venant est bien valable lorsqu'on se situe à 2 diamètres des points d'application des charges.

On cherche ensuite à valider les hypothèses faites sur le matériau (élasticité isotrope, effet piézoélectrique indirect négligé). On compare les valeurs de T_{11} et T_{13} le long de \mathcal{L}_2 obtenues pour les cinq simulations présentées dans le tableau 2.1 (voir figure 2.10). Pour informations, on compare les valeurs maximales de T_{12} obtenues grâce au modèle éléments finis dans la section à mi-hauteur du NF. En

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

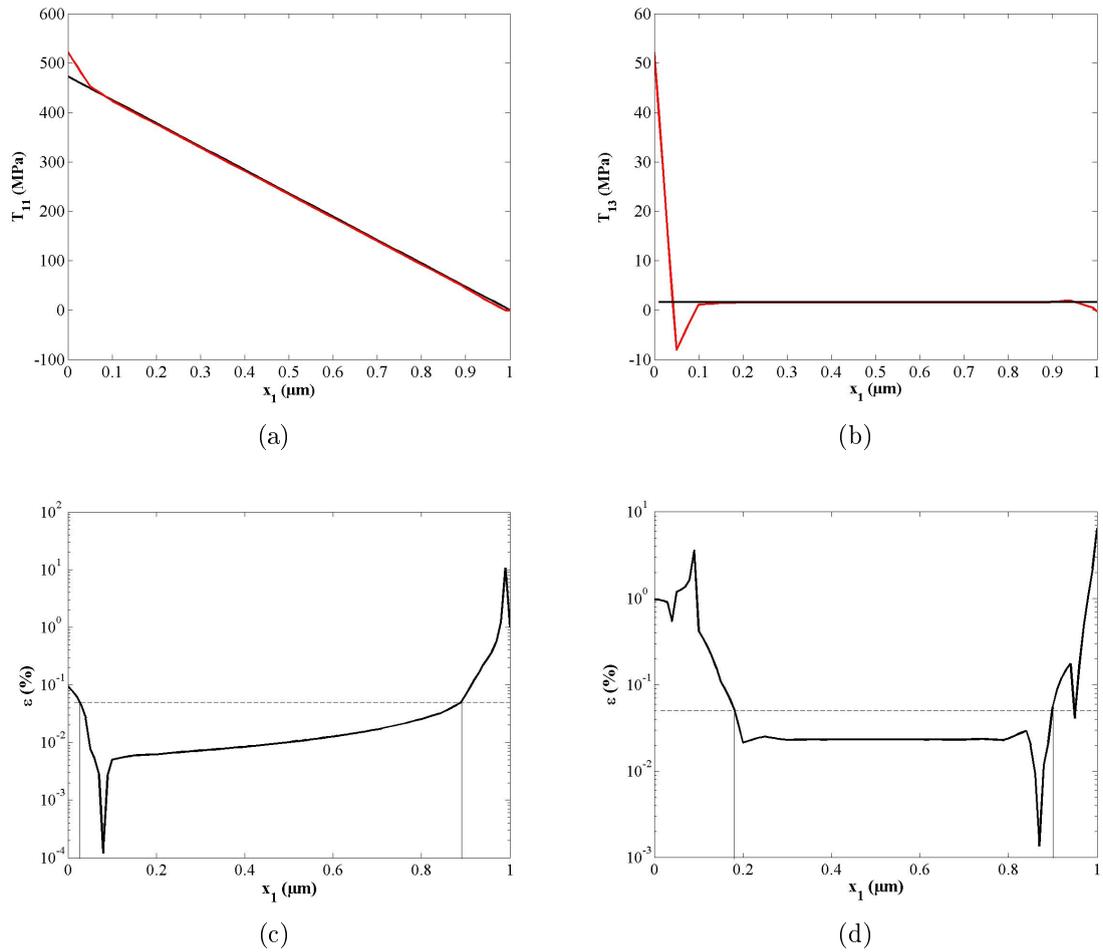


FIGURE 2.9 – Répartition de a) T_{11} et b) T_{13} le long de \mathcal{L}_1 obtenue par le modèle SA (courbe noire) et PZA (courbe rouge) et erreur relative sur c) T_{11} et d) T_{13}

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES

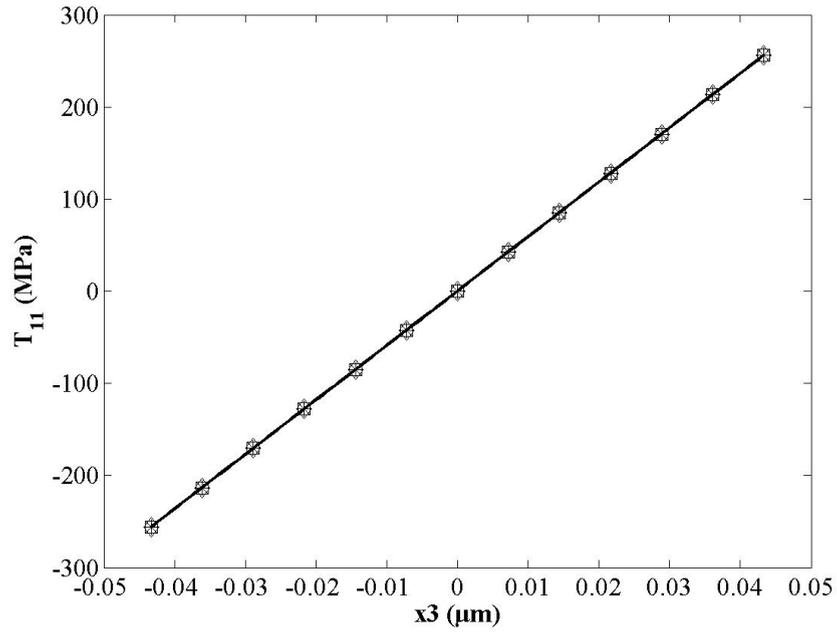
définissant PZA comme référence, on calcule l'erreur quadratique moyenne sur les contraintes pour les différents degrés d'approximations. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.2.

ε (%)	PZI	PAA	PAI	SA
T_{11}	0.0003	0.007	0.007	0.003
T_{12}	4.2	0.7	3.6	non défini
T_{13}	1	4	5.8	10.2

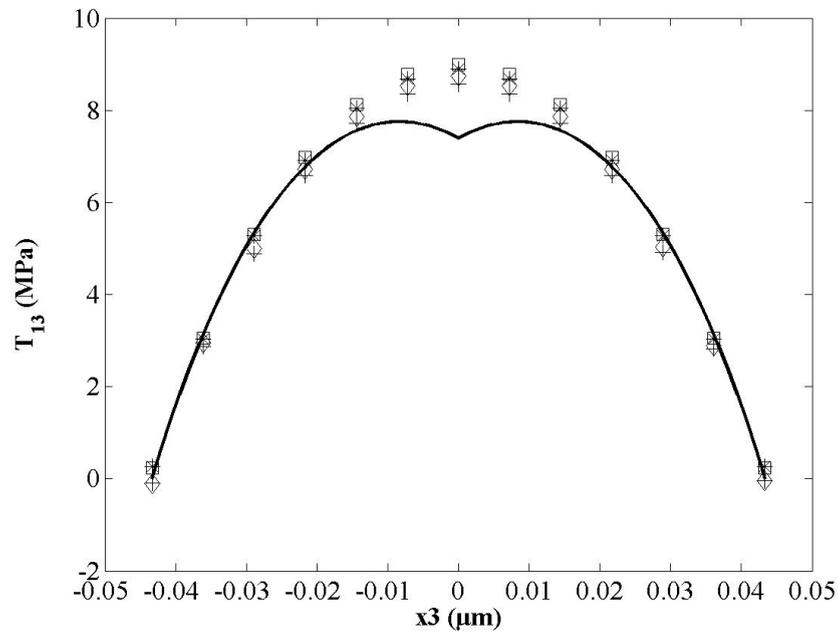
TABLE 2.2 – Erreurs quadratiques moyennes engendrées par les différents degrés d'approximation.

L'erreur sur T_{11} est inférieure à 1%, donc les hypothèses simplificatrices faites sur le matériau et sur \mathbf{T} n'ont pratiquement aucun impact sur T_{11} . Le fait de négliger notamment l'effet piézoélectrique indirect n'a pas de répercussion sur T_{11} . Ceci s'explique par le fait que dans la configuration étudiée, la polarisation \vec{P} est essentiellement orientée suivant \vec{x}_3 . Comme le coefficient piézoélectrique e_{13} est nul, on n'a pas de couplage entre T_{11} et E_3 . Le fait de considérer le matériau comme isotrope a aussi peu d'impact sur T_{11} , car le ZnO a une anisotropie peu prononcée dans le plan transverse ($c_{11} \approx c_{33}$ et $c_{12} \approx c_{13}$). Concernant les contraintes tangentielles, le fait de considérer le matériau isotrope et de négliger l'effet piézoélectrique indirect induit une erreur de 3.6% sur T_{12} et de 5.8% sur T_{13} . Dans le modèle semi-analytique, l'erreur faite sur T_{13} atteint 10.2%. De plus T_{12} est nulle, or les simulations éléments finis montrent que $\frac{T_{12max}}{T_{13max}} \approx 0.5$. Des résultats de simulations présentés en annexe B montrent que l'amplitude maximale du potentiel électrostatique ϕ sera sous-estimé par le modèle semi-analytique (les différents degrés d'approximations engendrent une erreur relative de l'ordre de 30% sur ϕ). Cependant, le but de ce modèle est d'étudier le couplage entre les propriétés piézoélectriques et semiconductrices des NFs de ZnO. Grâce à l'approximation de Bredt, on obtient une solution analytique de \mathbf{T} . Cela nous permet d'établir l'équation de Poisson régissant ϕ et de séparer les charges créées par effet piézoélectrique des charges libres dans le terme source de l'équation. Cela facilite la compréhension des mécanismes de la conversion électromécanique et permet d'exploiter au mieux les résultats du modèle, comme décrit dans la suite du chapitre.

2.2. DÉTERMINATION DU TENSEUR DES CONTRAINTES



(a)



(b)

FIGURE 2.10 – Répartitions de a) T_{11} et b) T_{13} le long de \mathcal{L}_2 obtenues pour SA (courbe noire), PAI (+), PAA (\diamond), PZI (*) et PZA (\square).

2.3 Etablissement du potentiel électrostatique

L'aspect mécanique du problème étant résolu, on aborde à présent la partie électrique. La présence d'une charge électrique libre due aux propriétés semiconductrices du ZnO et d'une charge piézoélectrique provenant de la déformation du NF entraîne l'établissement du potentiel électrostatique ϕ . Partant des équations (2.4) et (2.5), on reformule l'équation de Gauss comme suit :

$$\epsilon \nabla \cdot (\mathbf{E}) = \rho_L - \nabla \cdot (e\mathbf{S}) \quad (2.27)$$

Le second terme du membre de droite de (2.27) est homogène à une densité de charge et dérive du tenseur des déformations \mathbf{S} . C'est la densité de charge ρ_P induite par les propriétés piézoélectriques du ZnO. En utilisant l'équation de Maxwell-Faraday ($\mathbf{E} = -\nabla(\phi)$), on obtient finalement l'équation de Poisson régissant ϕ :

$$\epsilon \nabla^2(\phi) = \rho_P - \rho_L \quad (2.28)$$

Avant de résoudre (2.28), on explicite chaque élément du terme source, à savoir ρ_P et ρ_L .

2.3.1 Densité de charge piézoélectrique

La densité de charge piézoélectrique dérive directement du tenseur des déformations \mathbf{S} . Les équations (2.5) et (2.26) permettent de déterminer analytiquement ρ_P :

$$\begin{aligned} \rho_P &= -\nabla \cdot (e\mathbf{S}) = -\nabla \cdot (ec^{-1}\mathbf{T}) \\ &= -\frac{F}{YI_2} \left[e_{15}(1 + \nu) \frac{\frac{2}{9}x_3^3 - \frac{4\sqrt{3}}{3}a \frac{|x_3^3|}{x_3} + 4a^2x_3 - \frac{\sqrt{3}}{3}a^3 \frac{|x_3|}{x_3}}{4(a - \frac{\sqrt{3}}{3}|x_3|)^2} - (e_{33} - 2\nu e_{31})x_3 \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

ρ_P est représentée en figure 2.11 pour un NF de dimensions $L = 1 \mu\text{m}$ et $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force $F = 0.04 \mu\text{N}$.

L'hypothèse de Saint-Venant faite sur la forme de \mathbf{T} entraîne que ρ_P est indépendante de x_1 . Dans une section du NF, ρ_P varie uniquement avec x_3 . Ceci est une conséquence de l'approximation de Bredt utilisée pour le calcul de \mathbf{T} . Une autre

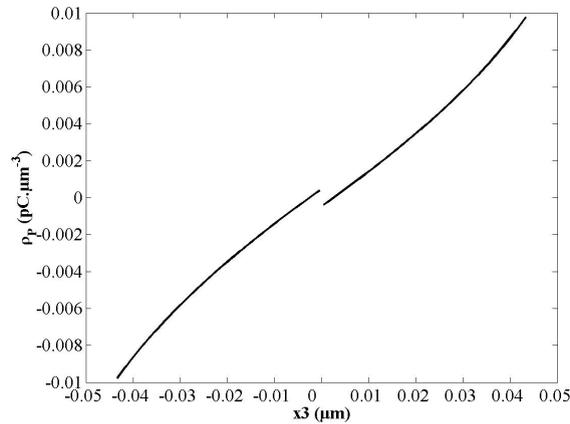


FIGURE 2.11 – Densité de charge piézoélectrique ρ_P dans une section d'un NF.

conséquence de l'approximation de Bredt sur ρ_P est l'apparition d'une discontinuité en $x_3 = 0$ qui vient de l'existence d'un point d'inflexion dans la répartition de T_{13} (voir figure 2.10).

2.3.2 Densité de charge libre

Il existe *a priori* une densité de charge libre ρ_L puisque le ZnO est un matériau semiconducteur du groupe II-VI. De plus, les défauts de la maille cristalline du ZnO agissent comme des impuretés et dopent le matériau. Au chapitre précédent, on a vu que les principaux donneurs « natifs » du ZnO sont les atomes de Zinc interstitiels Zn_i donnant des niveaux légers ainsi que les absences d'atomes d'Oxygène V_O qui donnent des niveaux profonds. Les absences de Zinc V_{Zn} introduisent des niveaux accepteurs profonds [110]. Généralement, les niveaux profonds s'ionisent difficilement et la grande majorité des porteurs de charge libres provient des niveaux légers. Les niveaux profonds ont cependant principalement deux effets :

- les niveaux profonds accepteurs jouent un rôle de compensation (une partie des électrons des niveaux donneurs légers se recombinent sur les niveaux accepteurs) ce qui diminue le taux de dopage apparent.
- les niveaux profonds se trouvant dans la région centrale de la bande interdite (BI) agissent comme des centres de recombinaison de porteurs de charge dans les dispositifs à jonctions tels que les diodes et transistors [111].

Afin de simplifier le modèle, on considère un seul niveau donneur dû aux impuretés de type Zn_i . On ne prend donc pas en compte d'éventuels effets de compensation. La figure 2.12 représente le diagramme de bandes du ZnO à l'équilibre thermody-

2.3. ETABLISSEMENT DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

namique et isolé de toute perturbation extérieure autre que l'agitation thermique. Il possède un niveau donneur dont le niveau d'énergie E_{d0} est proche du niveau du bas de la bande de conduction E_{C0} . C'est un niveau léger dont l'énergie d'activation est $E_{d0} = 30$ meV [16]. Ainsi, à température ambiante, pratiquement tout le niveau est ionisé et des porteurs de charge libres apparaissent dans la bande de conduction (BC). Sur le niveau donneur, il apparaît des impuretés ionisées qui sont des porteurs de charge fixes.

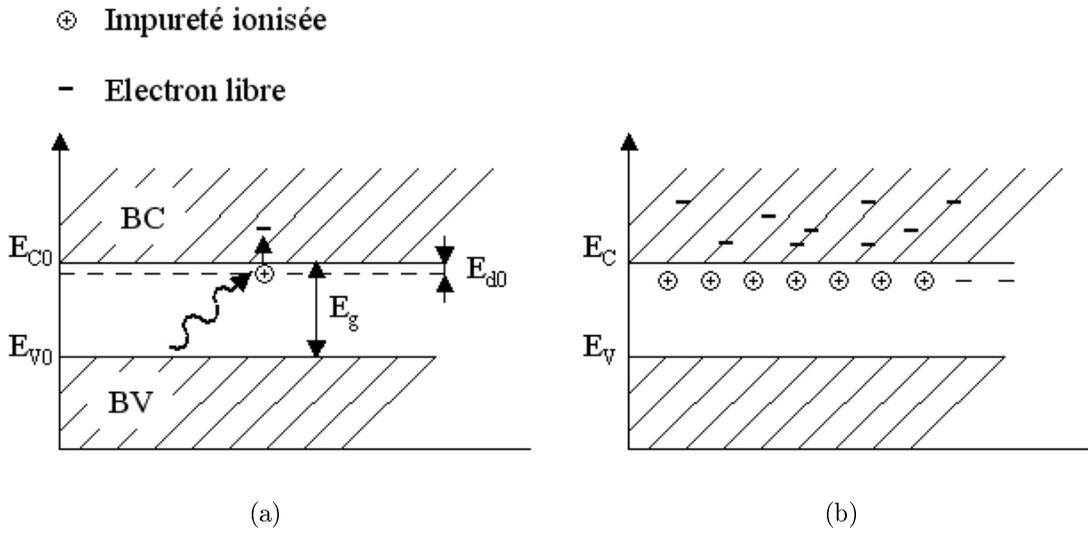


FIGURE 2.12 – Diagramme de bandes du ZnO à un niveau donneur a) faiblement ionisé et b) fortement ionisé.

En notant n et N_{d^+} les concentrations en électrons libres dans la BC et en impuretés ionisées dans la BI respectivement, la densité de charge libre dans le NF s'écrit :

$$\rho_L = q(n - N_{d^+}) \quad (2.30)$$

où q est la charge électrique élémentaire. A l'équilibre thermodynamique, la répartition des porteurs de charge par niveau d'énergie est déterminée par la relation statistique de Fermi-Dirac :

$$n = \int_E N_c(E) f_n(E) dE = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k\Theta}\right) \quad (2.31)$$

$$N_d^+ = N_d(1 - f_n(E_d)) = \frac{N_d}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_d}{k\Theta}\right)} \quad (2.32)$$

2.3. ETABLISSEMENT DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

avec E_C le bas de la BC (en présence de possibles perturbations extérieures), k la constante de Boltzmann, Θ la température et N_d la concentration en impuretés. Dans (2.31), $N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e k \Theta}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ représente la densité effective d'états de la BC où h est la constante de Planck et m_e la masse effective de l'électron. N_c indique le nombre de places disponibles pour les électrons libres dans la BC. $f_n(E) = \frac{1}{1+\exp(\frac{E-E_F}{k\Theta})}$ est la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E où E_F est le niveau de Fermi. C'est un niveau énergétique de référence qui marque la frontière entre les niveaux d'énergie occupés et les niveaux d'énergie vides [25, 111]. Il est déterminé en calculant l'intégrale de Fermi. Il n'existe pas de solution analytique à l'intégrale de Fermi ; cependant, de nombreuses approximations numériques permettent de trouver une solution approchée. En utilisant une approximation de Joyce-Dixon [112], on détermine E_F :

$$\eta_F = \ln(r) + \frac{1}{\sqrt{8}}r - 4.951 \times 10^{-3}r^2 + 1.484 \times 10^{-4}r^3 - 4.426 \times 10^{-6}r^4 + o(r^5) \quad (2.33)$$

avec $\eta_F = \frac{E_F - E_C}{k\Theta}$ encore appelé critère de dégénérescence et $r = \frac{n}{N_c}$ la concentration en électrons libres réduite. Cette approximation est valable pour $\eta_F \leq 7$. Dans nos simulations, on trouve $\eta_{Fmax} = -0.94$ (en aucun cas $E_F > E_C$).

Ayant déterminé E_F , il reste à évaluer le niveau du bas de la BC noté E_C . A l'équilibre thermodynamique et en dehors de toutes perturbations extérieures, E_C est constant et choisi comme niveau de référence (on prend $E_{C0} = 0$ eV). Lorsque le NF est fléchi, le potentiel électrostatique ϕ créé par effet piézoélectrique a un effet sur les niveaux d'énergie de la BC. Suivant le signe de ϕ , le niveau du bas de la BC se déplace vers le bas ou vers le haut par un apport d'énergie $E_\phi = -q\phi$. De plus, \mathbf{T} interagit avec E_C par couplage électron-phonon : les actions mécaniques entraînent un déplacement des niveaux de la BC. Ceci est modélisé par l'introduction du potentiel de déformation $E_{\mathbf{T}} = a_c \frac{\Delta V}{V_0}$ [28] où $\frac{\Delta V}{V_0}$ est la contraction volumique du NF et $a_c = \frac{\partial E}{\partial \ln(V)}$ est la constante de potentiel de déformation. Concernant la contraction volumique, on a pour un matériau isotrope : $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1-2\nu}{Y} Tr(\mathbf{T})$. Finalement, le niveau du bas de la BC et le niveau donneur s'écrivent, lorsque le NF est fléchi :

$$E_C = E_{C0} + E_\phi + E_{\mathbf{T}} = -q\phi + \frac{1-2\nu}{Y} \frac{F(L-x_1)}{I_2} x_3 \quad (2.34)$$

$$E_d = E_C - E_{d0} \quad (2.35)$$

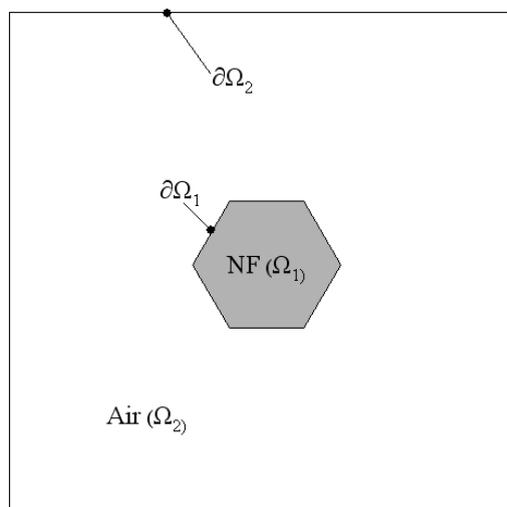


FIGURE 2.13 – Géométrie du domaine de résolution du problème éléments finis.

Ces deux équations sont fondamentales puisqu'elles expriment les couplages entre les propriétés mécaniques, piézoélectriques et semiconductrices.

On a ainsi complètement défini le terme source de l'équation du potentiel (2.28). N_d^+ et n dépendant de ϕ , (2.28) est une équation elliptique non-linéaire de la forme $\nabla^2 \phi = g(\phi)$.

2.3.3 Résolution de l'équation du potentiel

ϕ est calculé dans une section du NF grâce à la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel Comsol[®]. La géométrie du problème est définie sur la figure 2.13.

Afin d'assurer la convergence de la solution, le NF est placé dans un milieu diélectrique (air). Le problème est entièrement défini après avoir écrit les équations à résoudre dans chaque milieu ainsi que les conditions aux limites à appliquer sur les frontières des domaines. On appelle Ω_1 le NF et Ω_2 le milieu diélectrique ; leurs frontières sont dénomées respectivement $\partial\Omega_1$ et $\partial\Omega_2$. Dans le domaine Ω_2 , la densité de charge est supposée nulle. ϕ décroît jusqu'à s'annuler lorsqu'on se place suffisamment loin du NF. Ainsi, on impose des conditions aux limites de Dirichlet sur $\partial\Omega_2$. A l'interface entre Ω_1 et Ω_2 , il y a continuité du champ électrique \mathbf{E} et de ϕ . Ceci est modélisé en imposant des conditions aux limites de Neumann sur $\partial\Omega_1$. Nous n'avons pas pris en compte l'existence de charges sur les surfaces latérales du NF qui peuvent provenir de défauts structuraux ; concernant les surfaces polaires, la section à l'encastrement est reliée électriquement à la masse et on place une électrode flottante

2.3. ETABLISSEMENT DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

en $x_1 = L$). Les équations du problème sont résumées dans le tableau suivant :

Domaine	Equation
Ω_1	$\nabla^2 \phi = g(\phi)$
Ω_2	$\nabla^2 \phi = 0$
$\partial\Omega_1$	$\vec{n} \cdot \nabla(\phi) = 0$
$\partial\Omega_2$	$\phi = 0$

TABLE 2.3 – Equations du problème éléments finis

Les principaux résultats du modèle sont présentés et discutés dans le paragraphe suivant.

2.4 Etude des paramètres influençant la répartition du potentiel électrostatique

Les calculs ont été effectués pour un NF de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force ponctuelle d'amplitude $F = 0.04 \mu\text{N}$. Les dimensions sont choisies afin de coïncider avec celles des NF obtenus par les procédés de fabrication « bottom-up ». La valeur de la force appliquée est déterminée de façon à satisfaire le critère de non-linéarité présenté au § 2.2.3. Les amplitudes de forces utilisées au cours de ce chapitre sont par ailleurs du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature concernant les forces appliquées à l'aide de pointes AFM sur des NFs de ZnO [84]. Les constantes élastiques et piézoélectriques du ZnO sont tirées de [34]. Le potentiel de déformation $a_c = -6.05 \text{ eV}$ relie la variation des niveaux d'énergie du NF aux contraintes mécaniques. Sa valeur est tirée de mesures de photoluminescence de NF de ZnO placés en atmosphère pressurisée [113]. La masse effective de l'électron dans un cristal de ZnO est $m_e = 0.21m_0$ [114]. Pour rappel, la masse de l'électron dans le vide est $m_0 = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$. Les paramètres influençant la répartition du potentiel sont répartis en trois catégories : les propriétés du matériau, les dimensions du NF et les paramètres extérieurs.

2.4.1 Propriétés du matériau

On étudie l'effet de la charge électrique libre sur le potentiel électrostatique. Les porteurs de charge libres proviennent de la présence d'impuretés. Pour les simulations, la température est fixée à $\Theta = 300 \text{ K}$. La figure 2.14-a représente le cas d'un NF de ZnO quasi-pur ($N_d = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). ϕ est réparti de manière symétrique par rapport à \vec{x}_3 et antisymétrique par rapport à \vec{x}_2 . La partie du NF en extension présente un potentiel positif qui atteint un maximum $\phi^+ = 0.055 \text{ V}$. Dans la partie du NF en compression, le potentiel est de signe opposé et atteint $\phi^- = -0.055 \text{ V}$. D'une manière générale, lorsque le taux de dopage est faible, on a $\rho_L \ll \rho_P$. On peut donc négliger la contribution de la charge libre à l'établissement de ϕ . Sur la figure 2.14-b, le NF est modérément dopé ($N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). ϕ diminue et chute à une valeur de $\phi^+ = 0.030 \text{ V}$ dans la partie du NF en extension. La partie négative du potentiel est préservée et atteint $\phi^- = -0.049 \text{ V}$.

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

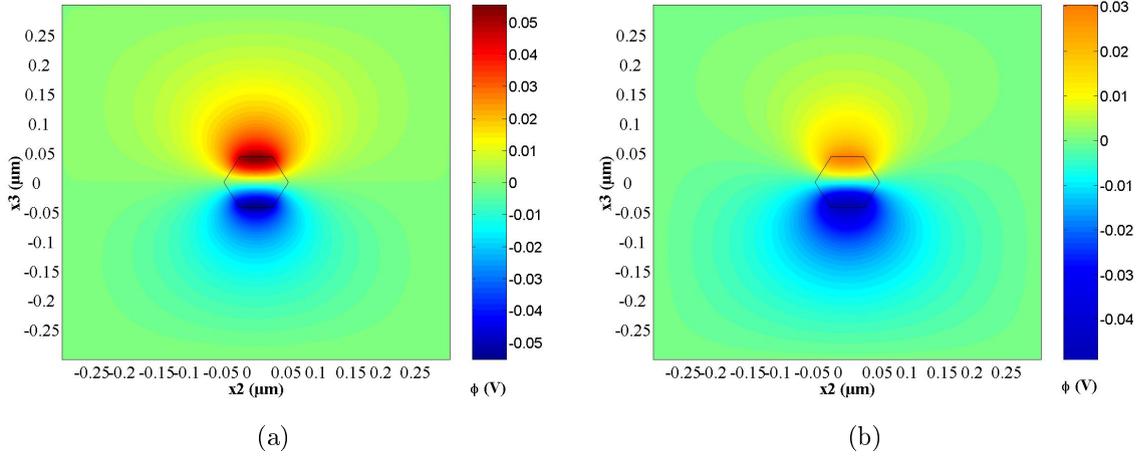


FIGURE 2.14 – Potentiel électrostatique ϕ calculé dans la section à mi-hauteur d'un NF a) légèrement dopé ($N_d = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) et b) modérément dopé ($N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

La diminution de ϕ est due au phénomène de masquage de la charge piézoélectrique par les charges libres. Lorsque le NF est fléchi, une charge de densité ρ_P est créée par effet piézoélectrique. Cette charge est positive dans la partie du NF en extension et entraîne l'apparition d'un potentiel positif. D'après (2.34), ceci entraîne un abaissement de la bande de conduction du ZnO et une diminution des niveaux d'énergie. A contrario, un potentiel négatif s'établit dans la partie du NF en compression et remonte les niveaux de la BC. Les électrons libres situés dans la BC occupant en priorité les niveaux d'énergie les plus bas [115], ils vont s'accumuler dans la partie du NF en extension où le potentiel est positif et masquer ρ_P . Dans la partie du NF en compression (où ϕ est négatif), une zone de déplétion en électrons libres se forme et on a $n \ll \rho_P/q$ et $n \ll N_d^+$. Ce phénomène est représenté sur la figure 2.15.

La densité de charge totale est, d'après (2.28) et (2.30), $\rho_T = \rho_P + qn - qN_d^+$. Dans la zone de déplétion, la contribution de qn est négligeable par rapport aux deux autres termes. Pratiquement toutes les impuretés ont été ionisées du fait de leur faible niveau d'activation E_d . De plus les charges créées par N_d^+ sont localisées sur E_d et par conséquent ne sont pas libres de se déplacer. De ce fait, N_d^+ est quasiment homogène dans le NF avec $N_d^+ \approx N_d$. D'après (2.29), la densité de charge nette créée par N_d^+ est $qN_d^+ \approx qN_d = 0.0016 \text{ pC} \cdot \mu\text{m}^{-3}$. La densité de charge piézoélectrique maximale est, $\rho_{Pmax} = 0.01 \text{ pC} \cdot \mu\text{m}^{-3} > qN_d$. ρ_P est en partie masquée par la charge créée par N_d^+ .

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

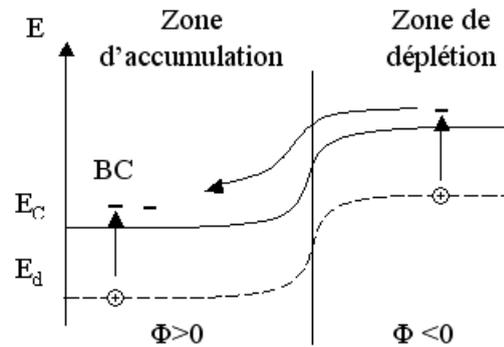


FIGURE 2.15 – Effet de ϕ sur les niveaux d'énergie de la BC et sur la répartition des porteurs de charge libres.

Les valeurs usuelles de concentration en impuretés varient de $N_d = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour les cristaux de ZnO les plus purs et les films épais [16, 17] jusqu'à $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les cristaux, les films fins [15] et les NFs [18, 19] les plus dopés naturellement. La figure 2.16 représente la répartition de n , ρ_L , $\rho_T = \rho_P + \rho_L$ et ϕ en fonction du taux de dopage. Les grandeurs sont représentées le long de la ligne \mathcal{L}_2 définie précédemment (§ 2.2.3).

Sur la figure 2.16-a, on voit apparaître la zone de déplétion en électrons du côté des $x_3 < 0$ (partie du NF en extension) ainsi que la zone d'accumulation du côté des $x_3 > 0$ (partie du NF en compression). La frontière entre ces deux zones est bien marquée pour des taux de dopage légers à modérés (de $N_d = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Pour des valeurs plus élevées ($N_d \geq 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), la différence de concentration entre les deux zones s'estompe. Ceci a une conséquence directe sur la répartition de ρ_L (figure 2.16-b). Pour des taux de dopage légers à modérés, la densité de charge libre apparaissant dans la partie du NF en compression est essentiellement due aux impuretés ionisées ($N_{d+} > n$). Comme pratiquement tout E_d est activé et que les charges créées par les impuretés ionisées sont fixes, ρ_L est homogène. Si ρ_P est suffisamment élevée, cela assure la présence d'une densité de charge ρ_T (figure 2.16-c) et l'établissement de ϕ (figure 2.16-d). Dans la partie du NF en extension, $n > N_{d+}$ et $\rho_L < 0$ et de signe opposé à ρ_P . L'effet de masquage visible sur ρ_T et ϕ est de plus en plus prononcé à mesure que N_d augmente. Pour de forts taux de dopage, n reste élevée dans la zone de déplétion. La répartition de ρ_L est quasiment égale en amplitude (mais opposée en signe) à ρ_P . Au final, l'effet de masquage est présent dans les deux parties du NF. Ces résultats sont résumés en

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

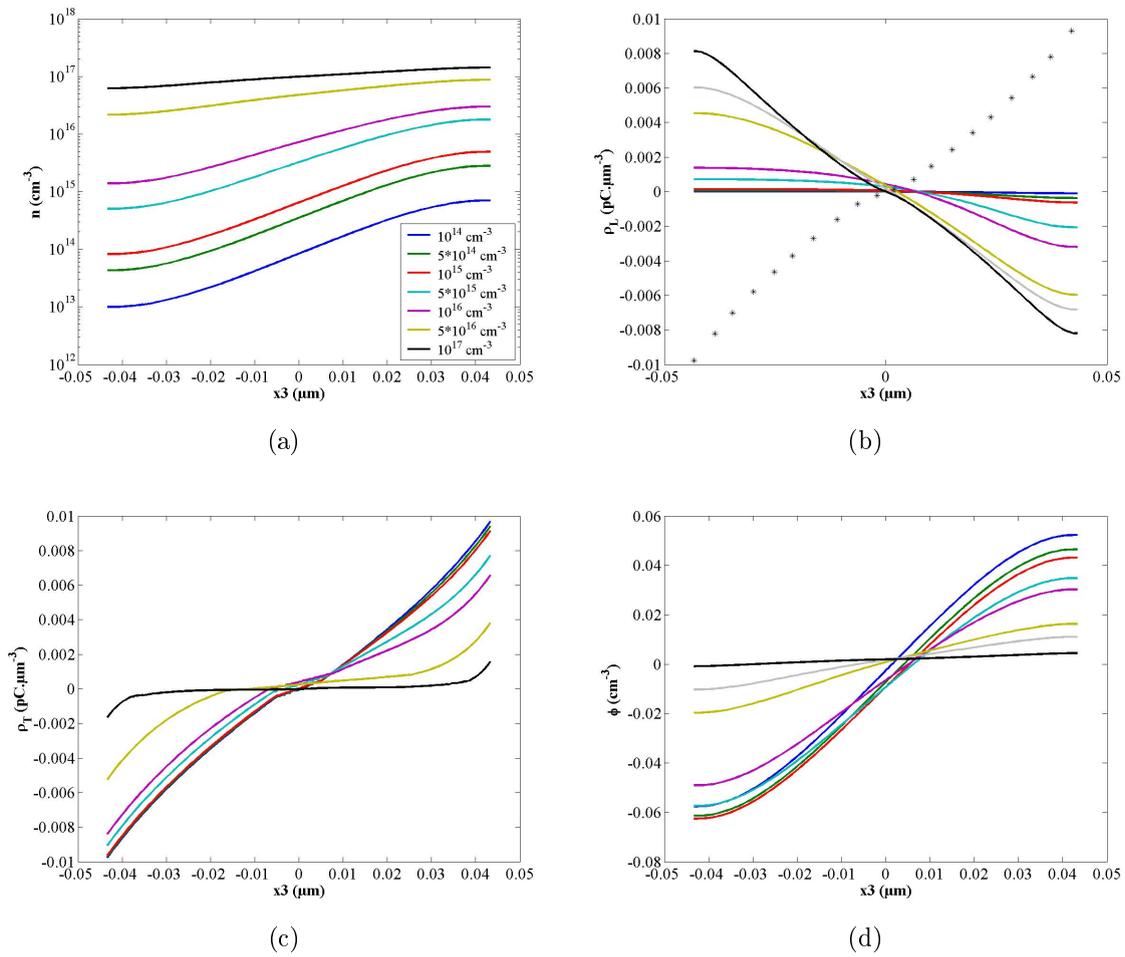


FIGURE 2.16 – Effet du taux de dopage N_d sur la répartition de a) n , b) ρ_L (pour rappel, ρ_P est figurée en pointillés), c) ρ_T et d) ϕ le long de \mathcal{L}_2 en fonction du taux de dopage N_d .

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

figure 2.17 où est représenté l'effet du taux de dopage sur ϕ_{max}^- et ϕ_{max}^+ .

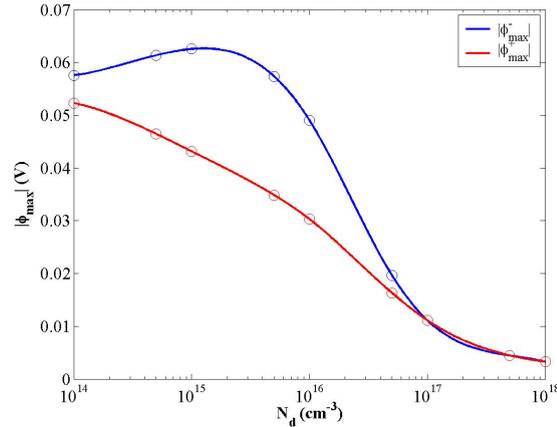


FIGURE 2.17 – Effet de N_d sur les valeurs extrêmes de ϕ .

Pour des NF hautement dopés ($N_d \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), on a toujours une zone d'accumulation en électrons du côté du NF où ϕ est positif qui entraîne un effet de masquage. Du côté où ϕ est négatif, le taux de dopage est si élevé que la densité de charge générée par les impuretés ionisées qN_d^+ est du même ordre que ρ_P . Dans ce cas le potentiel sera quasiment nul dans tout le NF. Lorsque le taux de dopage est faible ($N_d \leq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), le phénomène de masquage s'estompe et on se rapproche du cas théorique d'un NF de ZnO quasi-pur. Un résultat intéressant est l'existence d'un dopage optimal à $N_{d_{opt}} = 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ où la partie négative de ϕ est maximisée.

2.4.2 Dimensions des nanofils

Suivant le processus et les paramètres de croissance, les dimensions des NF varient. Ici, on étudie l'effet du facteur de forme f_f du NF sur le potentiel électrostatique. Fixons dans un premier temps la valeur du rayon du NF ($a = 50 \text{ nm}$) et faisons varier sa longueur. Tous les autres paramètres sont par ailleurs fixés ($F = 0.02 \mu\text{N}$ de façon à respecter l'hypothèse des petites déformations, $\Theta = 300 \text{ K}$ et $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Les résultats de simulations ont révélé que L n'a quasiment aucune influence sur la répartition et l'amplitude maximale de ϕ , comme montré sur la figure 2.19-b à la fin de cette partie. Cela s'explique par le fait que d'après (2.29), ρ_P ne dépend ni de L ni de x_1 . Cependant, le niveau du bas de la bande de conduction E_C varie légèrement avec L , ainsi n , ρ_L , ρ_T et ϕ varient (dans de modestes proportions) selon L .

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

A contrario, la valeur de a est un paramètre crucial pour la conversion électromécanique (voir figure 2.18). Lorsque a décroît et pour une force F fixée, la contrainte tangentielle T_{13} est plus élevée, ce qui induit une augmentation de ρ_P , ρ_T et donc de ϕ comme le montre la figure 2.18-c, 2.18-d et 2.18-e. De plus, il est intéressant d'étudier l'effet de a sur la répartition de n (figure 2.18-a). Pour les plus petites valeurs de rayon, l'amplitude de ϕ augmente, ce qui accentue la différence de concentration en électrons libres entre la zone de déplétion et la zone d'accumulation.

Finalement, plus que le facteur de forme f_f , c'est avant tout le rayon du NF qui a un impact sur la conversion électromécanique. Pour une même force appliquée, la contrainte tangentielle induite dans les NF de faibles rayons est plus élevée, entraînant une augmentation de ρ_T et ϕ . En figure 2.19 on représente les valeurs extrêmes de ϕ dans la partie du NF en extension (courbes rouges) et dans la partie en compression (courbes bleues) en fonction de a à L fixée et en fonction de L à a fixée.

2.4.3 Paramètres extérieurs

Dans cette partie, l'impact des paramètres extérieurs Θ et F est étudié. On observe l'effet de la température du milieu sur n , ρ_L , ρ_T et ϕ en figure 2.20 pour des températures variant de 150 à 500 K. A la différence des matériaux ferroélectriques, les matériaux piézoélectriques n'ont pas de température de Curie. Cependant, certains matériaux comme le Quartz ont une température limite de fonctionnement au-delà de laquelle ils perdent leur propriétés piézoélectriques. L'étude du comportement en température de monocristaux massifs de ZnO a montré que l'effet piézoélectrique est bien présent jusqu'à 800 K [116]. Concernant les résultats des simulations, seule n est affectée de manière significative par Θ dans la zone de déplétion (figure 2.20-a). En effet, lorsque Θ augmente, les électrons libres acquièrent de l'énergie par agitation thermique, ce qui a tendance à diminuer la différence de concentration entre les zones d'accumulation et de déplétion. En ce sens, n diminue légèrement dans la zone d'accumulation pour des températures élevées, une partie plus importante des électrons libres ayant acquis l'énergie nécessaire pour occuper les niveaux de la zone de déplétion. Comme N_d est homogène dans le NF, la tendance observée sur n se répercute sur ρ_L qui diminue légèrement tandis que Θ augmente (figure 2.20-b). Ainsi, ρ_T et ϕ seront plus élevées pour les températures les plus fortes.

Du fait de la présence d'une charge électrique libre, les valeurs extrêmes de

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

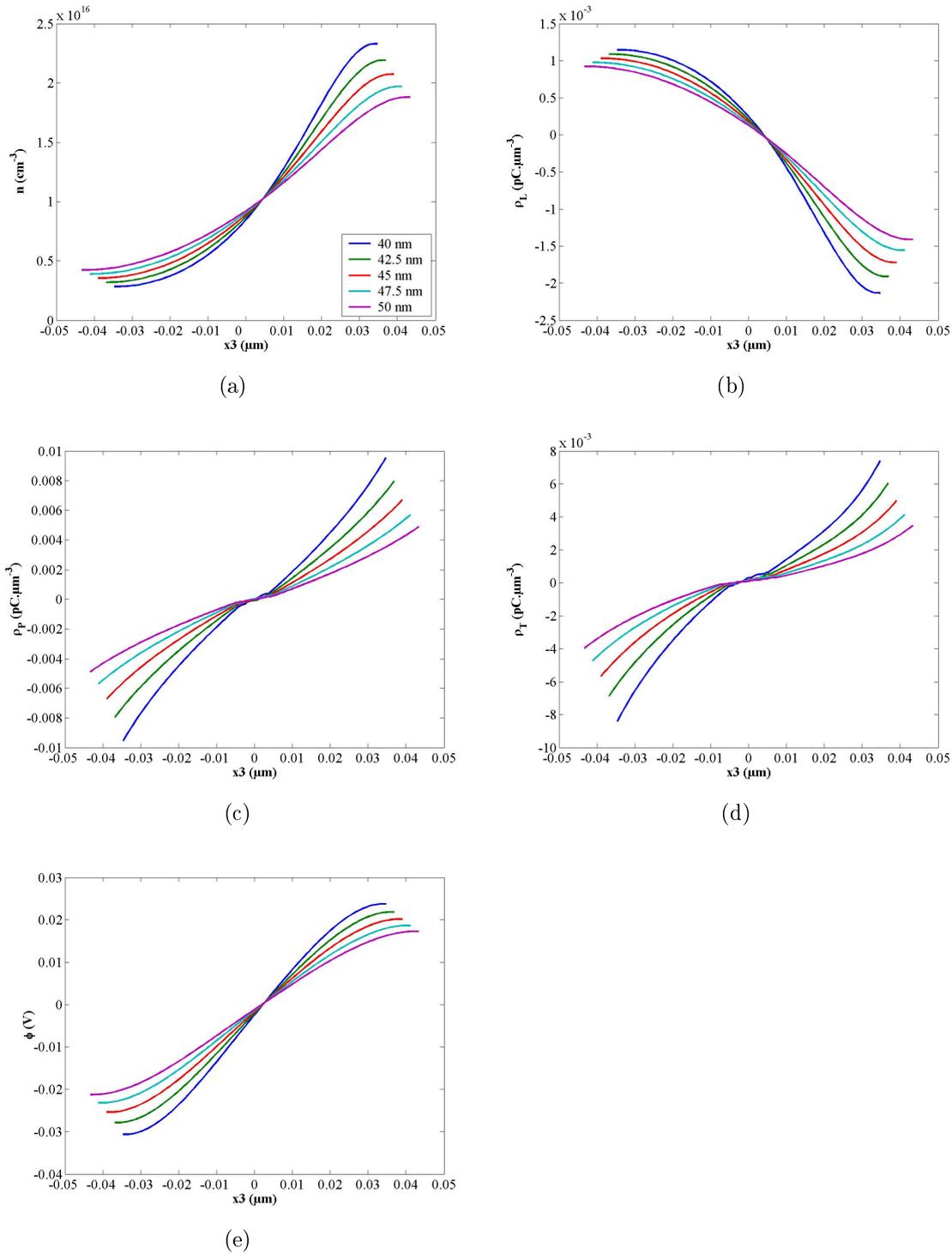


FIGURE 2.18 – Effet du rayon a sur la répartition de a) n , b) ρ_L , c) ρ_P , d) ρ_T et e) ϕ le long de \mathcal{L}_2 .

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

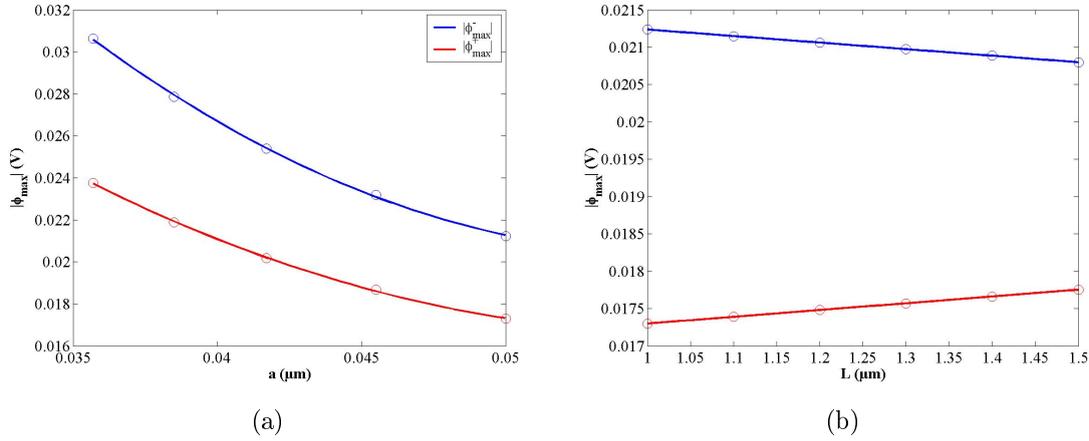


FIGURE 2.19 – Valeurs extrêmes de ϕ en fonction de a) a ($L = 1 \mu\text{m}$) et b) L ($a = 50 \text{ nm}$).

ϕ varie en fonction de Θ comme illustré en figure 2.21. Pour une même force appliquée de $0.02 \mu\text{N}$, si $|\phi_{max}^-|$ est relativement indépendant de Θ , $|\phi_{max}^+|$ varie de plus de 46% sur une plage de température allant de 150 à 500 K. Ce comportement doit être particulièrement pris en compte si on vise des applications de type capteur de force.

L'influence de la force est étudiée sur la figure 2.22. D'après (2.29), la densité de charge piézoélectrique ρ_P est proportionnelle à F , ce qui est mis en évidence sur la figure 2.22-c. De même, la densité de charge totale ρ_T ainsi que le potentiel ϕ augmentent avec la force (figure 2.22-d et e). Par couplage piézo-semiconducteur, l'augmentation de ϕ entraîne une remontée des niveaux d'énergie de la zone de déplétion ce qui diminue la concentration en électrons libres ; a contrario, les niveaux de la zone d'accumulation s'abaissent ce qui augmente n en $x_3 > 0$ (figure 2.22-a). Enfin, la figure 2.23 représente les valeurs extrêmes de ϕ en fonction de F . La transduction électromécanique est non-linéaire du fait de la présence de porteurs de charge libres.

2.4.4 Conclusion

Par rapport aux matériaux piézoélectriques classiques, les NF de ZnO ont un comportement non-linéaire provenant du couplage piézo-semiconducteur. Lorsqu'un NF est sollicité mécaniquement, l'établissement et la répartition du potentiel électrostatique ϕ sont affectés par le phénomène de masquage dû à la présence d'électrons libres dans la BC. Dans le cas du NF en flexion simple, les électrons

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

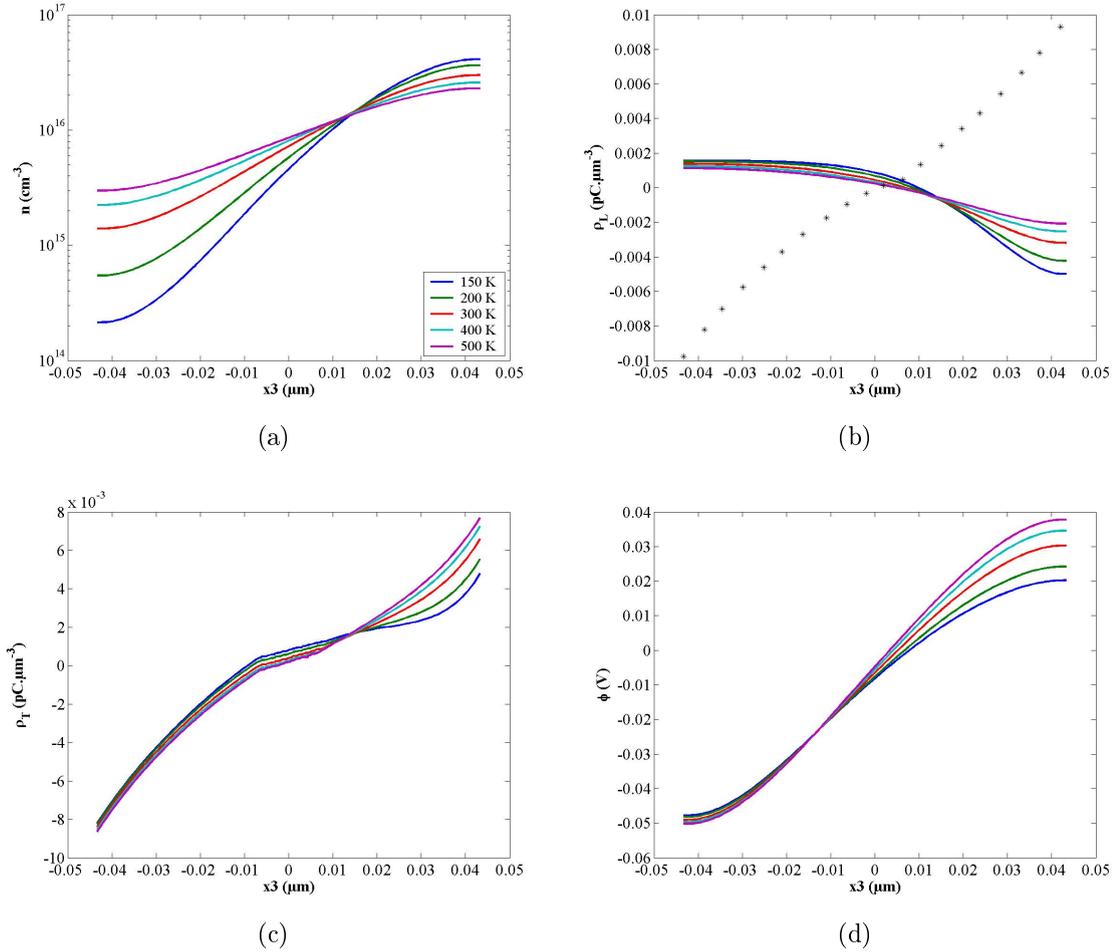


FIGURE 2.20 – Effet de la température du milieu Θ sur la répartition de a) n , b) ρ_L (pour rappel, ρ_P est figurée en pointillés), c) ρ_T et d) ϕ le long de \mathcal{L}_2 en fonction du taux de dopage N_d .

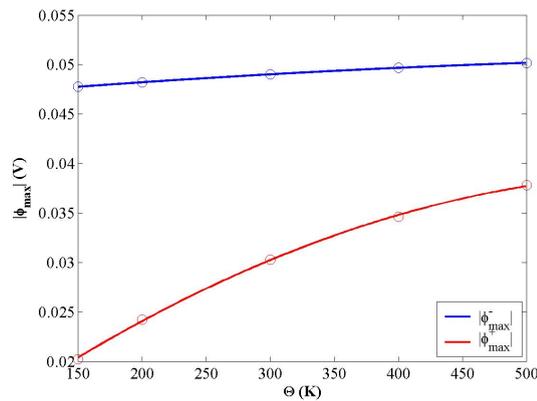


FIGURE 2.21 – Evolution des valeurs extrêmes de ϕ en fonction de Θ .

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

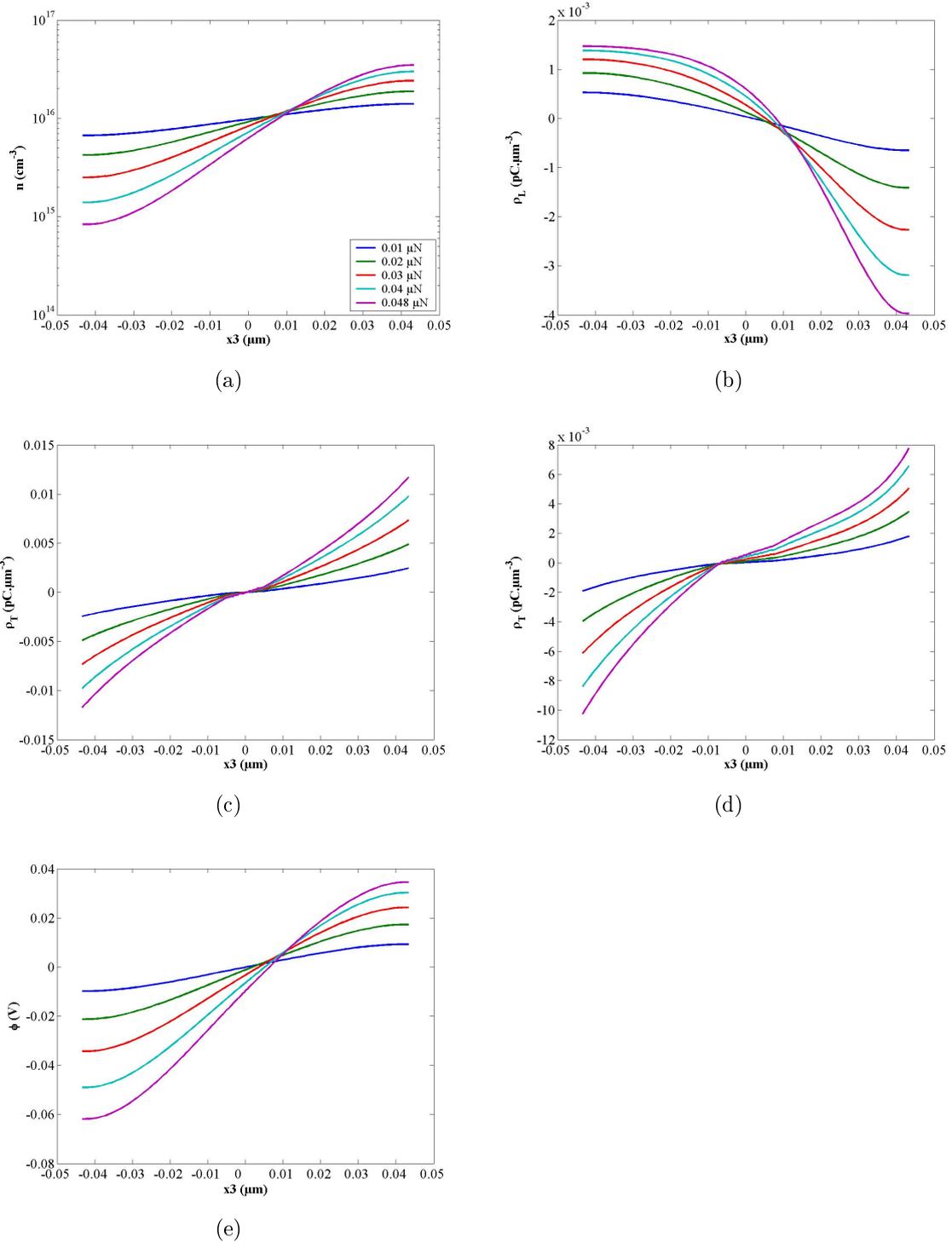


FIGURE 2.22 – Effet de F sur la répartition de a) n , b) ρ_L , c) ρ_P , d) ρ_T et e) ϕ le long de \mathcal{L}_2 .

2.4. ETUDE DES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉPARTITION DU POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE

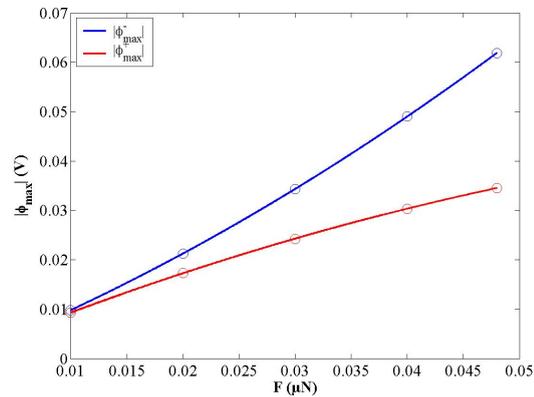


FIGURE 2.23 – Mise en évidence de la non-linéarité avec F de la transduction électromécanique.

libres s'accumulent dans la partie en extension du NF et masquent ϕ . La partie du NF en compression constitue une zone de déplétion où la concentration en électrons est plus faible. ϕ est préservé tant que la charge piézoélectrique (induite par la force appliquée au NF) est supérieure à la charge électrique créée par la présence d'impuretés ionisées. L'étude de l'influence des différents paramètres sur l'établissement et la répartition de ϕ montre que le taux de dopage N_d a un effet significatif : pour les NF de ZnO les moins purs, le potentiel disparaît aussi dans la partie du NF en compression. Les autres paramètres influençant la répartition de ϕ sont F et a : effectivement, ρ_P est directement proportionnelle à F ; de plus, à F fixée, ρ_P est plus élevée pour des NF présentant de petits rayons où la contrainte tangentielle T_{13} est maximisée. Les résultats de cette étude sont résumés en figures 2.24 et 2.25 où sont représentées les valeurs extrêmes de ϕ en fonction de N_d pour différentes valeurs de rayon a (figure 2.24) et de force F (figure 2.24-c et d). Les résultats du modèle montrent l'existence d'un dopage optimal $N_{d_{opt}}$ où l'amplitude de ϕ est maximisée dans la partie du NF en compression. Les valeurs de $N_{d_{opt}}$ calculées pour des nanofils de différents rayon a et pour différentes amplitude F de la force fléchissante sont répertoriées dans les tableaux 2.4 et 2.5.

a (nm)	40	42.5	45	47.5	50
$N_{d_{opt}}$ (cm^{-3})	1.3×10^{15}	1.1×10^{15}	9.5×10^{14}	8.4×10^{14}	7.4×10^{14}

TABLE 2.4 – Taux de dopage optimal pour différentes valeurs de a ($F = 0.02 \mu\text{N}$).

2.5. CONCLUSION

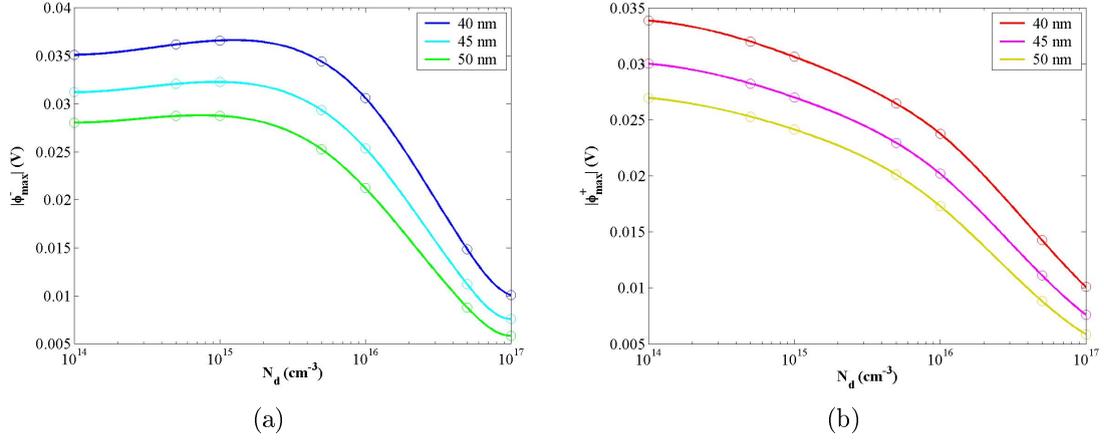


FIGURE 2.24 – Valeurs extrêmes de ϕ en fonction de N_d pour différentes valeurs de a dans la partie du NF en a) compression et b) en extension.

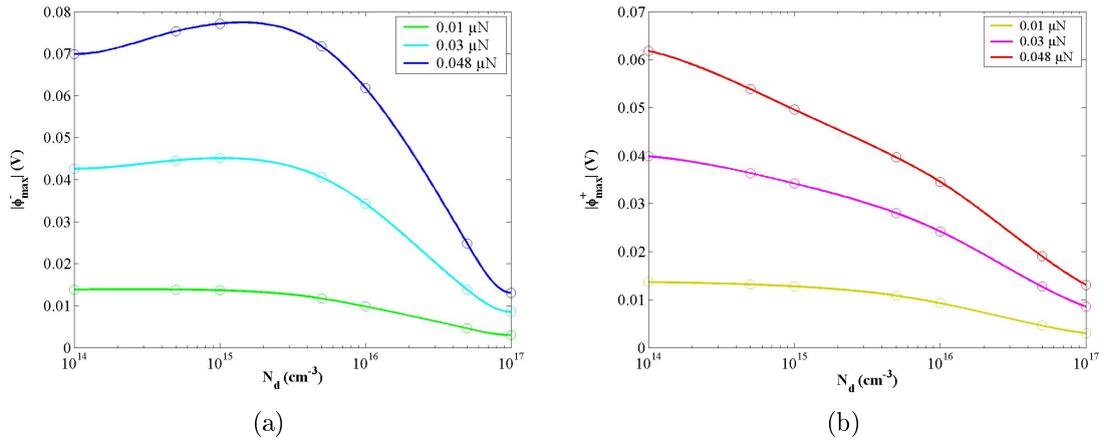


FIGURE 2.25 – Valeurs extrêmes de ϕ en fonction de N_d pour différentes valeurs de F dans la partie du NF en a) compression et b) en extension.

F (μN)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.048
$N_{d_{opt}}$ (cm^{-3})	2.5×10^{14}	7.4×10^{14}	1.0×10^{15}	1.2×10^{15}	1.5×10^{15}

TABLE 2.5 – Taux de dopage optimal pour différentes valeurs de F ($a = 50$ nm).

2.5 Conclusion

L'originalité du modèle semi-analytique du NF en flexion statique présenté dans ce chapitre vient de la prise en compte du couplage piézo-semiconducteur. Il s'applique à des NF présentant un facteur de forme supérieur ou égal à 10. La force

2.5. CONCLUSION

appliquée et/ou la valeur minimale du rayon du NF doivent respecter le critère de non-linéarité afin de rester dans l'hypothèse des petites déformations.

Grâce aux résultats du modèle éléments finis, l'erreur engendrée par les différents degrés d'approximations a été estimée. Le fait de considérer un matériau isotrope et de négliger l'effet piézoélectrique indirect induit une erreur de moins de 6 % sur \mathbf{T} . Dans l'approximation de Bredt, T_{12} est nulle et l'erreur sur T_{13} est de 10.2 %. La conséquence principale est de sous-estimer ϕ : lorsqu'on modélise un NF sans impuretés ($N_d = 0$) à l'aide du modèle semi-analytique, les différents degrés d'approximations engendrent une erreur relative de l'ordre de 30% sur ϕ . Cependant l'approximation de Bredt nous permet d'obtenir une solution analytique de \mathbf{T} . L'équation de Poisson régissant ϕ est ensuite établie et on obtient une expression analytique du terme source où les charges piézoélectriques et les charges libres sont séparées. Cela permet une meilleure compréhension des mécanismes de la conversion électromécanique et des effets du couplage piezo-semiconducteur. Dans un deuxième temps, il sera possible de prendre en compte T_{12} en calculant de manière numérique le tenseur des contraintes \mathbf{T} ainsi que la densité de charge ρ_P .

Les résultats du modèle nous indiquent des tendances et sont une aide pour réaliser une synthèse optimisée des NF ainsi que pour leur intégration comme éléments actifs d'un microgénérateur : parmi les différents paramètres du modèle, ceux ayant un impact significatif sur l'établissement du potentiel électrostatique sont la force appliquée F , le rayon du NF a et le taux de dopage N_d . Concernant ce dernier paramètre, on a mis en évidence l'existence d'un taux de dopage optimal où ϕ^- présente une amplitude maximale supérieure à l'amplitude atteinte dans le cas théorique d'un NF non dopé. A contrario, ϕ^+ diminue à mesure que N_d augmente.

Ce modèle convient parfaitement à l'étude de la conversion électromécanique de l'énergie pour un NF isolé. Néanmoins, il est difficile d'adapter cette approche à la modélisation de dispositifs basés sur des réseaux de NF. Effectivement, la résolution numérique par éléments finis est une méthode coûteuse en terme de temps de calcul et d'espace mémoire pour des systèmes contenant un grand nombre d'éléments. De plus, il faut également se placer en régime dynamique pour prédire complètement les performances de dispositifs à base de NF de ZnO. Ceci est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Développement d'un modèle de microgénérateur piézoélectrique à base de réseaux de nanofils

A travers ce chapitre, nous abordons le développement d'un modèle unidimensionnel de microgénérateur piézoélectrique basé sur l'utilisation de réseaux de nanofils (NFs) comme éléments actifs. Ce modèle adopte une approche de type « circuit à constantes localisées ». Il permet une description dynamique du problème et il est ainsi très bien adapté à l'évaluation des performances de NFs comme éléments de transduction de systèmes intégrés. Ce modèle diffère des circuits équivalents classiques de transducteurs piézoélectriques puisqu'il tient compte des propriétés semiconductrices du ZnO et de l'existence d'un contact électrique pouvant être de type Schottky entre les NFs et les électrodes. Dans un premier temps, nous présentons la stratégie de simulation déterminant l'approche utilisée pour la mise en place du modèle et indiquant de futures pistes d'évolutions. En guise d'application, nous décrivons un modèle de microgénérateur basé sur un réseau de NFs fonctionnant en compression. Finalement, nous réalisons une étude paramétrique de ce modèle afin d'identifier les caractéristiques physiques les plus sensibles concernant les performances du microgénérateur.

3.1 Stratégie de simulation

Les NFs de ZnO sont des systèmes électromécaniques complexes du fait de leurs propriétés piézoélectriques et semiconductrices comme il a été montré au

3.1. STRATÉGIE DE SIMULATION

chapitre précédent. Ainsi, les modèles classiques de systèmes piézoélectriques sont trop restrictifs pour représenter correctement le phénomène de conversion d'énergie apparaissant lors de l'excitation mécanique ou électrique d'un NF. Afin de choisir une approche de modélisation appropriée, il a été nécessaire d'identifier les écueils et les paramètres clés du problème et de réaliser une étude bibliographique exhaustive des outils de simulation utilisés pour la modélisation de nanostructures en ZnO.

3.1.1 Les écueils et paramètres clés

3.1.1.1 Un problème multi-échelle

Une des difficultés majeures dans la modélisation et la simulation de dispositifs à base de NFs provient de l'aspect multi-échelle du problème. Suivant les domaines d'applications visés et les procédés de fabrication mis en jeu, les dimensions des NFs de ZnO varient sur plusieurs décades ; typiquement, on a $1 \mu\text{m} \leq L_3 \leq 100 \mu\text{m}$ et $5 \text{ nm} \leq a \leq 500 \text{ nm}$. Lorsqu'une des dimensions approche la longueur d'onde de De Broglie λ_{DB} donnée par l'équation (3.1), les caractéristiques physico-chimiques des NFs changent radicalement de celles du ZnO « massif » [117].

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{m^* \frac{A\Theta^2}{qN_c}} \quad (3.1)$$

A $\Theta = 300 \text{ K}$, on a $\lambda_{DB} = 55 \text{ nm}$ pour le ZnO. Les NFs présentant un diamètre $d = 2a \leq 55 \text{ nm}$ sont assimilés à des « fils quantiques ». A l'échelle atomique, les phénomènes physiques ne peuvent pas être décrits en dehors du cadre de la mécanique quantique, et les NFs « quantiques » présentent de nouvelles propriétés électromécaniques (plus particulièrement celles dépendant de la dimension radiale) [117]. Il faut donc opérer un choix entre une formulation classique dont la limite de validité est λ_{DB} et une approche quantique décrivant parfaitement les phénomènes physiques de l'échelle atomique à l'échelle microscopique (cf. figure 3.1). A l'échelle quantique, les phénomènes physiques sont régis par l'équation de Schrödinger qui décrit les interactions entre particules élémentaires comme des électrons ou des photons, voire entre systèmes physiques comme des atomes. Le milieu modélisé est donc discrétisé, et le nombre considérable d'atomes mis en jeu pour un microsystème complet fait que l'approche quantique est limitée par la puissance de calcul disponible.

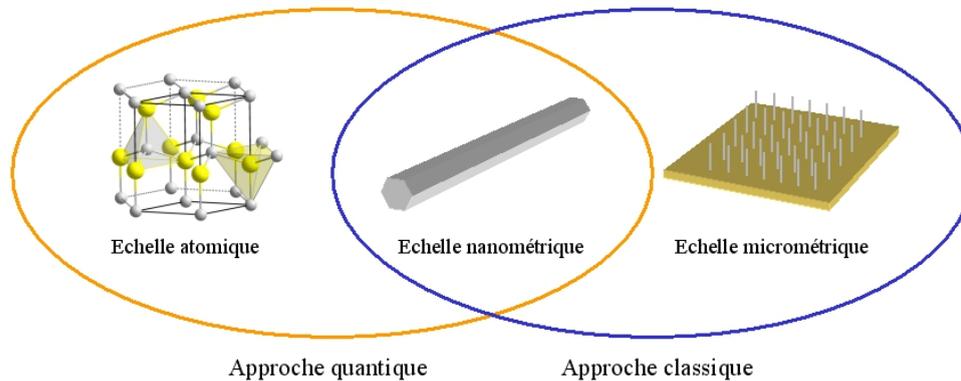


FIGURE 3.1 – Domaine de validité des deux approches de modélisation.

3.1.1.2 Un problème statistique

Un autre paramètre clé pour la modélisation de dispositifs à base de NFs est la prise en compte de l'aspect statistique du problème. Cet aspect est directement lié aux procédés d'élaboration « bottom-up » qui induisent des disparités au niveau de la longueur et du diamètre des NFs ainsi que de leur orientation pour les procédés de croissance sur substrat. Si on choisit une approche quantique, on aura une répartition statistique des propriétés électromécaniques des NFs, celles-ci dépendant de leurs dimensions et notamment du diamètre. Si on opte pour une description classique du problème, cette répartition des dimensions peut également être prise en compte et avoir un impact sur le comportement global des dispositifs. On a montré par exemple dans le chapitre précédent que l'amplitude maximale du potentiel électrostatique pour un NF en flexion dépendait fortement du facteur de forme. La répartition statistique des dimensions des NFs influera sur la puissance délivrée par un microgénérateur basé sur un réseau de NFs.

3.1.1.3 Un problème multi-physique

Dans le chapitre précédent, on a mis en lumière le couplage existant entre les phénomènes de nature mécanique et électrique du fait des propriétés piézoélectriques du ZnO. On a vu de même que les propriétés semiconductrices et la présence de charges libres avaient un impact sur la conversion électromécanique. De plus, un réseau de NFs jouant le rôle d'élément actif d'un transducteur électromécanique doit avoir au minimum deux contacts électriques. Du fait des propriétés semiconductrices du ZnO, on s'attend à avoir deux types de comportements totalement distincts. Selon la nature du matériau utilisé pour l'électrode, la jonction métal-semiconducteur

3.1. STRATÉGIE DE SIMULATION

(MS) créée au niveau du contact sera soit de type ohmique, soit de type Schottky [25]. Les caractéristiques I-V (courant-tension) des deux types de comportement de la jonction sont représentées sur la figure 3.2. Une jonction de type ohmique a une caractéristique I-V parfaitement linéaire provenant de la résistivité spécifique du contact. A contrario, une jonction de type Schottky présente un comportement fortement non-linéaire et peut être vue comme une diode.

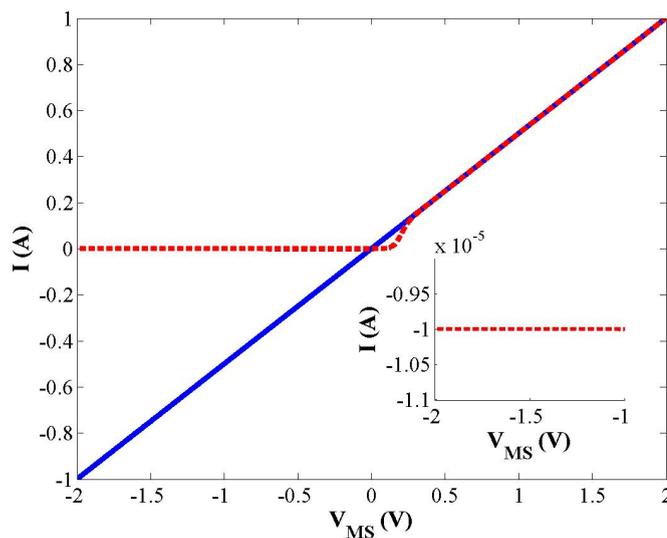


FIGURE 3.2 – Comparaison des caractéristiques I-V d'un contact ohmique (courbe bleue) et d'un contact Schottky (courbe pointillée rouge). L'encart montre l'existence d'un courant de fuite lorsque le contact Schottky est polarisé en inverse.

Du fait des propriétés du ZnO et des couplages existant entre elles, il s'avère approprié d'avoir recours à une modélisation multi-physique des dispositifs à base de NFs.

3.1.2 Les outils de simulation

Les écueils inhérents à la modélisation de dispositifs à base de NFs ont été identifiés. La partie suivante résume l'étude bibliographique approfondie qui a permis de recenser et de comparer les différents outils de simulation utilisés pour la modélisation de NFs.

3.1.2.1 Milieux discrétisés et modèles atomistiques

L'approche atomistique est parfaitement adaptée à la modélisation de nanostructures de ZnO et à l'étude de leurs propriétés quantiques et de l'effet de taille. Elle consiste, comme le représente la figure 3.3, à dupliquer la maille élémentaire du ZnO (de la wurtzite dans notre cas) selon l'axe de croissance souhaité jusqu'à obtenir la structure désirée. Dans cette approche, on représente les interactions entre atomes en terme d'énergie. Celles-ci sont dues à des effets « longue distance » comme l'interaction de Coulomb ainsi qu'à des effets « courte distance » comme l'interaction de Van der Waals [118].

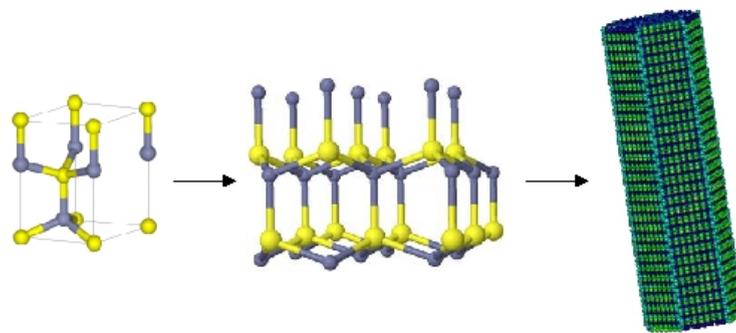


FIGURE 3.3 – Modélisation d'un NF de ZnO orienté selon l'axe c par une approche atomistique.

Ces approches ont permis d'étudier la stabilité des différentes nanostructures de ZnO, comme des NFs ainsi que des films fins. Il a été ainsi démontré *a priori* la possibilité d'obtenir des structures monofeuillets comparables aux nanotubes de Carbone [119]. De plus, il est tout à fait possible de calculer les composantes des tenseurs piézoélastiques de ces nanostructures [119, 120]. Ces approches mettent aussi en avant la relation existant entre les dimensions et les propriétés électromécaniques des nanostructures. Il a été montré par exemple que le module d'élasticité longitudinale et la résistance maximale en tension des NFs augmentaient lorsque le diamètre diminuait [121]. La même tendance a été observée concernant les coefficients piézoélectriques [120]. Ceci est expliqué en partie par la prépondérance des effets de surfaces qui ont tendance à « rigidifier » les NFs. L'approche atomistique est très intéressante pour étudier la physique des nanostructures, mais celle-ci est limitée par la puissance de calcul disponible et par conséquent le nombre d'atomes constituant les objets modélisés est aussi limité. Par exemple, les simulations concernent des NFs n'excédant pas 20 nm de diamètre pour une centaine de nm de longueur, soit un nombre d'atomes de l'ordre de 10^6 au maximum [122, 121, 120].

3.1. STRATÉGIE DE SIMULATION

Il paraît donc difficile d'étendre cette approche à la modélisation de microsystèmes vu le nombre incommensurable d'atomes les constituant.

3.1.2.2 Milieux continus et modèles analytiques

Pour pallier la limitation en taille des modèles atomistiques, une solution est de considérer les NFs comme des milieux continus régis par les lois de la mécanique classique. En ce sens, quelques approches ont été proposées, plus particulièrement pour étudier les propriétés piézoélectriques de nanostructures sous différentes sollicitations mécaniques. Par exemple, Michalski et al. ont appliqué le modèle de Landau-Devonshire au cas d'un nanotube de Nitrure de Bore (BN) [123]. Ce modèle par nature unidimensionnel convient pour des problèmes de traction/compression et de torsion. Le problème du NF en flexion a été étudié au chapitre précédent. Pour ces deux types de problèmes, il a été montré que le paramètre influençant le plus la conversion piézoélectrique est le facteur de forme des NFs. Cependant les modèles proposés, tant pour des problèmes de flexion [105] que de traction/compression ou de torsion [123] ont leurs limites. En effet, ces modèles étudient la conversion électromécanique pour une excitation mécanique statique d'un NF isolé. De plus, l'effet des électrodes sur la répartition du champ électrique n'est pas modélisé. Enfin, les propriétés semiconductrices du ZnO ne sont pas prises en compte dans [105].

Le modèle proposé par Hutson et White [27] résout en partie les inconvénients énumérés plus haut. Ce modèle étudie la propagation d'une onde acoustique dans un cristal piézoélectrique et semiconducteur. Il prend en compte l'effet acoustoélectrique dû au couplage piézo-semiconducteur qui est la manifestation à l'échelle macroscopique du couplage électron-phonon. Ce couplage entraîne une atténuation de l'onde acoustique due à un échange d'énergie entre l'onde acoustique et les charges libres du crystal. Cependant, ce modèle s'applique à un milieu semi-infini, de plus les électrodes ne sont pas modélisées.

3.1.2.3 Milieux continus et approche par la méthode des éléments finis

Une partie des hypothèses simplificatrices postulées pour l'établissement des modèles analytiques a pu être levée grâce à l'utilisation de la méthode des éléments finis. L'impact de la position et de la forme des électrodes sur la répartition du potentiel électrique pour un NF sous différentes sollicitations mécaniques statiques a notamment été étudié [124]. Il est démontré que dans le cas de la flexion, le potentiel électrique est maximisé lorsque les électrodes sont placées à la base du NF,

3.1. STRATÉGIE DE SIMULATION

les contraintes étant maximales dans la zone proche de la partie encastrée. Cette configuration d'électrodes semble tout de même difficile à mettre en oeuvre pour un dispositif réel. La configuration la plus intéressante tant en terme de niveau du potentiel électrostatique généré que de faisabilité est l'utilisation de NFs en extension. Typiquement, ce type de sollicitation est réalisé lorsque des NFs sont disposés sur un substrat travaillant en flexion [92, 93, 94]. Il est montré dans l'article de Falconi et al. que la surface des électrodes a peu d'influence sur la valeur maximale du potentiel généré, tant que l'on dispose celles-ci aux deux extrémités du NF.

L'utilisation de la méthode des éléments finis a par ailleurs permis d'étudier en partie le couplage des propriétés piézoélectriques et semiconductrices pour un NF en flexion [125, 126, 127] comme il a été détaillé au chapitre précédent. Il a été notamment montré que la présence de charges libres dans les NFs produit un phénomène de masquage du potentiel électrostatique généré par effet piézoélectrique. Dans ce cas, le taux de dopage est un paramètre essentiel pour optimiser la conversion électromécanique puisqu'il existe un dopage optimal où l'amplitude du potentiel atteint une valeur maximale supérieure à la valeur de l'amplitude atteinte dans le cas théorique d'un NF non dopé. De plus, au-delà d'un taux de dopage limite, le phénomène de masquage est tel que le potentiel est nul.

3.1.3 Présentation du modèle de microgénérateur

Dans la littérature, différentes approches ont été utilisées pour modéliser les nanostructures de ZnO. Ces modèles ont servi avant tout à étudier les propriétés physiques des NFs, et plus particulièrement leurs propriétés mécaniques, piézoélectriques et semiconductrices. Le phénomène de conversion électromécanique de l'énergie par effet piézoélectrique a été étudié sur un NF isolé ; en effet, même si certains modèles intègrent la présence d'électrodes, les NFs ne sont pas connectés à un circuit électronique externe de récupération. De plus, tous les modèles présentés sont statiques mis à part celui de Hutson et White étudiant la propagation d'une onde acoustique dans un milieu piézo-semiconducteur [27]. Or il est nécessaire d'avoir une excitation entretenue et variable dans le temps pour la génération d'énergie. La modélisation d'un générateur piézoélectrique à base de NFs nécessite donc le développement d'un modèle dynamique.

Nous avons adopté une approche de « circuit à constantes localisées ». Notre démarche de modélisation est explicitée en figure 3.4. Les circuits équivalents de la conversion électromécanique et des contacts électriques de type Schottky entre

3.1. STRATÉGIE DE SIMULATION

le NF et les électrodes sont tirés de la formulation analytique du problème. En connectant en série les deux circuits, on obtient le circuit équivalent d'un NF piézo-semiconducteur électrodé qui est ensuite connecté à un circuit externe de récupération/stockage de l'énergie. On obtient finalement le circuit équivalent du générateur.

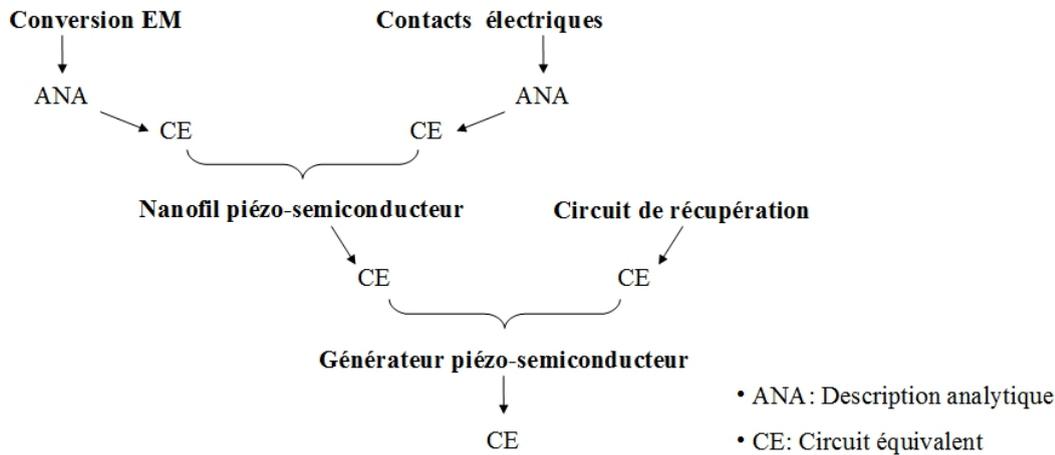


FIGURE 3.4 – Démarche de modélisation.

Ce type d'approche s'adapte aussi bien à des problèmes statiques que transitoires ou dynamiques. De plus, cette approche multi-échelle peut représenter un réseau de NFs en connectant en série et/ou en parallèle (selon la configuration recherchée) les circuits équivalents de NFs. Elle est par ailleurs bien adaptée à la problématique de récupération d'énergie puisqu'elle permet le calcul de grandeurs physiques comme la puissance délivrée, les coefficients de couplage ou encore l'efficacité énergétique. De plus, on peut noter la flexibilité de cette approche avec la possibilité d'intégrer le modèle de générateur dans une approche systémique de modèle de microsystemes autonomes incluant la partie génération d'énergie, la partie mesure et la partie transmission de données. Cependant, du fait que ce modèle est unidimensionnel, il existe des restrictions sur les dimensions minimales des nanostructures [128]. De plus, cette approche se limite à la modélisation de NFs sollicités en compression ou en extension, voire à des « nanobelts » en flexion. Enfin, nous limitons notre approche aux NFs de dimensions $L, d > \lambda_{DB}$, de ce fait on utilise la physique newtonienne pour décrire le comportement des NFs.

3.2 Circuit équivalent d'un microgénérateur basé sur un réseau de nanofils en compression

Dans cette partie, nous appliquons notre démarche à la modélisation d'un microgénérateur basé sur un réseau de NFs en compression. L'établissement des circuits équivalents de la conversion électromécanique ainsi que des contacts électriques est présenté en détails. L'implémentation du circuit équivalent du microgénérateur est finalement effectuée sous PSpice[®], logiciel de simulation de circuits électroniques.

3.2.1 Description du système

On suppose que le réseau de NFs constituant l'élément de transduction du microgénérateur est parfait, c'est-à-dire que les NFs le composant sont de mêmes dimensions et ont les mêmes propriétés physiques. La figure 3.5 représente la configuration choisie pour le microgénérateur. Le réseau de NFs est inséré entre deux électrodes dont une sert aussi à transmettre l'excitation mécanique. D'un point de vue électrique, les NFs sont connectés en parallèle. De plus, on considère qu'ils sont excités mécaniquement en phase. Dans ce cas, on optimise le courant délivré par le microgénérateur. En première approximation, le courant total est la somme des courants fournis par chaque NF. La tension apparaissant aux bornes de la charge extérieure Z_{out} est égale au potentiel délivré par un NF. Comme tous les NFs sont identiques, ils ont la même impédance équivalente Z_{NF} . L'élément de transduction du microgénérateur est donc modélisé en connectant en parallèle autant d'impédances Z_{NF} qu'il y a de NFs constituant le réseau. C_s représente la capacité formée par les électrodes et le milieu entourant les NFs (air, matrice polymère...). On ne la prend pas en compte dans nos calculs car on ne connaît pas *a priori* la superficie du microgénérateur complet.

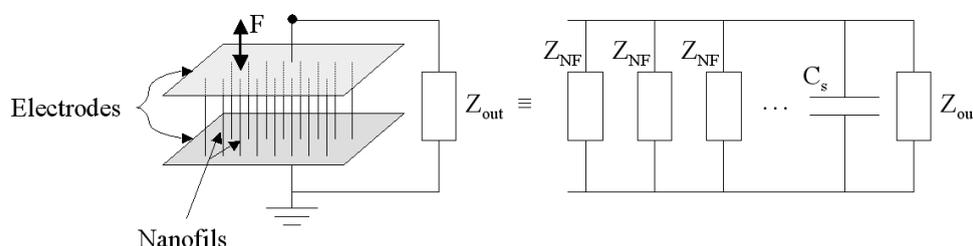


FIGURE 3.5 – Configuration du microgénérateur.

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

On cherche donc à établir le circuit équivalent d'un NF et à déterminer son impédance. La configuration géométrique, mécanique et électrique d'un NF constituant le réseau est montrée figure 3.6. On considère un NF monocristallin de ZnO de longueur L_3 et de diamètre d tel que $L_3 \gg d$. Le NF est orienté suivant l'axe x_3 qui coïncide avec l'axe c de la maille cristalline du ZnO. Il présente une section hexagonale parfaite de rayon (ou côté) $a = d/2$ et de surface $A_3 = 3\sqrt{3}a^2/2$.

Le NF a une extrémité encastrée et l'autre extrémité soumise à une force de compression F orientée suivant l'axe x_3 et considérée comme uniforme sur toute la surface. A la vue des dimensions du NF et d'après [128], les composantes T_{ij} du tenseur des contraintes sont toutes nulles à l'exception de $T_{33} = T_3 = F/A_3$. On assimile donc le NF à un barreau en mode 33.

Le NF est électrodé à ses deux extrémités. Il est connecté électriquement à une charge Z_{out} représentant le circuit externe de récupération.

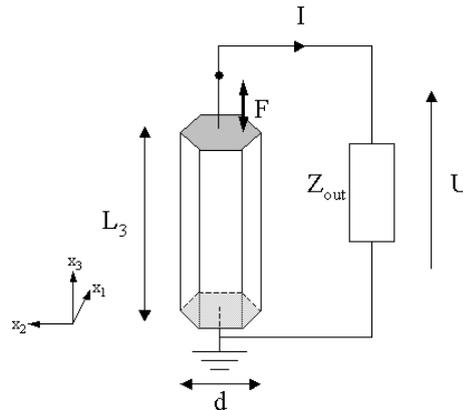


FIGURE 3.6 – Configuration d'un NF.

Comme seul le mode 33 de déformation est pris en compte, les grandeurs sont uniformes suivant x_1 et x_2 . Le circuit équivalent du NF est donc unidimensionnel.

3.2.2 Modélisation de la conversion électromécanique

Le dispositif représenté en figure 3.6 reçoit un apport extérieur d'énergie mécanique provenant de la force compressive F . Cette énergie est stockée dans le NF sous forme élastique et se traduit par la déformation de celui-ci. Du fait des propriétés piézoélectriques du ZnO, une partie de l'énergie mécanique est transformée en énergie électrique ; une différence de potentiel U apparaît entre les électrodes et un courant électrique I traverse la charge Z_{out} .

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

3.2.2.1 Mise en équation du problème et établissement du circuit équivalent

La conversion électromécanique décrite ci-dessus est modélisée par quatre équations. Les équations de la piézoélectricité expriment le couplage entre les grandeurs mécaniques et les grandeurs électriques. Il convient de choisir le couple d'équations le mieux adapté au problème en tenant compte de la géométrie du dispositif et des hypothèses faites sur la forme des champs de grandeurs mécaniques (\mathbf{T} et \mathbf{S}) et électriques (\mathbf{D} et \mathbf{E}). Pour un barreau en mode 33 satisfaisant la norme [128], l'application d'une contrainte T_3 fait apparaître une déformation S_3 ainsi que des déformations selon les axes x_1 et x_2 , mais du fait des dimensions du barreau ($L_3 \gg d$), on peut considérer $T_{i \neq 3} = 0$. Il conviendra donc d'utiliser la variable T_3 . Le principe fondamental de la dynamique relie le déplacement u_3 du NF à la contrainte T_3 induite par l'application de la force F :

$$\frac{\partial T_3}{\partial x_3} = -\frac{\rho \partial^2 u_3}{\partial t^2} \quad (3.2)$$

Pour le choix de la grandeur électrique, la disposition des électrodes impose $E_{i \neq 3} = 0$ et $D_{i \neq 3} = 0$. L'équation de Poisson (3.3) et l'équation de conservation de la charge (3.4) sont tirées des équations de Maxwell et permettent de relier le déplacement électrique D_3 au courant I . Dans un barreau piézoélectrique en mode 33, on obtient :

$$\frac{\partial D_3}{\partial x_3} = 0 \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial D_3}{\partial t} = -\frac{i_D}{A_3} \quad (3.4)$$

Finalement, les équations de la piézoélectricité utilisées pour un barreau en mode 33 sont :

$$\begin{aligned} S_3 &= s_{33}^D T_3 + g_{33} D_3 \\ E_3 &= -g_{33} T_3 + \beta_{33}^T D_3 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Par ailleurs, on a les relations suivantes :

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

$$\begin{aligned} T_3 &= \frac{F}{A_3} \\ S_3 &= \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \\ E_3 &= -\frac{\partial U}{\partial x_3}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dans (3.4) i_D est le courant de déplacement provenant de la variation temporelle de D . En toute rigueur, il faut considérer l'existence d'un courant de conduction i_c , dû à la présence de charges libres et proportionnel à la conductivité $\gamma = q\mu N_d$ du ZnO où μ est la mobilité des porteurs de charge. Une des hypothèses du modèle présenté dans ce chapitre est la faible conductivité des NFs qui permet de s'affranchir de i_c et des pertes résistives en résultant. Cependant on prend en considération N_d , notamment pour étudier son impact sur le comportement du contact Schottky entre l'électrode et le NF. Pour la cohérence du modèle, on postule que la mobilité des porteurs de charge μ est suffisamment faible pour négliger i_c (soit $i_c/i_D < 0.1$). Dans la suite de l'étude on nomme $I = i_D$.

En résolvant le système (3.5) par rapport à la variable T_3 on obtient :

$$\begin{aligned} T_3 &= c_{33e}^D S_3 - h_{33} D_3 \\ E_3 &= -h_{33} S_3 + \beta_{33e} D_3 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Pour alléger l'écriture des équations, on introduit les coefficients piézoélastiques suivants : $c_{33e}^D = \frac{1}{s_{33}^D}$, $h_{33} = \frac{g_{33}}{s_{33}^D}$ et $\beta_{33e} = \frac{\beta_{33}^T}{s_{33}^D}$. En utilisant (3.6) et en dérivant successivement la première équation de (3.7) par rapport à x_3 et t , on a :

$$\frac{\partial^2 T_3}{\partial x_3 \partial t} = c_{33e}^D \frac{\partial^2 v_3}{\partial x_3^2} - \frac{h_{33}}{A_3} \frac{\partial I}{\partial x_3} = c_{33e}^D \frac{\partial^2 v_3}{\partial x_3^2} \quad (3.8)$$

où $v_3 = \frac{\partial u_3}{\partial t}$ est la vitesse de déformation. Le terme en $\frac{\partial I}{\partial x_3}$ s'annule car on suppose I uniforme. On dérive le principe fondamental de la dynamique (3.2) par rapport à t et, grâce à (3.8), on arrive à la formulation suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 v_3}{\partial t^2} = c_{33e}^D \frac{\partial^2 v_3}{\partial x_3^2} \quad (3.9)$$

On reconnaît la forme d'une équation de propagation dont la solution est la superposition de deux ondes élastiques se propageant en sens contraires dans le NF avec une célérité $c_0 = \sqrt{\frac{c_{33e}^D}{\rho}}$ et qui s'exprime en régime harmonique par :

$$v(x_3, t) = (a_1 e^{-jkx_3} + a_2 e^{jkx_3}) e^{-j\omega t} \quad (3.10)$$

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

avec $k = \frac{\omega}{c_0}$ le nombre d'onde, a_1 et a_2 des constantes dépendant des conditions aux limites.

La contrainte apparaissant dans le matériau est déterminée grâce à (3.10) et la première équation de (3.7) :

$$T_3 = -Z_0(a_1 e^{-jkx_3} + a_2 e^{jkx_3})e^{j\omega t} - \frac{jh_{33}}{A_3\omega} I \quad (3.11)$$

où $Z_0 = \rho c_0$ est l'impédance mécanique caractéristique du ZnO.

On voit clairement apparaître le couplage piézoélectrique dans l'expression de T_3 avec le terme $-\frac{jh_{33}}{A_3\omega} I$. Une fraction de l'énergie élastique est transformée en énergie électrique.

En explicitant les deux solutions de l'équation de propagation (3.9) en régime harmonique, on va établir des relations linéaires entre les grandeurs mécaniques (F et v) et électriques (U et I) qui peuvent s'illustrer par des schémas électriques équivalents. Les représentations les plus usitées sont le modèle de Mason qui utilise un réseau d'impédances connectées en T [129] et le schéma KLM qui modélise le problème sous la forme d'une ligne de propagation [130].

Nous avons choisi de modéliser la conversion électromécanique à l'aide d'un schéma de Mason qui découle d'une présentation sous forme matricielle. Indépendamment des conditions aux limites mécaniques, un NF sollicité en compression est soumis à deux forces F_0 en $x_3 = 0$ et F_L en $x_3 = L_3$ ainsi qu'à une tension électrique U . Il peut être représenté par un hexapôle (figure 3.7) contenant un port électrique où on récupère un courant I et une tension U ainsi que deux ports mécaniques où les forces exercées F_0 et F_L et les vitesses de déformations v_0 et v_L sont analogues respectivement à des tensions et des courants électriques.

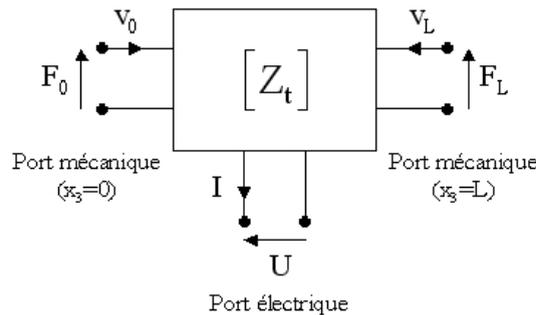


FIGURE 3.7 – Représentation du problème sous forme d'hexapôle.

Cet hexapôle possède une matrice d'impédances $[Z_t]$ reliant les forces et la tension

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

aux vitesses et à l'intensité et dont on tire le circuit équivalent de Mason présenté en figure 3.8 [131].

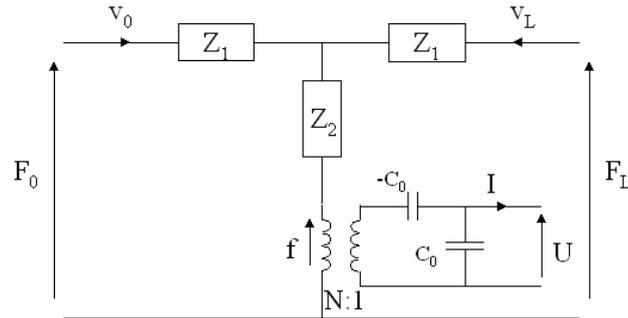


FIGURE 3.8 – Représentation du problème sous la forme d'un circuit de Mason.

Ce circuit est composé d'une branche mécanique, d'une branche électrique et d'un transformateur représentant la conversion électromécanique. En appliquant les lois de Kirchoff au circuit de la figure 3.8, on peut écrire le système d'équations décrivant la branche mécanique :

$$\begin{aligned} F_0 - f &= Z_2(v_0 + v_L) + Z_1v_0 \\ F_L - f &= Z_2(v_0 + v_L) + Z_1v_L \end{aligned} \quad (3.12)$$

où Z_1 et Z_2 sont les impédances mécaniques :

$$\begin{aligned} Z_1 &= jZ_m \tan\left(\frac{kL}{2}\right) \\ Z_2 &= -\frac{jZ_m}{\sin(kL)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$f = \frac{h_{33}I}{j\omega}$ est une force supplémentaire due aux propriétés piézoélectriques du ZnO et comparable à une force électromotrice.

La branche électrique du circuit est régie par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{f}{N} &= -\frac{N}{j\omega C_0}(v_0 + v_L) + U \\ I &= N(v_0 + v_L) - j\omega C_0U \end{aligned} \quad (3.14)$$

Le système d'équation (3.14) s'obtient à l'aide d'un transformateur électromécanique dont le secondaire est parcouru par la vitesse $v_0 + v_L$ et le primaire par le courant $h_{33}C_0(v_0 + v_L) = j\omega C_0U - I$, ce qui impose le rapport de transformation $N = h_{33}C_0$. $C_0 = \frac{a}{\beta_{33e}^S L_3}$ est la capacité statique du barreau rigidement lié, encore appelée capacité « bloquée ».

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

Dans notre situation, nous considérons un barreau encastré-libre. La condition limite encastrée en $x_3 = 0$ est analogue à une condition de circuit ouvert. On a donc $v_0 = 0$, le circuit présenté en figure 3.8 se simplifie et on obtient un nouveau circuit équivalent (cf. figure 3.9-a) basé sur le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} F_L - f &= Zv_L \\ I &= Nv_L - j\omega C_0U \end{aligned} \quad (3.15)$$

où $Z = Z_1 + Z_2$. Ce circuit est un circuit résonant. Son impédance mécanique Z peut être linéarisée autour de ses fréquences de résonance et représentée par un circuit RLC série (voir figure 3.9-b), les valeurs de R_m , L_m et C_m dépendant des propriétés physiques du ZnO et des dimensions du barreau [132]. Dans la suite de notre étude, on utilise F et v en lieu et place de F_L et v_L .

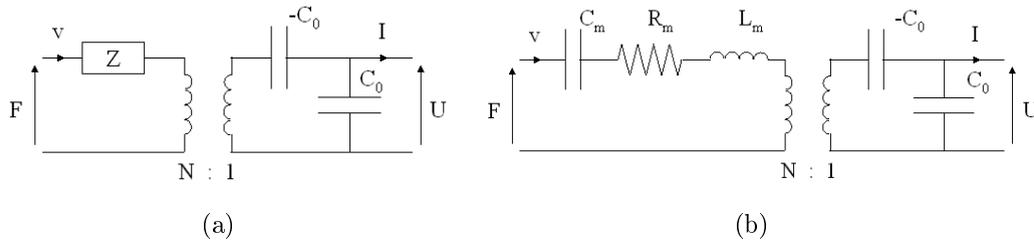


FIGURE 3.9 – Circuit de Mason d'un barreau encastré-libre en mode 33 : a) branche mécanique non linéarisée et b) branche mécanique linéarisée.

Sur la figure 3.10, on représente la puissance délivrée par un NF piézoélectrique de longueur $L_3 = 2 \mu\text{m}$ sollicité en compression sur une charge résistive optimale maximisant la puissance électrique délivrée pour le premier mode de résonance ($f_0 = 690 \text{ MHz}$). L'amplitude de la puissance est normalisée par rapport à la valeur maximale atteinte à la première résonance.

3.2.2.2 Circuit équivalent en régime quasi-statique

L'application visée est la récupération d'énergie pour alimenter des dispositifs en environnement naturel ou industriel. Si les sources d'énergie mécanique sont variées (fluide en mouvement, vibration de structures, chocs...), leurs plages de fréquences (de quelques Hz à quelques kHz) restent en tout cas largement inférieures à la fréquence du premier mode de résonance d'un NF tant en compression qu'en flexion (de quelques centaines de kHz à plusieurs centaines de MHz). Dans ce cas, les NFs fonctionnent en régime quasi-statique. En basse fréquence, le circuit présenté en figure 3.9-b se simplifie. L'impédance L_m représentant l'effet de masse du système

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

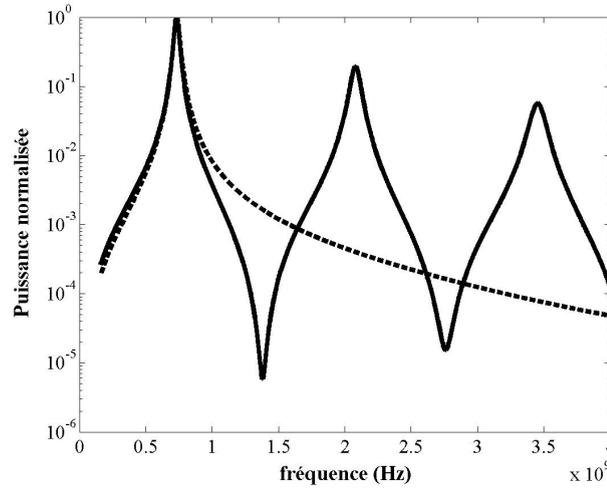


FIGURE 3.10 – Evolution de la puissance normalisée délivrée par un NF en compression sur une charge résistive en fonction de la fréquence, calculée pour le circuit non linéarisé (courbe pleine) et linéarisé autour du 1^{er} mode de résonance (courbe pointillée).

tend vers 0 et les pertes mécaniques modélisées par R_m sont négligeables. Il subsiste seulement C_m modélisant la raideur du système. Afin de limiter les paramètres du problème, nous ne prenons pas en compte les pertes diélectriques dues à la résistivité finie du ZnO. Ces pertes se modélisent comme une résistance $R_0 = \frac{1}{\omega C_0 \tan \delta}$ connectée en parallèle à la capacité C_0 du circuit équivalent présenté en figure 3.11. Le terme δ représente l'angle de pertes diélectriques. Des résultats de simulations du circuit équivalent intégrant les pertes diélectriques (résultats non présentés dans ce manuscrit) montrent que leur impact sur les performances du microgénérateur n'est plus négligeable lorsque $\tan \delta > 0.12$. Au delà de cette valeur, la puissance délivrée par le microgénérateur sur une charge résistive optimale est plus de 10 % inférieure au cas sans pertes. Concernant les équations du problème, certains termes de (3.6) se simplifient :

$$\begin{aligned} T_3 &= \frac{F}{A_3} \\ S_3 &= \frac{u_3}{L_3} \\ E_3 &= -\frac{U}{L_3}. \end{aligned} \tag{3.16}$$

En injectant ces nouvelles relations dans (3.7), puis en suivant la démarche ayant conduit à l'établissement du circuit équivalent en dynamique, on obtient un nouveau système d'équations [133] :

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{N^2 C_m} - \frac{1}{C_0}\right) N v &= j\omega \left(\frac{F}{N} - U\right) \\ I &= N v - j\omega C_0 U \end{aligned} \quad (3.17)$$

où $C_m = \frac{s_{33}^D L_3}{A_3}$ représente la capacité de la branche mécanique. Le système d'équations 3.17 peut finalement se représenter sous la forme du circuit équivalent de la figure 3.11.

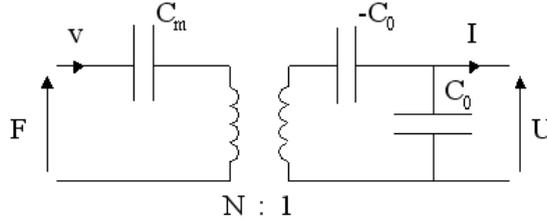


FIGURE 3.11 – Circuit équivalent en basse fréquence d'un barreau encastré-libre en mode 33.

Il est possible de modéliser ce circuit sous la forme d'un générateur de Thévenin ou de Norton. Ces représentations permettent de s'affranchir du transformateur électromécanique de rapport N et de la capacité négative $-C_0$ (voir figure 3.12). Le générateur de Thévenin contient une source de tension contrôlée par une force V_{33} en série avec une impédance équivalente (une simple capacité en régime quasi-statique) C_{33} où :

$$\begin{aligned} V_{33} &= \frac{g_{33}}{\beta_{33}^T C_{33}} F \\ C_{33} &= \frac{A_3}{L_3 \beta_{33}^T} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Le générateur de Norton est le dual du générateur de Thévenin. Il s'obtient en connectant la capacité C_{33} en parallèle à une source de courant contrôlée par une force $I_{33} = \frac{g_{33}}{\beta_{33}^T} j\omega F$.

Nous utilisons finalement un générateur équivalent de Thévenin pour représenter la conversion piézoélectrique. Dans la partie suivante, nous étudions la modélisation des contacts électriques et de la jonction métal-semiconducteur formée à l'interface entre les NFs et les contacts électriques.

3.2.3 Modélisation des contacts électriques

La maille cristalline du ZnO présente des imperfections comme des atomes de zinc interstitiels (Zn_i) et des lacunes d'atomes oxygène (V_O). Ces défauts agissent comme

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

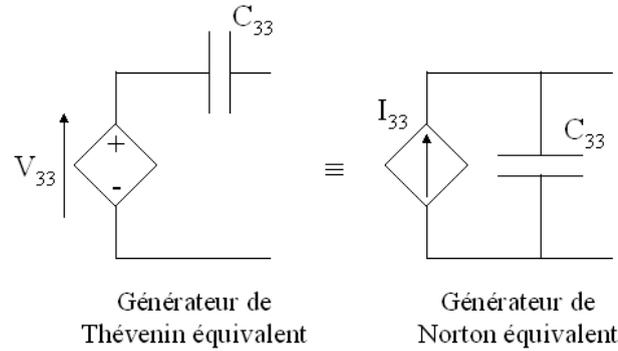


FIGURE 3.12 – Générateur de Thévenin et de Norton équivalent d'un barreau encastré-libre en basse fréquence.

des impuretés et font du ZnO un matériau naturellement dopé N. Dès lors, lorsqu'un NF est en contact avec des électrodes en face avant et arrière comme suggéré en figure 3.6, une structure métal-semiconducteur-métal (MSM) est créée. Une jonction métal-semiconducteur (MS) peut présenter deux types de comportement électrique. Si le travail de sortie du métal ϕ_M est supérieur à l'affinité électronique χ_e du semiconducteur, une barrière de potentiel ϕ_B est créée à l'interface et la jonction présente un comportement redresseur. On a alors un contact électrique de type Schottky. A contrario, lorsque $\phi_M \leq \chi_e$, il n'y a pas établissement de barrière de potentiel et on a un comportement ohmique. De même une jonction MS présente un comportement ohmique lorsque le semiconducteur est fortement dopé ($N_d \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), même si la condition $\phi_M \geq \chi_e$ est satisfaite. Dans ce cas on a bien une barrière de potentiel que les porteurs de charge franchissent par effet tunnel même si la polarisation est indirecte, annihilant l'effet redresseur.

Dès lors, trois types de configurations électriques sont envisageables : deux configurations symétriques ohmique-ohmique ou Schottky-Schottky et une configuration mixte ohmique-Schottky. C'est cette dernière configuration que nous utilisons par la suite, le modèle de microgénérateur proposé s'inspirant de dispositifs réels trouvés dans la littérature [88]. Bien que nous fassions l'hypothèse de faible mobilité des porteurs de charge, la présence d'électrons libres peut entraîner un phénomène de masquage du potentiel électrique comme montré au chapitre 2. L'utilisation d'un contact Schottky est donc primordial dans le fonctionnement d'un microgénérateur à base de NFs de ZnO. En effet, l'existence d'une barrière de potentiel à l'interface MS induit la présence d'une zone de déplétion en électron ou zone de charge d'espace (ZCE) dans le matériau semiconducteur où peut s'établir le champ électrique et le potentiel électrique. Au niveau du contact ohmique, il n'y a pas de zone de déplétion,

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

et le champ électrique et le potentiel sont masqués.

Le courant électrique qui circule à travers le dispositif provient de différents mécanismes de franchissement de la barrière de potentiel que nous allons expliciter par la suite. La compréhension du fonctionnement du microgénérateur et l'établissement du circuit électrique équivalent du contact Schottky reposent donc sur deux concepts : l'établissement de la barrière de potentiel et les mécanismes de transport de charges. Comme dans le chapitre précédent, nous prenons en considération un seul niveau donneur de faible énergie d'activation dû aux impuretés de type Zn_i . De plus, nous nous limitons à des NFs faiblement à modérément dopés (de $N_d = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

3.2.3.1 Barrière de potentiel

La création d'une barrière de potentiel entre un métal et un semiconducteur s'explique en étudiant le diagramme de bandes d'énergie de la jonction MS. Le diagramme de bande d'un semiconducteur a été introduit au chapitre précédent (figure 2.12). Les métaux ont une structure de bandes différentes. Ces matériaux ont une conductivité très élevée due à une forte densité d'électrons libres dans leur bande de conduction (BC). La BC d'un métal n'est pas saturée, c'est à dire que les électrons libres n'occupent pas tous les niveaux d'énergie. Les niveaux inférieurs au niveau de Fermi du métal E_{FM} sont remplis tandis que les niveaux supérieurs à E_{FM} sont vides. On définit le travail de sortie du métal $\phi_M = E_0 - E_{FM}$ qui représente l'énergie minimale à apporter au métal pour en arracher un électron. E_0 est le niveau d'énergie du vide. De même, l'affinité électronique $\chi_e = E_0 - E_C$ est l'énergie minimale à apporter au semiconducteur pour hisser les électrons à E_0 et les en extraire. χ_e est définie par rapport au bas de la BC car le niveau de Fermi du semiconducteur E_{FS} n'est pas fixe et évolue en fonction de la température et du dopage.

Le processus de création de barrière de potentiel entre un métal et un semiconducteur de type N est illustré en figure 3.13. Dans un premier temps, le métal et le semiconducteur sont isolés électriquement par la présence de vide entre eux deux (figure 3.13 a)). Le niveau d'énergie du vide est plat ce qui signifie qu'il n'y a pas de champ électrique entre les deux solides. On remarque cependant que les niveaux de Fermi n'ont pas la même valeur. Lorsque l'on rapproche les deux solides (figure 3.13 b)), les niveaux de Fermi s'égalisent, ce qui entraîne l'apparition d'un champ électrique \mathbf{E} et un « basculement » du niveau du vide. Les électrons libres près de la surface du semiconducteur sont repoussés par \mathbf{E} et une zone de charge

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

d'espace (ZCE) apparaît. Ce phénomène se traduit par une courbure des bandes du semiconducteur. De même, une ZCE apparaît dans le métal mais, du fait de la forte densité en électrons libres, celle-ci s'étend sur une très faible distance (≤ 1 nm) et la courbure des bandes est négligeable. Sur la figure 3.13 c), les deux solides sont en contact et forment une jonction MS. La différence entre ϕ_M et χ_e entraîne une courbure supplémentaire des bandes du semiconducteur et l'apparition d'une barrière de potentiel de hauteur $\phi_B = \phi_M - \chi_e$ (vue du côté du métal). Du côté du semiconducteur, la ZCE est une zone de déplétion en électrons où apparaît une charge fixe qN_d due à la présence d'impuretés ionisées. Cette charge crée un champ électrique et entraîne l'apparition d'un potentiel interne ψ dont le maximum noté V_D est communément appelé potentiel de diffusion. ψ régule la diffusion d'électrons entre le métal et le semiconducteur (le calcul de ψ est détaillé en Annexe C). Les électrons libres du semiconducteur voient donc une barrière de potentiel de hauteur qV_D .

L'expression de ϕ_B donnée plus haut est assez simpliste. En pratique, la hauteur de barrière de potentiel effective ϕ_{Be} est abaissée par l'effet de force-image. A l'approche de l'interface MS, un électron du semiconducteur induit une charge positive fictive dans le métal. Ces deux charges de signes opposés ont tendance à s'attirer, facilitant ainsi le passage de l'électron dans le métal. Au niveau du diagramme de bande, ceci se traduit par un abaissement de la barrière de potentiel d'autant plus important que la jonction est polarisée en inverse [111]. Ce phénomène est illustré sur la figure 3.14.

On a finalement $\phi_{Be} = \phi_B - \phi_{FI}$ avec :

$$\phi_{FI} = \left| \frac{q^3 N_d (V_D - V_{MS})}{8\pi^2 \epsilon_{33}^S} \right| \quad (3.19)$$

Le courant électrique qui circule à travers la jonction provient des porteurs de charge pouvant franchir la barrière de potentiel. Dans la partie qui suit, nous allons étudier les principaux mécanismes de transports qui peuvent être mis en jeu.

3.2.3.2 Mécanismes de transport de courant

Cinq mécanismes de transport de charges peuvent être mis en jeu et permettre aux porteurs de charge de franchir la barrière de potentiel à l'interface MS [111]. Concernant les dispositifs à base de NFs de ZnO, les mécanismes prévalents sont l'effet thermoïonique et l'effet tunnel [65, 18, 19]. L'effet thermoïonique est dû aux électrons de la BC ayant un niveau d'énergie suffisant pour franchir la barrière de

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

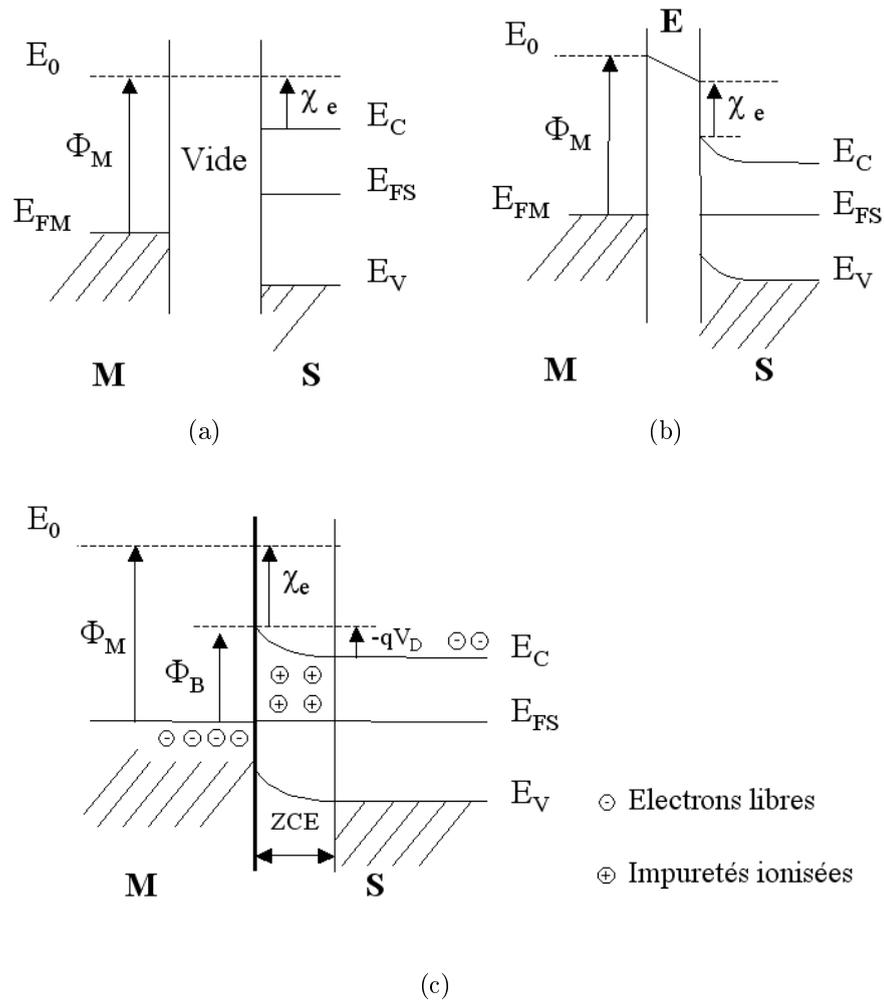


FIGURE 3.13 – Diagramme de bande du métal et du semiconducteur a) isolés électriquement et géométriquement, b) reliés électriquement et c) en contact.

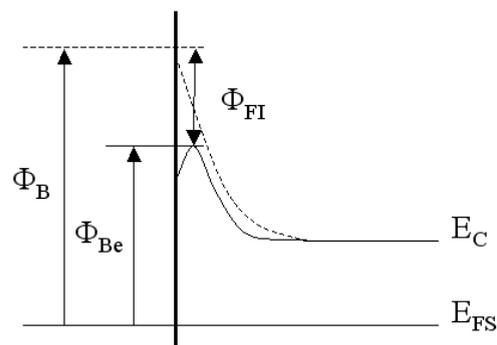


FIGURE 3.14 – Abaissement de la barrière de potentiel dû à la force-image.

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

potentiel. L'effet tunnel décrit la probabilité pour les électrons de franchir la barrière de potentiel même si leur niveau d'énergie est inférieur à qV_D . Cet effet se manifeste essentiellement pour des NFs fortement dopés ($N_d \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). La comparaison du paramètre $E_{00} = \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_d}{m^* \epsilon_{33}^S}}$ à l'énergie thermique $k\Theta$ permet de déterminer le mécanisme de transport de courant prédominant [25]. Lorsque $k\Theta \gg E_{00}$, l'effet thermoïonique prédomine. A contrario, l'effet tunnel est le principal mécanisme de transport de charges quand $k\Theta \ll E_{00}$. Enfin, on a une combinaison des deux effets dans le cas où $\frac{k\Theta}{10} < E_{00} < 10k\Theta$. La figure 3.15 représente $\frac{E_{00}}{k\Theta}$ en fonction de Θ pour différentes concentrations en impuretés. A $\Theta = 300 \text{ K}$ et $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, on a $\frac{E_{00}}{k\Theta} = 0.09$. Dans le modèle proposé, on considère des NFs légèrement à modérément dopés ($N_d = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). On peut donc négliger l'effet tunnel à température ambiante, l'effet thermoïonique étant le seul mécanisme de transport de courant pris en compte.

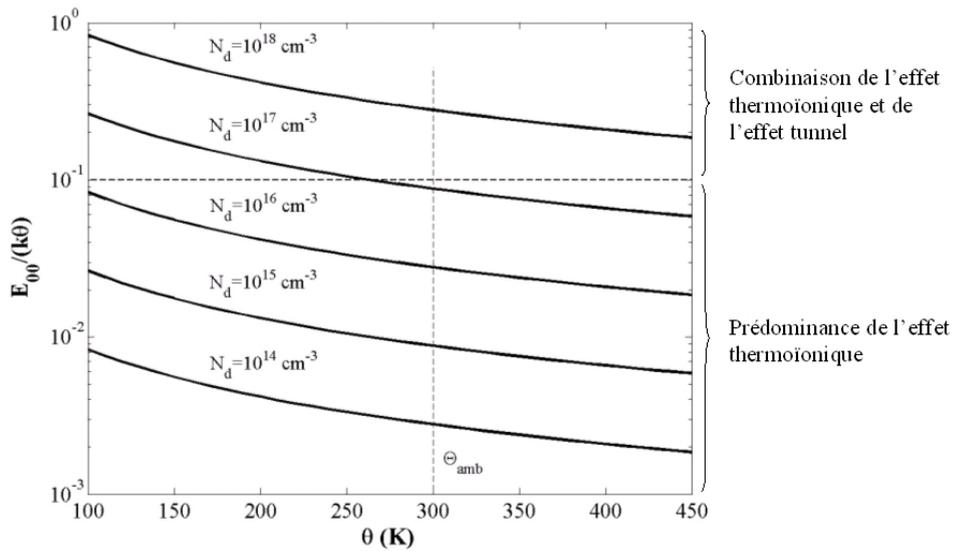


FIGURE 3.15 – Evolution du critère de détermination du mécanisme de transport de charges en fonction du taux de dopage et de la température.

Le courant électrique dans la jonction provient des électrons ayant acquis un niveau d'énergie suffisamment élevé pour franchir la barrière de potentiel. La polarisation de la jonction permet de moduler la hauteur de la barrière et ainsi de réguler le courant électrique total. Ce phénomène est illustré en figure 3.16.

Lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée à la jonction, on est à l'équilibre thermique. Cette situation est représentée en figure 3.16 b). D'après l'équation de continuité, la densité de courant circulant du semiconducteur au métal

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

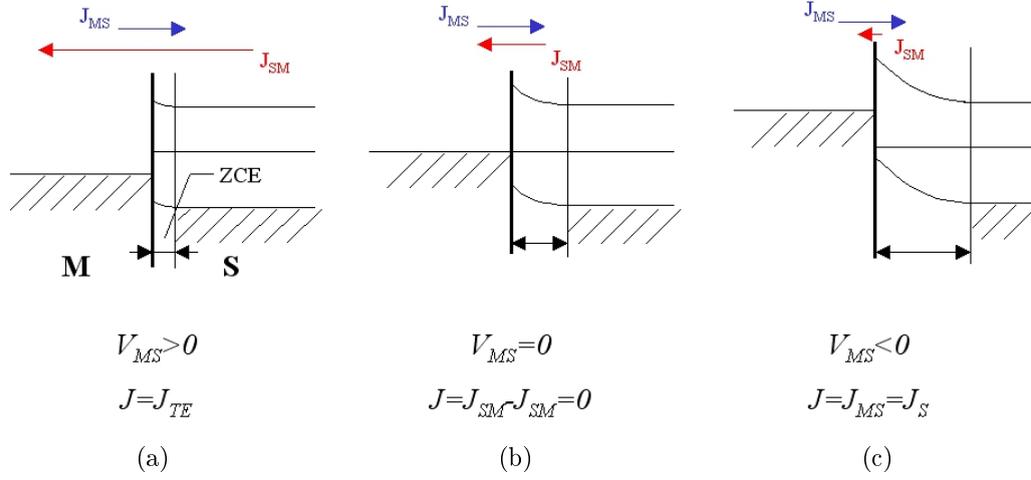


FIGURE 3.16 – Diagramme de bandes de la jonction Schottky a) en polarisation directe, b) à l'équilibre thermique et c) en polarisation inverse.

J_{MS} est égale et opposée en signe à la densité de courant circulant du métal au semiconducteur J_{SM} . De ce fait, aucun courant ne circule. Par ailleurs J_{SM} est quasi-constante quelque soit la tension de polarisation puisque les électrons libres du métal voient la même barrière de potentiel ϕ_{Be} (tout de même légèrement modulée par l'effet de force-image). On a $J_{SM} = J_S$ avec J_S la densité de courant de saturation donnée par :

$$J_S = A^* \Theta^2 e^{\frac{qV_D}{k\Theta}} \quad (3.20)$$

$A^* = \frac{4\pi qm^*k^2}{h^3}$ est la constante de Richardson effective prenant en compte la masse effective des porteurs de charge dans le semiconducteur.

En appliquant une différence de potentiel V_{MS} positive entre le métal et le semiconducteur, on polarise la jonction en direct. La hauteur de la barrière de potentiel vue par les électrons du semiconducteur diminue de qV_{MS} et la longueur de la ZCE diminue (cf. figure 3.16 a)). Le densité de courant totale est alors $J = J_{SM} - J_{MS} = J_{SM} - J_S$ avec $J_{SM} = J_{TE}$ la densité de courant due à l'effet thermoïonique :

$$J_{TE} = J_S \left(e^{\frac{qV_{MS}}{k\Theta}} - 1 \right) \quad (3.21)$$

En polarisation négative ($V_{MS} < 0$), la hauteur de barrière augmente de qV_{MS} et la ZCE s'étend dans le NF (cf. figure 3.16 c)). L'apport d'énergie nécessité par

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

les électrons pour franchir la barrière de potentiel est si élevé que $J_{SM} \approx 0$. La densité totale de courant est dans ce cas égale à J_S . En polarisation directe comme en inverse, la longueur de la ZCE est :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_{33}^S(V_D - V_{MS})}{qN_d}} \quad (3.22)$$

Le circuit équivalent de la jonction est présenté dans la partie suivante. Il est établi à partir des équations (3.21) et (3.22).

3.2.3.3 Circuit équivalent du contact Schottky

La jonction MS possède deux modes de fonctionnement régis par les équations (3.21) et (3.22). En polarisation inverse, la ZCE s'étend à l'intérieur du NF. Du fait de la déplétion en électron, une charge positive de densité volumique qN_d provenant des défauts de la maille cristalline de type Zn_i y est stockée. D'après l'équation (3.22), la longueur de la ZCE, notée W , est modulée par V_{MS} . La charge totale stockée dans la ZCE varie donc avec V_{MS} . Ce phénomène peut se modéliser par une capacité dynamique C_{ZCE} dont l'expression littérale est :

$$C_{ZCE} = A_3 \frac{\epsilon_{33}^S}{W} = A_3 \sqrt{\frac{\epsilon_{33}^S q N_d}{2(V_D - V_{MS})}} \quad (3.23)$$

Le circuit équivalent de la jonction MS présenté en figure 3.17 est complété par une conductance dynamique G_J connectée en parallèle dépendant du courant d'origine thermoïonique pouvant circuler à travers la jonction. En polarisation directe, la ZCE disparaît lorsque $V_{MS} \geq V_D$. Le circuit équivalent se réduit à la seule conductance dynamique. Quelle que soit la polarisation, G_J est déterminée par la dérivée de la densité de courant J par rapport à la tension de polarisation V_{MS} :

$$G_J = A_3 \frac{dJ}{dV_{MS}} = A_3 \frac{qJ_S}{k\Theta} e^{\frac{qV_{MS}}{k\Theta}} \quad (3.24)$$

Enfin, on peut affiner le modèle en ajoutant au circuit une résistance série R_C modélisant la résistance de contact spécifique entre les deux matériaux.

Ce circuit électrique est non-linéaire puisqu'il contient deux composants dont les valeurs dépendent de la tension appliquée à leurs bornes. La figure 3.18 compare les tensions électriques mesurées aux bornes d'une résistance shunt V_s et de la jonction

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

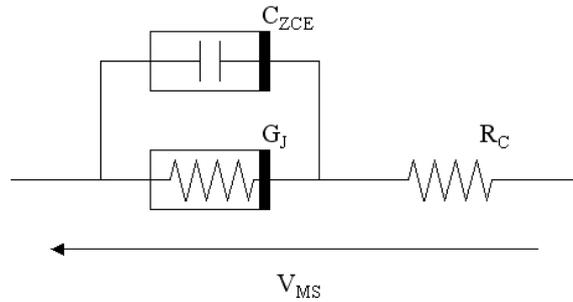


FIGURE 3.17 – Circuit équivalent de la jonction MS.

V_{MS} à la tension délivrée par une source de tension sinusoïdale V_{in} connectée aux bornes du circuit équivalent de la jonction.

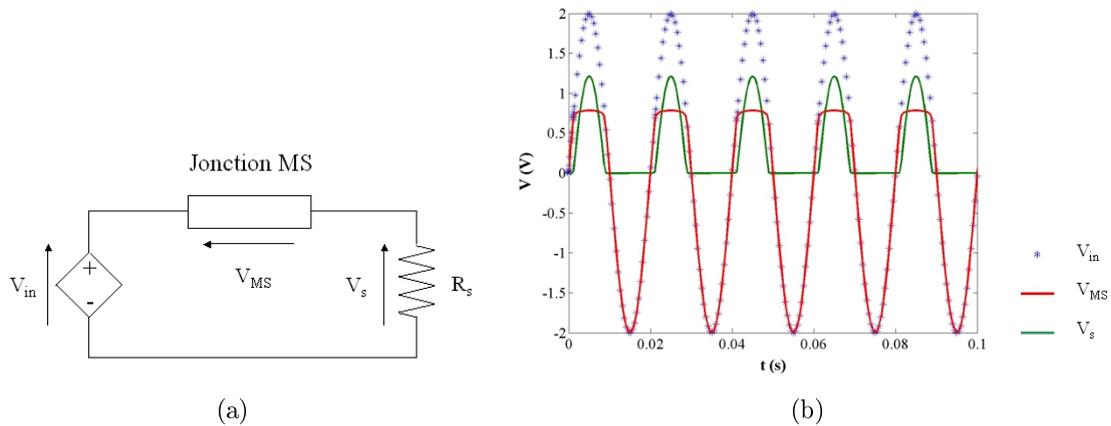


FIGURE 3.18 – a) Circuit de caractérisation de la jonction MS et b) chronogramme des tensions.

Le circuit a un comportement redresseur, la jonction MS réalisant une diode Schottky. On peut remarquer que la nature non-linéaire du circuit n'a pas d'impact sur les lois de Kirchoff puisqu'on vérifie bien $V_{in} = V_{MS} + V_s$. Ces lois dépendent uniquement de la topologie du circuit [134].

3.2.4 Implémentation du circuit équivalent du microgénérateur

Le circuit équivalent d'un NF (cf. figure 3.19) est obtenu en connectant en série le circuit modélisant la conversion électromécanique (cf. figure 3.12 a)) au circuit équivalent du contact électrique (cf. figure 3.17).

Dès lors, l'expression de l'impédance d'un NF est :

3.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT D'UN MICROGÉNÉRATEUR BASÉ SUR UN RÉSEAU DE NANOFILS EN COMPRESSION

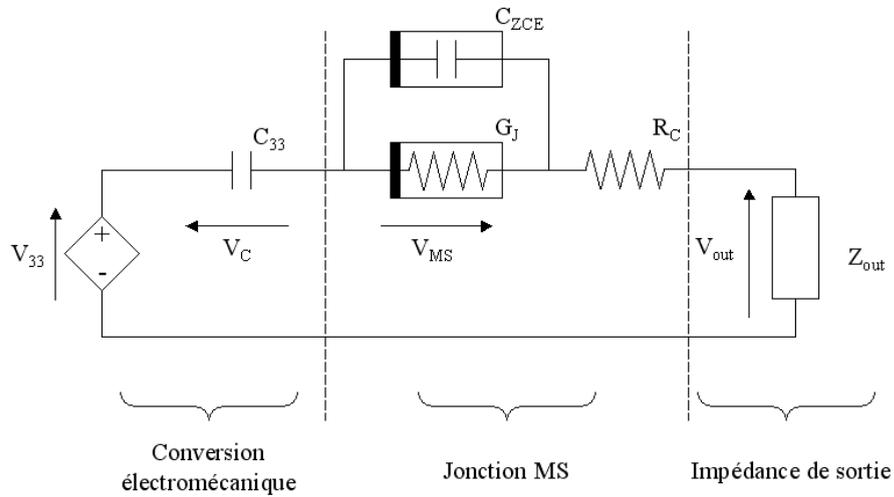


FIGURE 3.19 – Circuit équivalent d'un NF piézo-semiconducteur en mode 33.

$$Z_{NF} = \frac{1}{j\omega C_{33}} + Z_{contact} \quad (3.25)$$

où $Z_{contact} = R_c + \frac{1}{G_J + j\omega C_{ZCE}}$ est l'impédance du contact électrique dépendant de la tension V_{MS} .

En adoptant la démarche présentée au paragraphe 3.2.1, on modélise un microgénérateur basé sur un réseau de NFs en connectant en série ou en parallèle plusieurs circuits comme celui de la figure 3.19. Dans le paragraphe suivant, on présente les résultats de simulation d'un modèle de microgénérateur constitué d'un million de NFs connectés en parallèle et sollicités en compression.

3.3 Etude paramétrique des performances du microgénérateur

Le circuit équivalent du microgénérateur a été implémenté et simulé à l'aide du logiciel Cadence-PSpice[©] :

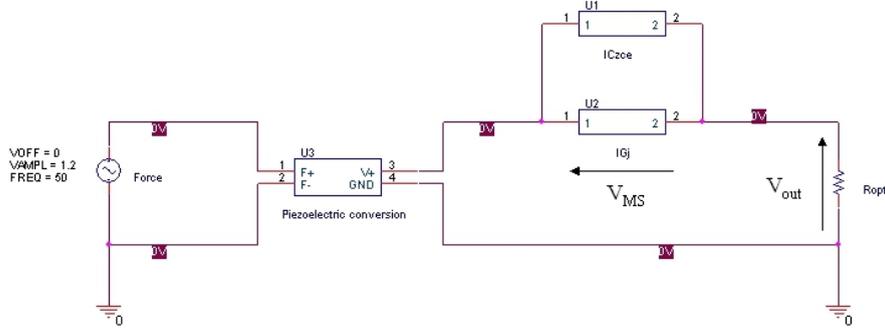


FIGURE 3.20 – Circuit équivalent PSpice[©] du microgénérateur en mode 33.

Ce circuit est composé d'une source de tension sinusoïdale modélisant la source d'excitation mécanique, d'un quadripôle modélisant la conversion piézoélectrique, les composants non-linéaires C_{ZCE} et G_J modélisant le contact électrique sont remplacés par des sources de courant équivalentes explicitées en (3.26). Enfin, le microgénérateur est connecté à une charge résistive variable. La valeur de la charge est ajustée de façon à déterminer la puissance maximale qu'on puisse récupérer.

$$\begin{aligned} I_{C_{ZCE}} &= C_{ZCE}(V_{MS}) \frac{dV_{MS}}{dt} \\ I_{G_J} &= G_J(V_{MS})V_{MS} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Les paramètres susceptibles d'avoir un impact sur la puissance délivrée par le microgénérateur se classent en trois catégories : choix des matériaux, dimensions des NFs et paramètres extérieurs. Pour mener à bien l'étude paramétrique, il est nécessaire d'identifier les paramètres les plus pertinents, ainsi l'étude bibliographique résumée au chapitre 1 nous a servi pour déterminer les paramètres les plus susceptibles de varier. De plus, en repartant des équations du problème, on identifie le rôle de chaque paramètre sur le comportement du générateur. Ainsi, le taux de dopage N_d du ZnO et le métal utilisé pour la réalisation de l'électrode auront un impact sur le comportement du contact électrique. Les dimensions du NF jouent à la fois sur la conversion piézoélectrique et sur le contact électrique. Concernant les paramètres extérieurs, la force appliquée influe directement sur la conversion piézoélectrique, la température du milieu joue quant à elle sur le comportement du

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

contact électrique. Finalement, les paramètres qui sont le plus susceptibles de varier et d'influencer les performances du microgénérateur sont le taux de dopage N_d , la hauteur de barrière ϕ_B , le rayon a et la longueur L des NFs, l'amplitude de la force appliquée F et la température Θ .

Nous avons mené une étude paramétrique du modèle PSpice[®] pour les trois catégories de paramètres identifiées ci-dessus. Pour chaque étude, on fait varier deux paramètres du modèle ainsi que la valeur de la charge résistive R . Ceci permet, pour chaque couple de paramètres (N_d, ϕ_B) , (a, L) et (F, Θ) , de déterminer la valeur de la résistance optimale R_{opt} pour laquelle la puissance délivrée par le microgénérateur atteint une valeur maximale.

3.3.1 Propriétés des contacts électriques

Nous considérons un microgénérateur basé sur un réseau de NFs de dimensions $L = 1 \mu\text{m}$ et $a = 50 \text{ nm}$ (NFs obtenus par des procédés bottom-up par exemple). On fait varier N_d entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} . Comme vu au chapitre 1, le taux de dopage des NFs se situe usuellement entre ces deux valeurs. Le modèle n'est cependant pas adapté pour des NFs fortement dopés ($N_d > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) puisqu'on ne modélise pas le transport de charges par effet tunnel. ϕ_B varie entre 0.5 eV et 1.2 eV, ainsi on peut retrouver les métaux usuels pour la réalisation de contact Schottky sur ZnO (Au, Pt, Ir...). Pour les simulations, nous avons choisi une source de force sinusoïdale d'amplitude $F = 1.2 \mu\text{N}$. L'amplitude de la force est choisie de sorte que la déformation relative maximale induite dans les NFs soit de $S_3 = 0.1\%$. Le choix de la configuration du microgénérateur et des caractéristiques de la source de force utilisées dans le modèle est en partie inspiré par les travaux de S.Xu et al. et G.Zhu et al. [88, 94]. Pour cette étude, la fréquence de la source est fixée de manière arbitraire à $f = 50 \text{ Hz}$. Pour chaque jeu de paramètres $(N_d, \phi_B \text{ et } R)$, on réalise une simulation du circuit dans le domaine temporel sur une durée de 20 périodes afin d'être en régime permanent. On relève alors V_{opt} , I_{opt} et P_{opt} , respectivement la tension aux bornes de R_{opt} , l'intensité traversant R_{opt} et la puissance dissipée sur R_{opt} . R_{opt} est la valeur optimale de la résistance pour laquelle P est maximisée. La figure 3.21 présente les résultats de l'étude paramétrique du contact électrique.

De prime abord, on peut remarquer que la valeur de la résistance optimale R_{opt} est de l'ordre du $\text{G}\Omega$, ce qui peut entraîner l'apparition d'un bruit thermique pouvant nuire aux performances du microgénérateur. Ceci est le cas lorsque l'amplitude de la

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

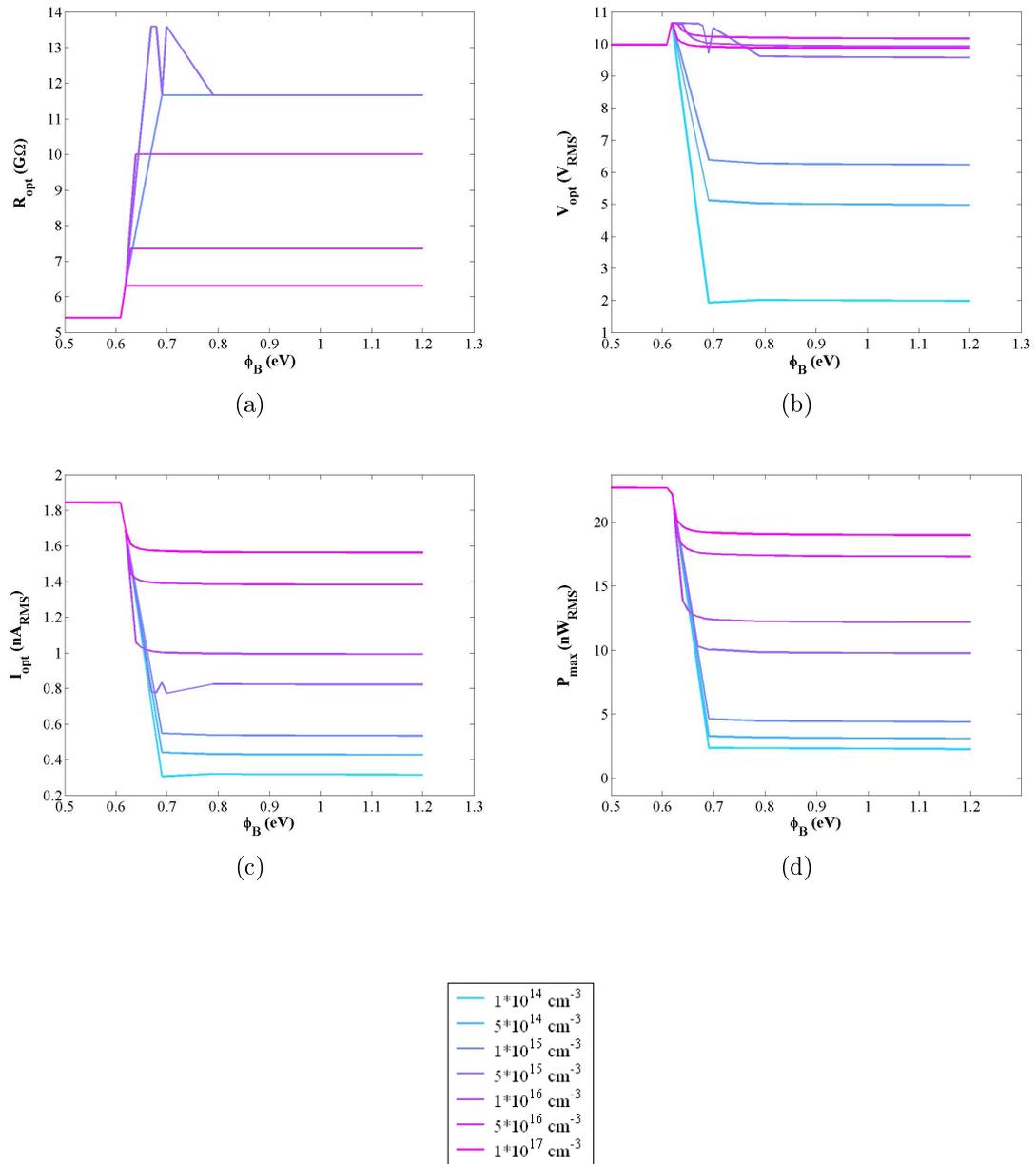


FIGURE 3.21 – Effet des propriétés du contact électrique sur a) R_{opt} , b) V_{opt} , c) I_{opt} et d) P_{opt} .

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

tension et du courant générés par agitation thermique est du même ordre de grandeur que celle de la tension et du courant délivrés par le générateur. Les amplitudes de la tension et du courant de bruit thermique sont déterminées par les relations de Nyquist [135] :

$$\begin{aligned} v_{bt} &= \sqrt{4k_B\Theta R\Delta f} \\ i_{bt} &= \sqrt{\frac{4k\Theta\Delta f}{R}} \end{aligned} \quad (3.27)$$

En supposant un bruit thermique de bande passante $\Delta f = 1$ MHz, on obtient $v_{bt} = 12.9$ mV et $i_{bt} = 1.29$ pA pour une résistance de $R = 10$ G Ω à $\Theta = 300$ K. D'après les résultats de la figure 3.21, on vérifie bien que $V_{opt} \gg v_{bt}$ et $I_{opt} \gg i_{bt}$.

Les résultats de l'étude montrent l'existence de deux types de comportement selon la valeur de ϕ_B . Sur la figure 3.21-d, on voit que lorsque $\phi_B \leq 0.62$ eV, la puissance délivrée par le microgénérateur est indépendante du taux de dopage N_d . C'est notamment le cas avec une électrode en or ($\phi_B = 0.6$ eV). Lorsque $\phi_B \geq 0.7$ eV, la puissance délivrée par le microgénérateur dépend fortement de N_d . Ce cas peut être rencontré lorsque l'électrode est en platine ($\phi_B = 1.2$ eV). Afin d'interpréter le comportement du microgénérateur, il faut raisonner sur l'évolution de l'impédance équivalente du microgénérateur $Z_{\mu G}$. Dans le cas étudié ici, nous considérons un réseau de NFs homogène connectés en parallèle. On peut donc écrire $Z_{\mu G} = \frac{Z_{NF}}{N}$ avec N le nombre de NFs constituant le microgénérateur. En reprenant les équations (3.23) et (3.24), on remarque qu'à N_d constant, C_{ZCE} et G_J diminuent lorsque ϕ_B augmente, ainsi le terme $Z_{contact}$ dans l'expression de Z_{NF} (cf équation (3.25)) augmente. Nous étudions maintenant le cas où N_d varie à ϕ_B fixée lorsque $\phi_B \geq 0.7$ eV. Lorsque N_d diminue, C_{ZCE} diminue, G_J restant constant. Le terme $Z_{contact}$ de (3.25) augmente. Ainsi, lorsque ϕ_B augmente et N_d diminue, l'impédance du microgénérateur $Z_{\mu G}$ augmente. Ceci est illustré sur la figure 3.21-a représentant l'évolution de R_{opt} qui est une image de $Z_{\mu G}$.

En outre, V_{33} est indépendante de ϕ_B et de N_d d'après 3.18. Pour une même tension V_{33} , la puissance délivrée dépend de $Z_{\mu G}$. Ainsi P_{opt} diminue à mesure que N_d diminue et que ϕ_B augmente comme représenté en figure 3.21-d. Enfin, les résultats présentés en figure 3.21-b et 3.21-c sont cohérents avec ce qui a été décrit précédemment. A mesure que N_d diminue et que ϕ_B augmente, $Z_{\mu G}$ augmente mais V_{33} reste constant. Ainsi, I_{opt} et V_{opt} diminuent.

Pour comprendre ce qui se passe dans la zone où $\phi_B \leq 0.62$ eV, nous allons étudier le comportement transitoire de la jonction. Pour ce faire, nous comparons deux

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

microgénérateurs où seul le type d'électrode varie. Nous étudions une configuration Pt-ZnO et une configuration Au-ZnO. On fixe $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le courant circulant à travers la jonction est représenté sur la figure 3.22.

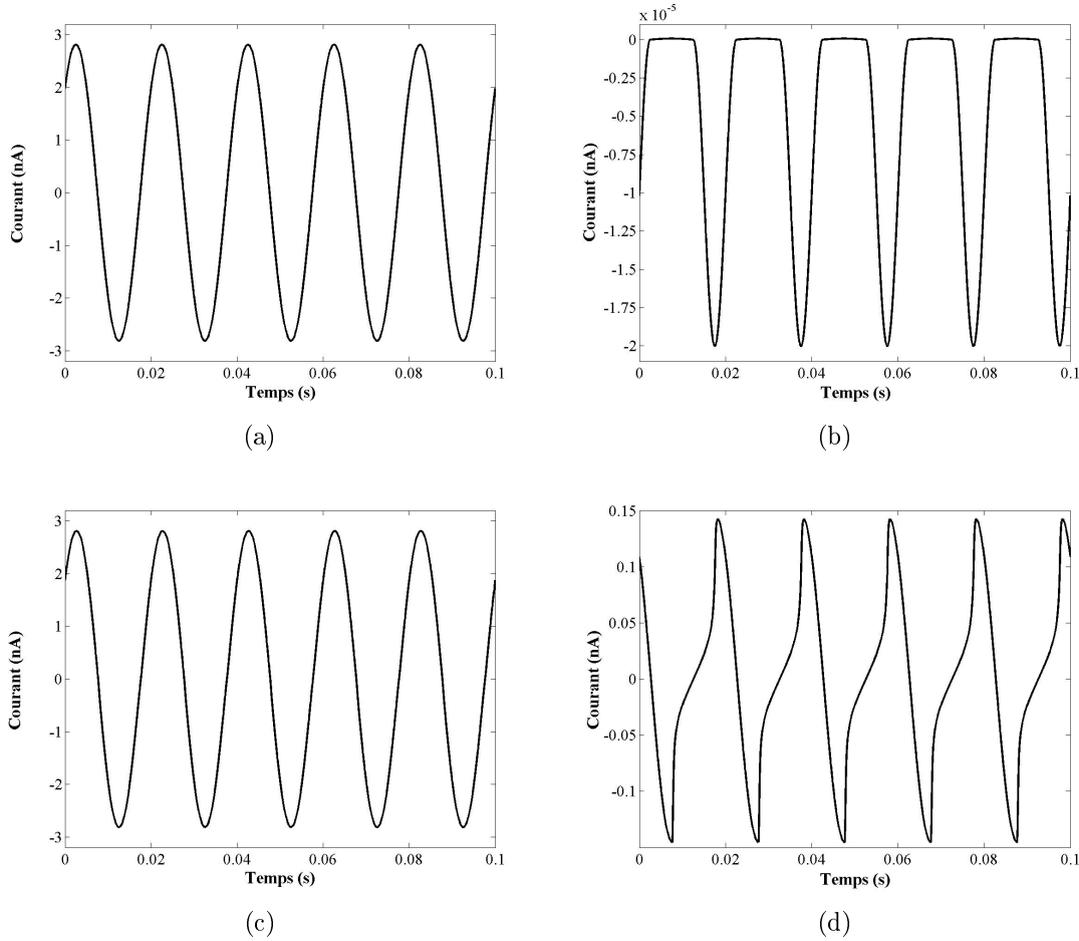


FIGURE 3.22 – Courant traversant a) C_{ZCE} et b) G_J pour une jonction Pt-ZnO et c) C_{ZCE} et d) G_J pour une jonction Au-ZnO.

Lorsqu'on utilise une électrode en Pt, on remarque un effet redresseur sur I_{G_J} le courant traversant G_J (figure 3.22-b). Ce courant est très faible et atteint seulement quelque fA. Le courant $I_{C_{ZCE}}$ traversant C_{ZCE} est représenté en figure 3.22-a. Il est parfaitement sinusoïdal et atteint une valeur maximale de 2.8 nA. Cela signifie que C_{ZCE} se comporte de manière quasi-linéaire (le taux de distorsion harmonique calculé à l'aide de PSpice[©] est $\frac{I_1}{I_0} < 2\%$). Globalement, on n'a pas d'effet redresseur et la jonction se comporte comme une capacité linéaire. Concernant la jonction Au-ZnO, $I_{C_{ZCE}}$ a un comportement non-linéaire contrairement à I_{G_J} . I_{G_J} atteint une valeur maximale de 2.8 nA, soit une densité de courant $J_{G_J} = \frac{I_{G_J}}{NA_3} = 4.31 \times 10^{-5}$

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

A.cm^{-2} . Pour un contact Au-ZnO, la densité de courant de saturation est $J_S \approx 5 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, on a donc $J_{GJ} < J_S$. Pour cette configuration de microgénérateur et pour une amplitude de force donnée ($F = 1.2 \mu\text{N}$), la densité de courant calculée est inférieure à J_S tant que $\phi_B \leq 0.62 \text{ eV}$. Dans cette zone, il ne peut pas y avoir d'effet redresseur et, d'après les résultats de simulation, la jonction se comporte globalement comme un contact ohmique.

Les propriétés des matériaux formant le contact électrique ont bien un impact sur le comportement du microgénérateur et sur la puissance qu'il délivre. Contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre, il n'y a pas d'effet redresseur. Cependant, ceci est représentatif de la structure du microgénérateur étudié ici. On ne peut donc pas extrapoler ce résultat à d'autres modes d'excitation des NFs. L'étude d'autres configurations de microgénérateurs comme les microgénérateurs basés sur un réseau de NFs en flexion [85, 86] nécessite le développement d'autres modèles, pouvant s'appuyer sur la stratégie de modélisation présentée dans ce chapitre.

3.3.2 Dimensions des nanofils

Nous étudions à présent l'impact des dimensions des NFs sur les performances du microgénérateur : une des deux dimensions varie (L ou a), toutes les autres variables sont fixées par ailleurs ($N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $F = 1.2 \mu\text{N}$ et $\Theta = 300 \text{ K}$). Les simulations sont effectuées pour 2 types de métallisation (Au et Pt). En suivant la même stratégie de calcul qu'au paragraphe précédent, on détermine V_{opt} , I_{opt} et P_{opt} respectivement la tension aux bornes de R_{opt} , le courant et la puissance correspondants. Puisque les dimensions des NFs varient, il est aussi judicieux de représenter la puissance par unité de volume de matériau actif P_{dens} . Cette densité de puissance ne prend pas en compte le volume du dispositif. Si les dimensions du dispositif sont connues, il sera évidemment préférable de calculer la puissance par unité de volume du dispositif ou bien la figure de mérite définie au chapitre 1. Enfin, pour étudier l'effet de la métallisation sur les performances du microgénérateur, on définit $\Delta P_{dens} = \left| \frac{P_{dens/Au} - P_{dens/Pt}}{P_{dens/Au}} \right|$ la différence de densité de puissance atteinte dans le cas d'une métallisation Au et celle atteinte pour une métallisation Pt.

3.3.2.1 Rayon des nanofils

Le rayon a varie entre 50 et 200 nm. Afin de rester dans le domaine de validité du modèle et de considérer le NF comme un barreau en mode 33, on doit avoir un facteur de forme $f_{forme} = \frac{L}{2a} \geq 10$, soit $L \geq 4 \mu\text{m}$ pour $a = 200 \text{ nm}$. Les résultats

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

présentés concernent donc un réseau de NFs de longueur $L = 4 \mu\text{m}$. La figure 3.23 présente les performances du microgénérateur pour des rayons variant de 50 à 200 nm. Les courbes bleues et vertes concernent respectivement la métallisation Au et Pt.

La valeur du rayon des NFs a un impact à la fois sur le comportement mécanique et électrique du microgénérateur. Lorsque le rayon d'un NF diminue et pour une même force appliquée, la déformation relative S_3 augmente. La tension V_{33} augmente car elle est proportionnelle à S_3 , elle-même inversement proportionnelle à a^2 (à partir du schéma électrique équivalent, on trouve $S_3 = \frac{s_{33}^D}{1-g_{33}^2/\beta_{33e}^S} \frac{F-N(V_{opt}+V_{MS})}{A_3}$ sachant que $F = \frac{\beta_{33}^T C_{33}}{g_{33}} V_{33}$). Ainsi les tensions V_{33} et V_{opt} augmentent de manière quadratique à mesure que a diminue comme le montre la figure 3.23-b. La valeur du rayon n'a pas d'impact sur I_{opt} comme on peut le voir sur 3.23-c. Effectivement, si V_{opt} est inversement proportionnelle à a , il en est de même pour Z_{NF} et donc $Z_{\mu G}$: le fait de diminuer le rayon des NFs diminue la surface d'électrode. Ainsi, les termes C_{33} et C_{ZCE} de Z_{NF} diminuent. Ceci est visible sur la figure 3.23-a qui représente la valeur de R_{opt} en fonction de a . Sur la figure 3.23-d on voit qu'à force égale, les microgénérateurs basés sur les réseaux de NFs les plus fins délivreront une puissance plus élevée. Dans le cas étudié, les niveaux de puissance sont intéressants, puisque pour un réseau de NFs de rayon $a = 50 \text{ nm}$, on atteint $P_{opt} = 90 \text{ nW}_{RMS}$. De plus, en réduisant le rayon des NFs, P_{dens} est maximisée et atteint $3.5 \text{ mW}_{RMS} \cdot \text{mm}^{-3}$ (figure 3.23-e). Cette valeur est comparable aux puissances par volume de matériau actif de dispositifs de récupération d'énergie à base de NFs présentés dans [88, 94]. Finalement, à rayons égaux, les microgénérateurs les plus performants sont ceux utilisant une électrode en Au, avec un gain de densité de puissance de l'ordre de 3 à 5% par rapport à ceux métallisés Pt comme montré sur la figure 3.23-f.

3.3.2.2 Longueur des nanofils

On fixe ici $a = 50 \text{ nm}$. La figure 3.24 présente les performances du microgénérateur pour des longueurs variant de 1 à $4 \mu\text{m}$. Les courbes bleues et vertes concernent respectivement la métallisation Au et Pt.

Si la déformation S_3 est indépendante de la longueur L , celle-ci a néanmoins un impact sur le comportement électrique du microgénérateur. Effectivement, $Z_{\mu G}$ est proportionnelle à L à travers la capacité C_{33} comme le montre la figure 3.24-a. De même V_{33} est proportionnelle à L , ainsi la tension délivrée V_{opt} augmente à mesure que L augmente, préservant ainsi le courant I_{opt} (figures 3.24-b et 3.24-c). Ainsi, la

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

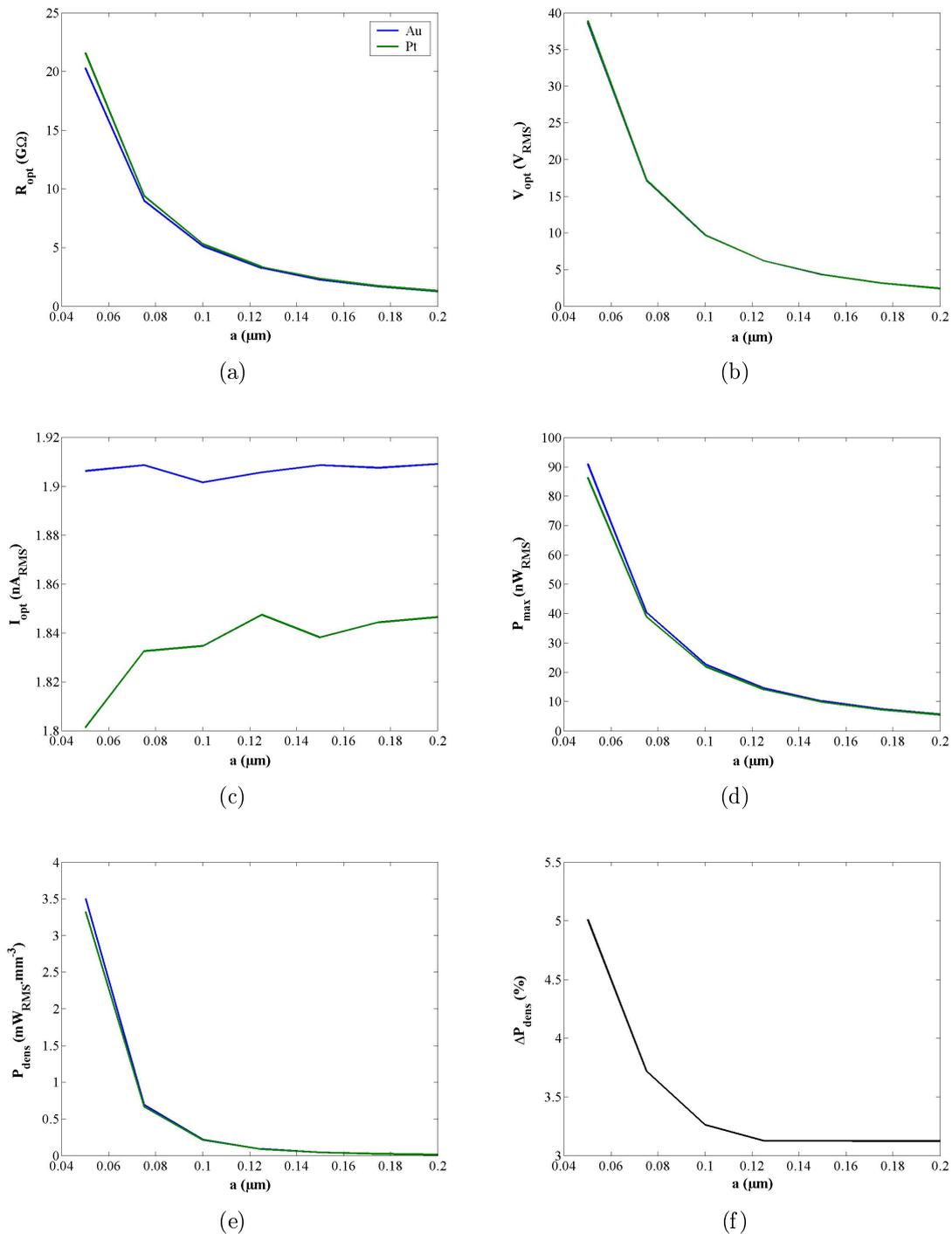


FIGURE 3.23 – Effet du rayon des NFs sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens} .

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

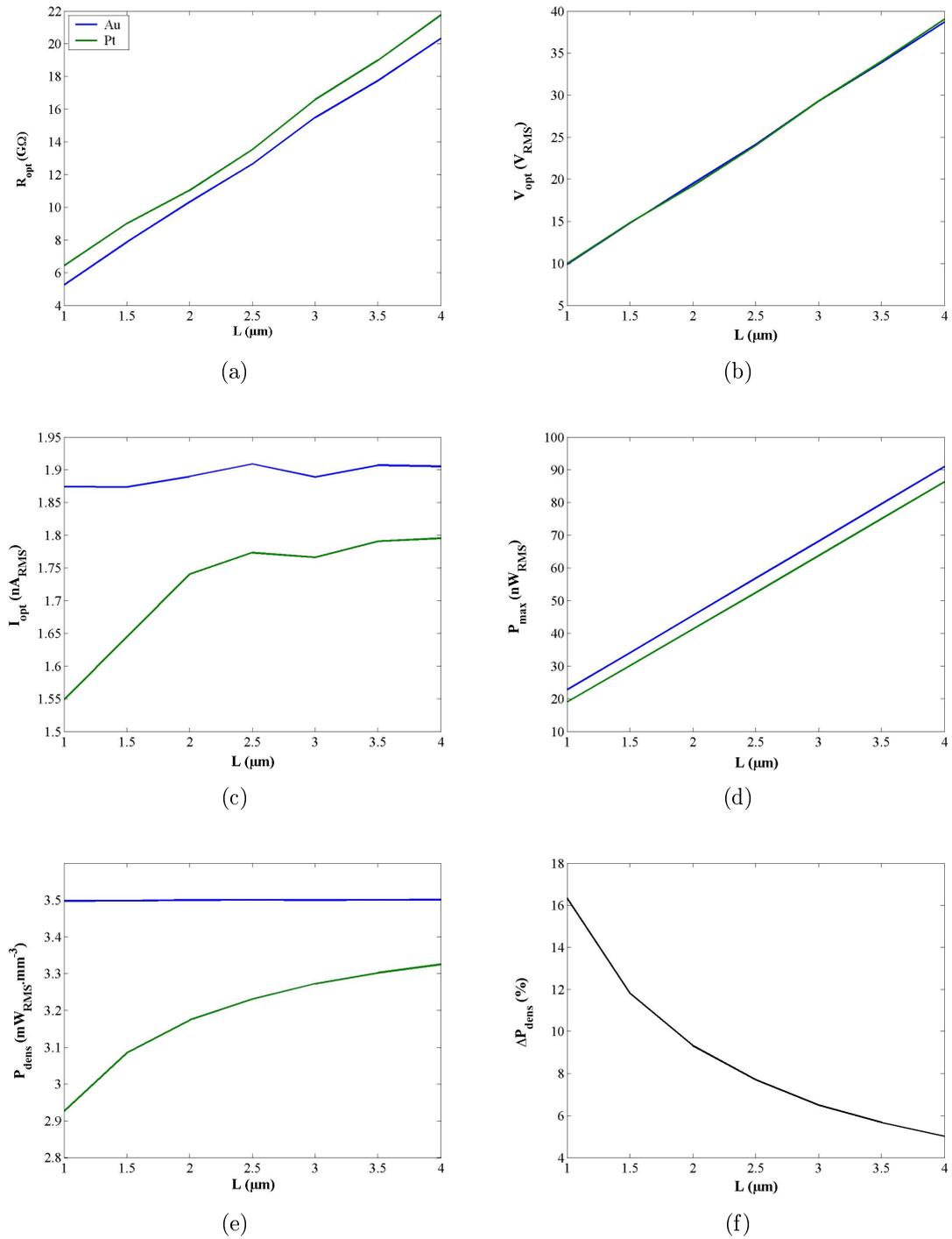


FIGURE 3.24 – Effet de la longueur des NFs sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens} .

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

puissance dissipée sur R_{opt} est proportionnelle à L et atteint un maximum de 90 nW_{RMS} pour les NFs les plus longs (figure 3.24-d). Il est intéressant de voir qu'à rayon fixé, P_{dens} est constante, quelle que soit L pour une métallisation Au. Ceci n'est plus vrai pour une métallisation Pt, cependant on peut remarquer que P_{dens} tend vers un maximum pour des réseaux de NFs plus longs (figure 3.24-e). Encore une fois, la figure 3.24-f montre que les microgénérateurs les plus performants sont ceux utilisant une électrode en Au, avec un gain en densité de puissance non négligeable par rapport à ceux métallisés Pt (16 % pour les NFs les moins longs).

Pour une force donnée, on voit que P_{dens} est indépendante de L et qu'elle est maximisée pour des NFs de faibles rayons. Cependant, il n'est pas forcément avantageux d'avoir un réseau de NFs le plus fin possible, puisqu'on va augmenter l'impédance du microgénérateur. Si $Z_{\mu G}$ est trop élevée, il sera difficile voire impossible d'extraire les charges électriques générées par des forces de faible amplitude (typiquement $F < 0.1 \mu\text{N}$). Il faut faire un compromis dans le choix des dimensions du réseau de NFs, en gardant à l'esprit que $Z_{\mu G} \propto L$ et $Z_{\mu G} \propto \frac{1}{a^2}$. Les microgénérateurs basés sur des réseaux de NFs présentant un plus gros rayon auront une impédance moindre, de plus les NFs pourront supporter des forces de plus grande amplitude.

3.3.3 Paramètres extérieurs

Nous étudions finalement l'impact des paramètres extérieurs que sont la force F et la température Θ . Nous ne présentons que les résultats concernant F en figure 3.25, l'impact de Θ ne s'étant pas révélé significatif sur une plage de 150 K à 500 K. Les simulations ont été menées pour un réseau de NFs de longueur $L = 2 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 100 \text{ nm}$. F varie de 1.2 à 4.8 μN , valeur pour laquelle la déformation relative atteint $S_3 = 0.1\%$.

Comme V_{33} est proportionnelle à F , la tension V_{opt} augmente lorsque F augmente (figure 3.25-b). R_{opt} étant quasiment indépendante de F (figure 3.25-a), I_{opt} , P_{opt} et P_{dens} sont maximisés lorsque l'amplitude de F est maximale. Encore une fois, les microgénérateurs les plus performants sont ceux utilisant une électrode en Au, avec un gain en densité de puissance atteignant plus de 9% par rapport à ceux métallisés Pt.

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

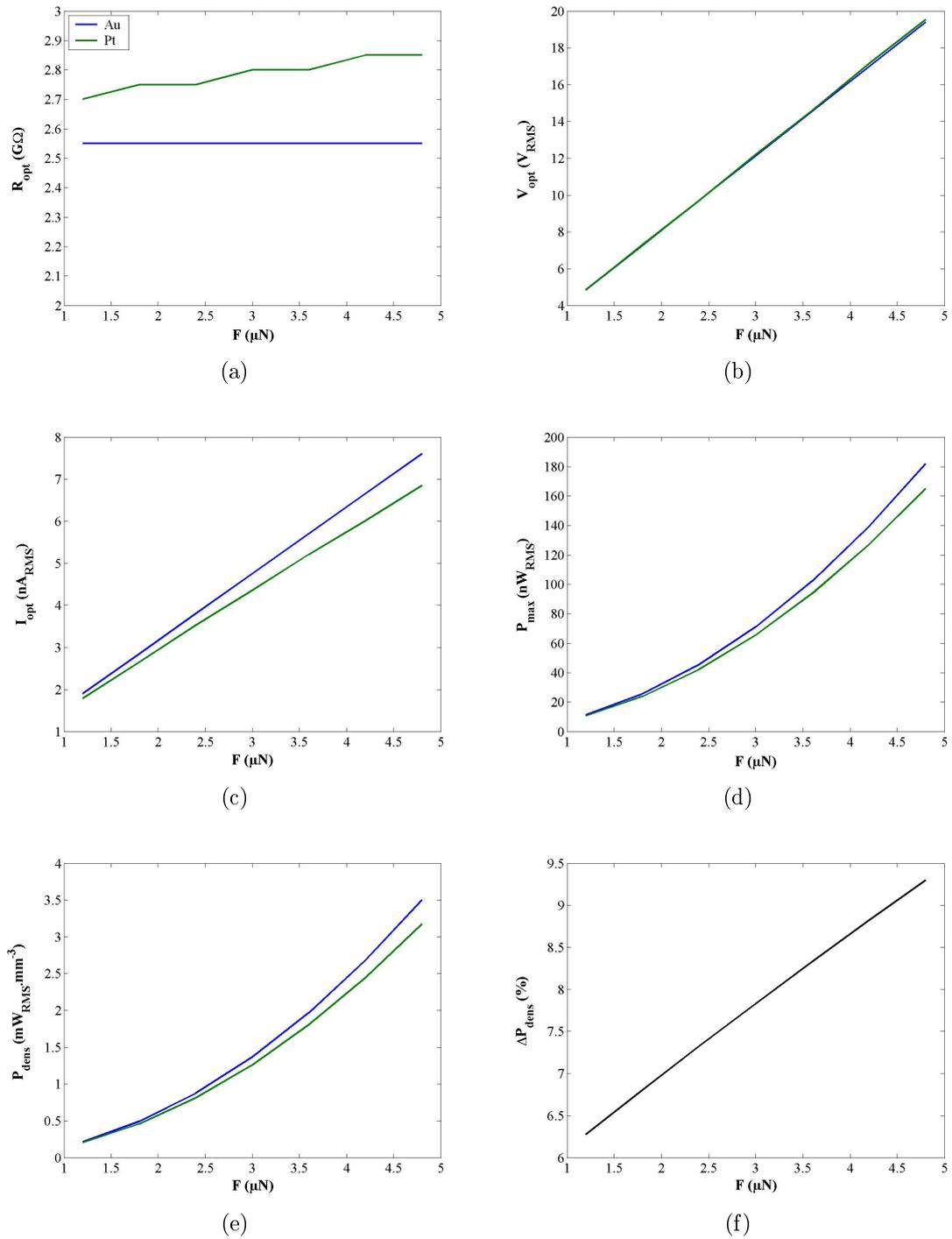


FIGURE 3.25 – Effet de l'amplitude de la force sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens} .

3.3.4 Effet de la répartition statistique des dimensions des nanofils

Les procédés de croissance « bottom-up » ne permettent pas un contrôle fin des dimensions et de l'orientation des NFs. Comme les propriétés électromécaniques des NFs dépendent de leurs dimensions, la répartition statistique des propriétés géométriques du réseau de NFs a un effet sur les performances du microgénérateur. Dans les résultats de simulations présentés ci-dessus, nous avons considéré un réseau de NFs parfaitement homogène en dimensions et en orientation. Ce cas idéal peut sembler assez éloigné de dispositifs réels. Cependant, il nous a permis d'identifier les paramètres cruciaux, leur rôle et leur impact sur le fonctionnement et les performances du microgénérateur. Grâce à l'approche circuit équivalent et son implémentation sous PSpice[®], il est tout à fait possible d'étudier l'effet de la répartition statistique des dimensions des NFs. Ici, nous modélisons un microgénérateur basé sur un réseau constitué d'un million de NFs de longueur $L = 1\mu m$ et dont les rayons ont une répartition de type gaussienne. Nous fixons le rayon moyen, minimal et maximal du réseau comme suit : $\bar{a} = 50$ nm, $a_{min} = 27.5$ nm et $a_{max} = 72.5$ nm. Le rayon minimal est $\lambda_{DB}/2$, qui est la limite du domaine de validité de notre modèle. Sur la figure 3.26, on représente la répartition du nombre de NFs suivant leur rayon pour différentes valeurs de l'écart-type σ comprises entre 0 et 10 nm. Par ailleurs, on fixe les autres paramètres du modèle aux valeurs suivantes : $N_d = 10^{17}$ cm⁻³, $F = 1.2$ μ N, $\Theta = 300$ K. Les simulations sont effectuées pour des métallisations or (courbes bleues) et platine (courbes vertes).

Les performances du microgénérateur sont représentés sur la figure 3.27 pour $0 \leq \sigma \leq 20$ nm. La répartition statistique des dimensions des NFs a bien un impact non négligeable sur les performances du microgénérateur. En effet, lorsque l'écart-type σ du réseau de NFs augmente, on peut voir sur la figure 3.27-a une diminution de R_{opt} (et donc de $Z_{\mu G}$) ainsi que de V_{opt} . Le courant délivré I_{opt} est peu influencé par σ et reste quasiment constant (figure 3.27-c). Finalement, les microgénérateurs présentant les réseaux de NFs les moins homogènes voient une diminution de leur performances, puisque P_{opt} et P_{dens} seront plus faibles pour les valeurs de σ les plus élevées (figures 3.27-d et 3.27-e). Suivant le matériau utilisé pour réaliser l'électrode, P_{dens} subit une diminution de 10% pour l'Au et de 18% dans le cas du Pt. Encore une fois, il est plus intéressant d'avoir une métallisation Au, puisque les performances du microgénérateur en terme de densité de puissance sont plus grandes de 16% à 20% par rapport à une métallisation Pt (voir figure 3.27-f).

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

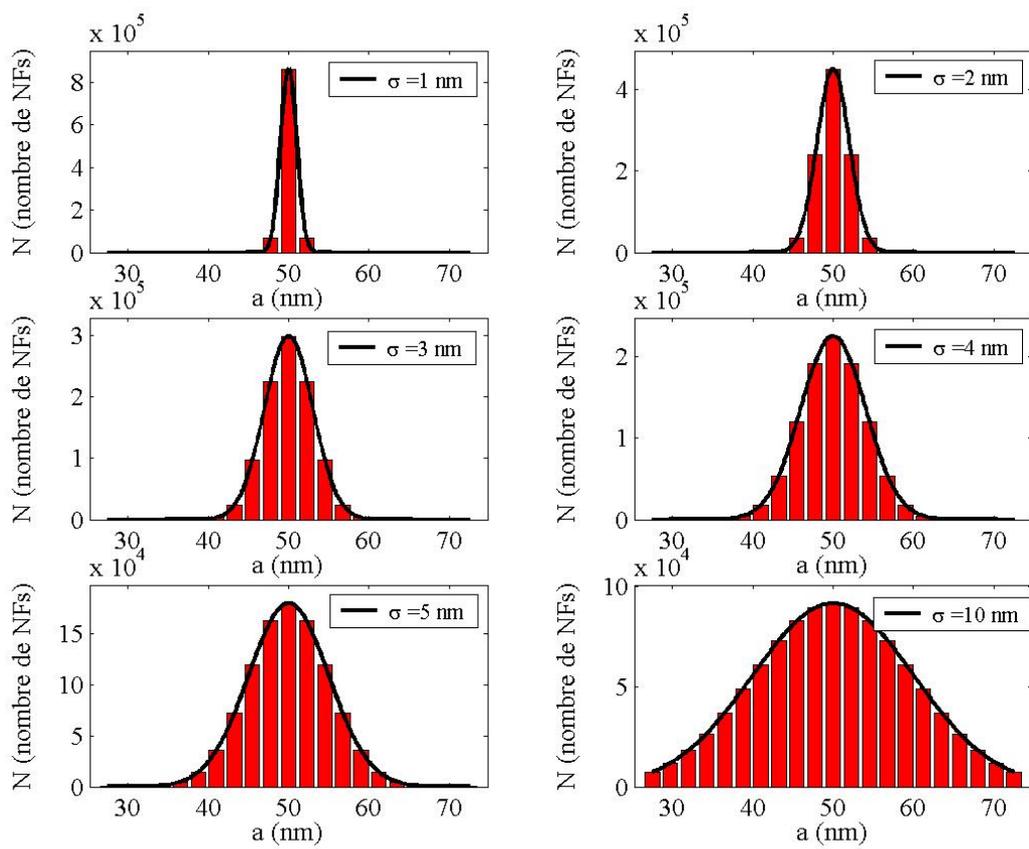


FIGURE 3.26 – Répartition du rayon des NFs pour quelques valeurs de σ .

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

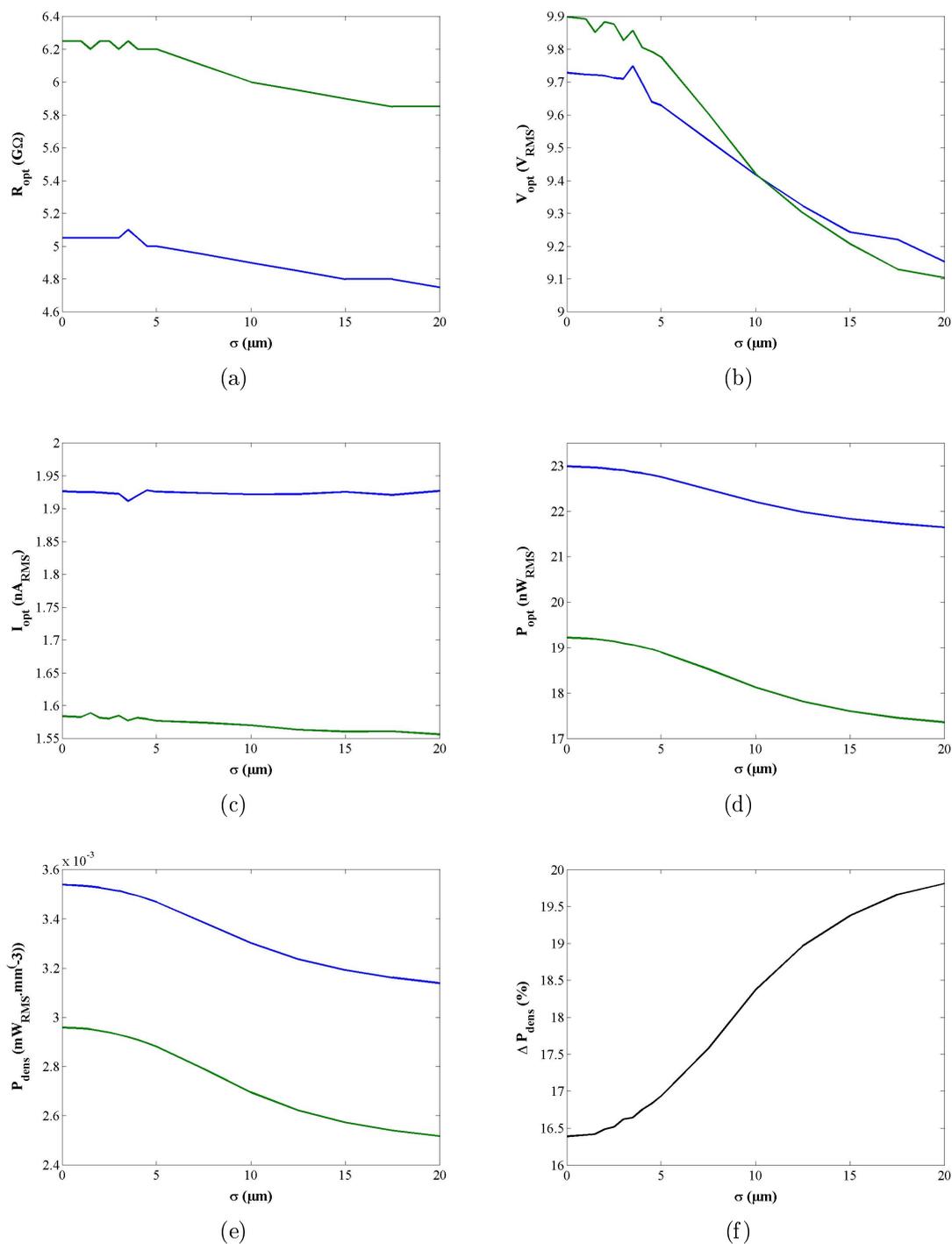


FIGURE 3.27 – Effet de la répartition statistique du rayon des NFs sur a) R_{opt} , b) V_{opt} et c) I_{opt} , d) P_{opt} , e) P_{dens} et f) ΔP_{dens} .

3.3.5 Conclusion

A travers ce chapitre, le circuit équivalent d'un NF en mode 33 a été établi. Nous avons démontré que la modélisation de microgénérateurs basés sur des réseaux de NFs doit inclure les propriétés piézoélectriques et semiconductrices du ZnO. Si les résultats de l'étude paramétrique concernant F , L et a étaient prévisibles et valident l'implémentation du modèle, celui-ci nous a permis de mettre en lumière des résultats peu évidents *a priori*. Par exemple, le potentiel et le courant générés par effet piézoélectrique régissent le comportement de la jonction MS. Suivant la valeur de ϕ_B et donc du métal utilisé pour réaliser l'électrode, la jonction MS peut se comporter de deux façons. Si la densité de courant généré par effet piézoélectrique J_{opt} est inférieure à la densité de courant de saturation J_S , la jonction a un comportement ohmique. Si $J_{opt} > J_S$, la jonction aura un effet capacitif et on a vu que dans ce cas de figure, la métallisation agit comme une charge électrique supplémentaire et augmente $Z_{\mu G}$. La puissance générée sera plus faible dans ce cas. Grâce aux résultats de simulations, on a pu identifier le rôle des paramètres du modèle sur la conversion électromécanique de l'énergie (représentée par V_{33} , C_{33} et $Z_{\mu G}$) et sur les performances du circuit complet (V_{opt} , I_{opt} , P_{opt} et P_{dens}). L'approche utilisée pour ce modèle permet de modéliser le comportement dynamique d'un microgénérateur. Le circuit non-linéaire équivalent ainsi obtenu a pour but d'être un outil pour la conception et la prédiction de performances de dispositifs basés sur des réseaux de NFs.

Les deux modèles développés diffèrent sur plusieurs points : approche utilisée, mode de déformation, régime de fonctionnement... Malgré tout, on peut remarquer que dans les deux cas, les paramètres les plus significatifs sur la conversion de l'énergie sont les dimensions des NFs (L , a) ainsi que les propriétés structurelles des matériaux (N_d , ϕ_B). Au cours des Chapitres 2 et 3, les propriétés piézoélectriques et mécaniques du ZnO n'ont pas fait l'objet d'une étude paramétrique. En effet, dans les deux modèles nous supposons $a > \lambda_{DB}/2$, donc on ne considère pas l'effet de taille se manifestant pour les NFs les plus fins ($a < \lambda_{DB}/2$). Nous avons supposé que les constantes piézoélectriques et mécaniques des NFs étaient les mêmes que celles mesurées sur des cristaux massifs de ZnO. Quoi qu'il en soit, la réalisation d'un prototype de microgénérateur fonctionnel nécessitera un étape de caractérisation géométrique, structurelle, électrique et mécanique à l'échelle nanométrique (1 NF) et à l'échelle micrométrique (réseau de NFs, microgénérateur). Ceci est abordé dans le dernier chapitre.

3.3. ETUDE PARAMÉTRIQUE DES PERFORMANCES DU MICROGÉNÉRATEUR

Chapitre 4

Considérations sur la réalisation et la caractérisation d'un prototype de microgénérateur à base de nanofils

Le développement d'un prototype fonctionnel de dispositif de récupération d'énergie à base de nanofils (NFs) comprend quatre étapes : la croissance des NFs, la caractérisation des NFs seuls et du réseau de NFs, l'intégration du réseau en microsysteme et la caractérisation du microsysteme. Les difficultés liées à la conception, au développement et à la caractérisation d'un tel dispositif proviennent de l'aspect multi-échelle du problème. Ainsi, les étapes de fabrication comportent des méthodes bottom-up et top-down ; de même, la caractérisation fait appel à différentes méthodes de mesures suivant que l'on soit à l'échelle nanoscopique ou microscopique.

4.1 De la croissance des nanofils à leur intégration en microsysteme

Dans cette partie, nous établissons une liste des différents verrous technologiques relatifs à la conception et au développement d'un microgénérateur basés sur un réseau de NFs verticaux. Nous proposons plusieurs pistes pour surmonter ces difficultés.

Réseau de nanofils : Les performances du microgénérateur dépendent directement de la qualité du réseau de NFs. Lorsque les NFs sont sollicités en flexion, les

4.1. DE LA CROISSANCE DES NANOFILS À LEUR INTÉGRATION EN MICROSYSTÈME

contraintes sont maximales au niveau de l'encastrement. Il faut obtenir une bonne cohésion mécanique entre le substrat et les NFs afin de prévenir leur rupture et la détérioration du réseau. Il faut sélectionner des substrats dont les paramètres de maille cristalline sont proches de ceux du ZnO. Par exemple, le GaN et l'Al₂O₃ peuvent être utilisés comme substrat. Un autre aspect primordial est l'homogénéité du réseau en orientation et en répartition. Si le réseau est enchevêtré, il peut y avoir des NFs en contact ce qui peut entraîner des décharges électriques internes lorsque les NFs sont activés mécaniquement. Concernant la répartition des NFs, une densité trop élevée peut donner lieu à des contacts entre les NFs. Il est cependant possible de maîtriser la répartition des NFs en réalisant leur croissance par méthode VLS sur un substrat où le matériau catalyseur est déposé selon un motif particulier [136, 137]. Pour les méthodes par voie douce, une solution est de réaliser la croissance des NFs dans une membrane poreuse, puis de dissoudre celle-ci par attaque chimique [62, 61]. Ce sont alors le rayon et l'écartement des pores qui définissent les dimensions des NFs et du réseau.

Electrode inférieure : La qualité des électrodes est déterminante pour les performances du microgénérateur. Il faut veiller à maximiser la surface de contact entre les électrodes et les NFs afin de diminuer la résistance de contact spécifique. Pour réaliser l'électrode inférieure, plusieurs solutions sont envisageables. On peut utiliser le substrat lui-même. Dans ce cas, il faut utiliser des semiconducteurs hautement dopés ou des matériaux conducteurs comme de l'ITO (Oxyde d'Indium-Etain) [138]. Lorsque la méthode de croissance fait apparaître une sous couche de ZnO, une solution est de l'utiliser comme électrode [136]. Cependant, le ZnO n'est pas assez conducteur et cela risque d'affecter les performances du dispositif. Enfin, on peut utiliser un substrat métallisé. Par exemple, le microgénérateur présenté dans [88] est basé sur un réseau de NFs dont la croissance est réalisée par méthode hydrothermale sur un substrat Si métallisé Au.

Electrode supérieure/Activateur mécanique : Le design de l'électrode supérieure doit être particulièrement réfléchi. Effectivement, cette partie du microgénérateur sert à la fois de contact électrique et d'activateur mécanique. La forme de l'électrode est directement liée au mode d'excitation des NFs. Si le réseau de NFs est sollicité en compression, l'électrode doit être plane. Pour solliciter le réseau en flexion, le design de l'électrode est plus complexe et nécessite une forme particulière avec un profil en dents de scie [85, 86]. Pour maximiser les performances

4.1. DE LA CROISSANCE DES NANOFILS À LEUR INTÉGRATION EN MICROSYSTÈME

du microgénérateur, il est nécessaire qu'un maximum de NFs soit sollicités. Si on fonctionne en compression, le réseau de NFs doit être homogène en longueur. Ceci peut être effectué par des méthodes conventionnelles de gravure. En flexion, si le réseau doit être homogène en longueur, il doit aussi être ordonné. Idéalement, la distance entre les rangs de NFs doit être égale à l'écartement des dents de l'électrode. La réalisation d'un tel réseau est cependant plus contraignante. Un autre point important est la robustesse du réseau. En compression, les NFs peuvent subir un phénomène de flambement conduisant à leur rupture, même si la force imposée induit des contraintes inférieures à la contrainte à la rupture. Pour renforcer la robustesse du réseau, une solution est de le noyer dans une résine polymère [88]. Enfin, l'électrode doit être plus rigide que les NFs afin d'assurer une bonne transmission de la sollicitation mécanique au réseau.

Prototype/Démonstrateur : La dernière difficulté dans la réalisation d'un prototype fonctionnel est l'activation mécanique du réseau. L'électrode supérieure doit être mobile pour transmettre l'effort mécanique extérieur aux NFs. On peut par exemple s'inspirer de la conception des actionneurs électrostatiques. Le fonctionnement de ces transducteurs électromécaniques repose sur la création d'une capacité variable entre une électrode fixe et une électrode mobile pouvant se présenter sous la forme d'une membrane. Les deux électrodes sont séparées par une cavité remplie d'air ou maintenue sous vide. La membrane peut donc vibrer lorsqu'on lui impose une tension alternative ou lorsqu'elle est excitée par une onde acoustique. Dans notre cas, si la membrane est directement en contact avec le réseau de NFs, elle pourra leur transmettre la sollicitation mécanique. Enfin, les performances du générateur sont déterminées par la mesure de l'impédance mécanique $Z_m = \frac{F}{v}$ et de l'impédance électrique $Z_e = \frac{U}{I}$ du système. Si la mesure de U , I et v ne semble pas poser de problème, il est plus difficile d'estimer la force/pression s'exerçant sur les NFs. L'utilisation de capteurs de force ou de jauges de contraintes miniatures ne paraît pas appropriée car les dimensions de tels capteurs dans leurs versions commercialisées sont de l'ordre du mm, voir du cm, c'est à dire du même ordre de grandeur que le dispositif. Une solution réaliste est d'utiliser une source mécanique parfaitement connue pour réaliser la caractérisation du générateur. On peut par exemple déposer un film piézoélectrique métallisé sur l'électrode supérieure comme suggéré sur la figure 4.1. Si la céramique utilisée est parfaitement connue, on déterminera les contraintes induites par l'application d'une tension extérieure aux bornes du film piezoélectrique. En estimant les pertes mécaniques dans le dispositif

4.1. DE LA CROISSANCE DES NANOFILS À LEUR INTÉGRATION EN MICROSYSTÈME

piézoélectrique excitateur, on pourra apprécier l'amplitude de la force s'exerçant sur le réseau de NFs.

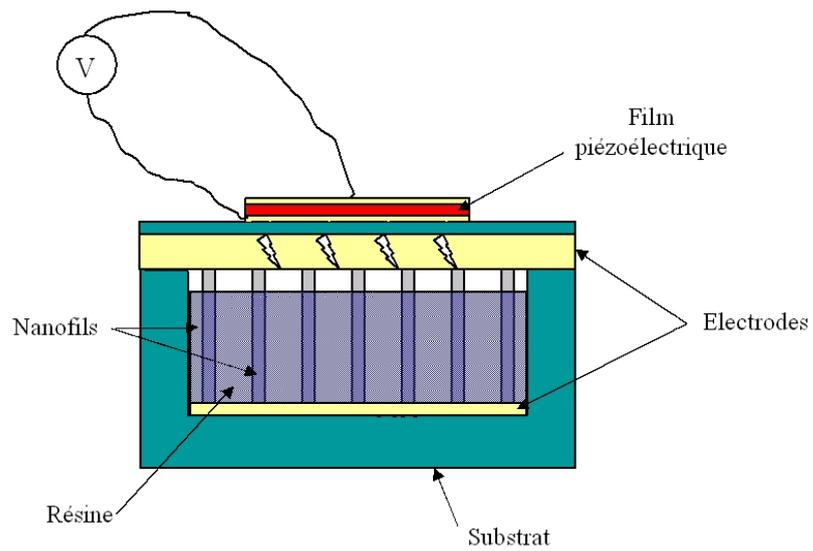


FIGURE 4.1 – Proposition d'un dispositif démonstrateur.

4.2 Une caractérisation à deux échelles

La caractérisation d'un dispositif à base de NFs comporte deux échelles. A l'échelle nanoscopique, il est question d'évaluer les dimensions, les propriétés mécaniques, électriques et piézoélectriques des NFs. Comme on l'a abordé au cours du chapitre 1, les processus et les paramètres de croissance ont une influence directe sur les propriétés des NFs. De plus, en dessous d'un certain rayon $a \leq \frac{\lambda_{DB}}{2}$, les propriétés électro-mécaniques dépendent du rayon du NF. La caractérisation d'un NF permettra d'évaluer la qualité du processus de croissance ainsi que de corrélérer les paramètres de croissance et les caractéristiques des NFs pour établir des modèles empiriques. A l'échelle microscopique, on souhaite mesurer les performances du microgénérateur, ainsi que caractériser le comportement électrique et mécanique d'un réseau de NFs. L'étape de caractérisation à l'échelle microscopique a deux buts. Tout d'abord, on souhaite évaluer l'intégration du réseau de NFs en technologie microsystème et la réalisation du dispositif (notamment la qualité des contacts électriques et la qualité de la transmission de l'effort mécanique). La caractérisation du dispositif permettra aussi d'effectuer la validation du modèle.

4.2.1 Méthodes de caractérisation

Selon l'échelle du système que l'on souhaite caractériser, on aura recours à différentes méthodes et protocoles de mesures. Dans le tableau 4.1, on répertorie les paramètres que l'on souhaite obtenir et les différentes méthodes de mesures associées.

4.2.1.1 Caractérisation géométrique

A l'échelle nanoscopique, les propriétés géométriques (longueur, rayon, orientation par rapport au substrat...) des NFs sont déterminées à l'aide des méthodes conventionnelles de Microscopie Electronique à Balayage et de Microscopie Electronique en Transmission (MEB, SEM) ou de Microscopie à Force Atomique (AFM). La caractérisation d'un réseau de NFs peut aussi donner accès à des informations sur la répartition statistique des dimensions (moyenne, écart-type...) ainsi que sur la densité des NFs.

4.2.1.2 Caractérisation tensorielle

Spectroscopie Acoustique de Transmission : Il est intéressant de connaître les caractéristiques élastiques et piézoélectriques du ZnO massif, celles-ci pouvant servir de valeurs de référence. Nous disposons de deux dispositifs expérimentaux permettant la détermination des constantes du tenseur des rigidités, des coefficients piézoélectriques et des permittivités diélectriques. La méthode de Spectroscopie Acoustique de Transmission (ATS) est représentée en figure 4.2. Dans le dispositif expérimental, un champ acoustique est émis et transmis à travers l'échantillon immergé dans une cuve à eau. Le support de l'échantillon est motorisé et peut pivoter de manière à pouvoir contrôler l'angle d'incidence des ondes ultrasonores. Une onde incidente ultrasonore longitudinale est générée dans l'eau par le transducteur émetteur. Sur la plaque, elle est convertie en des ondes longitudinales et transverses se propageant à travers l'épaisseur du matériau le long de différentes directions. Dans le cas de matériaux piézoélectriques, ces ondes peuvent être associées à un champ et un déplacement électriques. Les champs acoustiques transmis sont ensuite détectés par le transducteur récepteur, pour différents angles d'incidence. La détermination du spectre angulaire du coefficient de transmission T nécessite l'utilisation de plusieurs échantillons du même matériau présentant différents plans de coupe. Connaissant la relation entre T et les constantes piézo-élastiques du matériau, on réalise la caractérisation tensorielle à l'aide d'un algorithme d'ajustement basé sur la méthode du simplex [139].

Spectroscopie de Résonance Ultrasonore : La méthode de Spectroscopie de Résonance Ultrasonore (RUS) présentée en figure 4.3 permet de réaliser la caractérisation tensorielle de matériaux piézoélectriques à l'aide d'un unique échantillon de forme cubique. Les modes de résonance de l'échantillon sont excités électriquement à l'aide d'un générateur d'impulsion, les déformations sont mesurées grâce à un vibromètre laser. On remonte ainsi à l'impédance électrique et mécanique de l'échantillon. La formulation analytique des déplacements et du potentiel électrique étant établie, on détermine les propriétés piézo-élastiques du matériau grâce à une routine d'ajustement basée sur la méthode du simplex [139, 140].

Microscopie à Force Atomique : S'il paraît ardu de réaliser une caractérisation tensorielle complète de NFs de ZnO, un certain nombre de protocoles expérimentaux ont été établis dans le but de mesurer certaines propriétés mécaniques et piézoélectriques grâce à l'utilisation de l'AFM. Il est notamment possible d'effectuer des tests

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

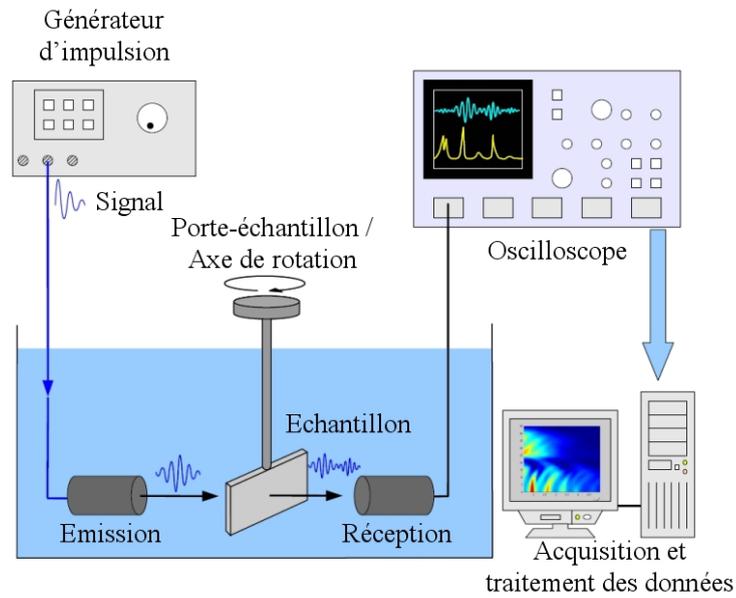


FIGURE 4.2 – Dispositif expérimental de caractérisation tensorielle de matériau par Spectroscopie Acoustique de Transmission (d'après [139]).

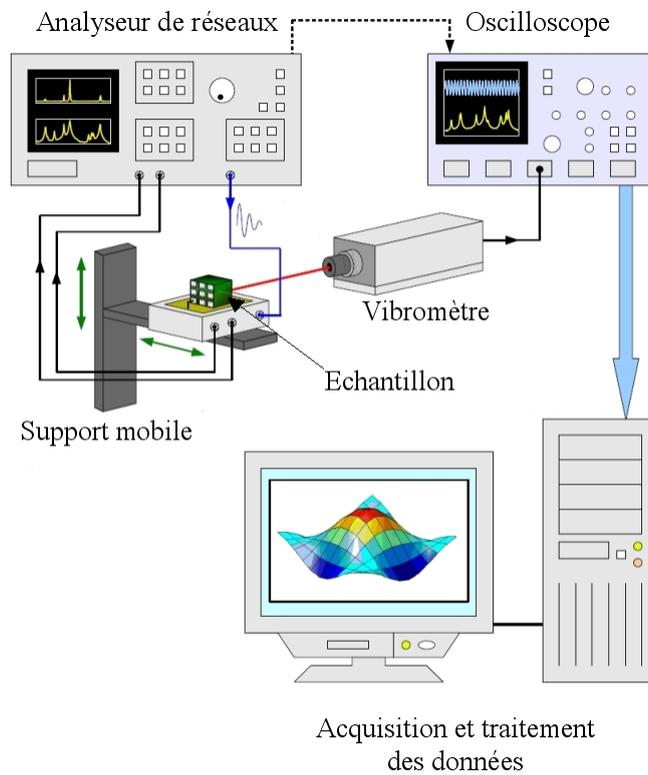


FIGURE 4.3 – Dispositif expérimental de caractérisation tensorielle de matériau piézoélectrique par spectroscopie de résonance ultrasonore (d'après [139, 140]).

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

de flexion simple [141, 142] ou de flexion 3 points [83] sur des NFs isolés. Le principe de mesure illustré en figure 4.4 consiste à mettre en contact la pointe AFM avec le NF, puis de déplacer celle-ci afin de faire fléchir le NF. La vitesse de déplacement de la pointe ainsi que la composante normale \vec{R}_N de la force s'exerçant entre la pointe et le NF sont maintenues constantes. La mesure du déplacement de la pointe AFM à l'aide d'un laser permet de déterminer la force latérale \vec{F}_L exercée entre la pointe et le NF. On obtient ainsi les courbes de force-déplacement dont on tire le module d'Young le long de l'axe c . Une autre méthode pour déterminer le module d'Young axial est de déterminer la fréquence de résonance en flexion du NF. En appliquant une tension alternative entre la pointe AFM et le substrat où est fixé le NF, on crée un champ électrique. Le ZnO étant piézoélectrique, le NF va vibrer à la même fréquence que le champ électrique. A la résonance mécanique du NF, la fréquence est directement liée aux dimensions, à la masse volumique et au module d'Young transverse du NF [143].

Enfin, l'utilisation de l'AFM a également permis de déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33} de NFs de ZnO [24]. La méthode utilisée est appelée méthode PFM (Piezoresponse Force Microscopy) et consiste à établir un contact mécanique entre un NF et la pointe AFM conductrice. Une différence de potentiel est alors appliquée entre la pointe et le substrat. Par effet piézoélectrique inverse, le NF se déforme et déplace la pointe AFM. Le déplacement Δl de la pointe AFM est directement lié à la tension appliquée V et à d_{33} par la relation $\Delta l = d_{33}V$.

4.2.1.3 Caractérisation électrique

Comme il a été montré au cours des Chapitres 2 et 3, les propriétés électriques des NFs et du contact Schottky entre une des électrodes et les NFs ont un impact primordial sur la conversion électromécanique. Les paramètres essentiels sont le taux de dopage N_d et la conductivité σ des NFs, ainsi que la hauteur de barrière ϕ_{Be} et le facteur de non-idéalité η de la jonction. La détermination de ces paramètres passe par la caractérisation de composants électroniques simples basés sur un NF à l'aide d'un dispositif de mesure sous pointes. Considérons par exemple une diode Schottky basé sur un NF de ZnO. Deux mesures permettent de caractériser le dispositif. En polarisation inverse, la mesure de la capacité dynamique $C(V)$ permet de déterminer N_d , d'après l'équation (3.23). N_d et σ peuvent être déduits des caractéristiques d'un transistor à effet de champ constitué d'un NF [67, 144]. ϕ_{Be} et η sont tirés de la mesure de la caractéristique courant-tension $I(V)$ [111, 145]. Par ailleurs, cette méthode a été appliquée pour la caractérisation électrique de réseau de NFs [146].

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

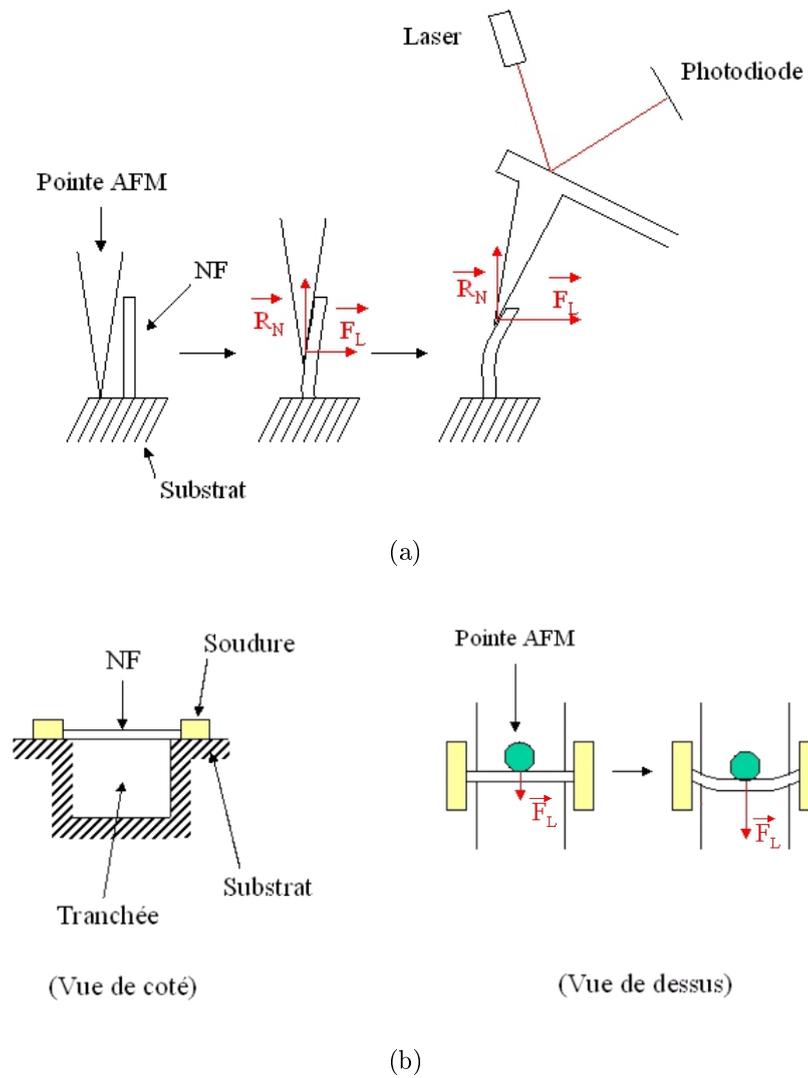


FIGURE 4.4 – a) flexion simple et b) flexion 3 points d'un NF à l'aide d'une pointe d'AFM .

4.2.1.4 Caractérisation électromécanique

A l'échelle microscopique, les grandeurs physiques d'intérêt sont l'impédance électrique Z_e et l'impédance mécanique Z_m du microgénérateur. La mesure de Z_e s'effectue à l'aide du dispositif sous pointe couplé à un analyseur d'impédance. Z_m peut être déterminée par vibrométrie laser. Dans l'optique de réaliser la caractérisation électrique et mécanique de nano et microsystèmes à base de NFs un banc de mesure a été spécialement développé. Le dispositif expérimental ainsi que les résultats des premières campagnes de mesures sont détaillés dans la partie suivante.

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

Caractéristiques	Méthodes	SEM	TEM	AFM	PFM	2 pointes	4 pointes	LDV	ATS	RUS
L, a (longueur, rayon)		†, ‡		†, ‡						
c (tenseur des rigidités)			† [143]	† [141, 83]					♣ [139]	♣ [139, 140]
d (coefficients piézoélectriques)					† [24]				♣ [139]	♣ [139, 140]
ϵ (permittivité diélectrique)									♣ [139]	♣ [139, 140]
N_d (dopage)						† [18, 19]				
σ (conductivité électrique)							† [18]			
ϕ_{Be} (hauteur de barrière)						† [18], ‡ [146]				
η (facteur de non-idéalité)						† [18], ‡ [146]				
Z_e (impédance électrique)						□				
Z_m (impédance mécanique)								□		

TABLE 4.1 – Méthodes de caractérisation.

- † : un NF
‡ : réseau de NFs
□ : dispositif
♣ : matériau massif
- SEM : Scanning Electron Microscopy / Microscopie Electronique à Balayage
TEM : Transmission Electron Microscopy / Microscopie Electronique en Transmission
AFM : Atomic Force Microscopy / Microscopie à Force Atomique
PFM : Piezoresponse Force Microscopy
LDV : Laser Doppler Vibrometry / Vibrométrie Laser Doppler
ATS : Acoustic Transmission Spectroscopy / Spectroscopie Acoustique de Transmission
RUS : Resonant Acoustic Spectroscopy / Spectroscopie de Résonance Ultrasonore

4.2.2 Caractérisation électrique et mécanique des dispositifs à base de nanofils

4.2.2.1 Présentation du banc de mesure

Le banc de mesure est présenté sur la figure 4.5. Il consiste en une platine de mesures sous pointes Signatone[©] S-1160 adaptée à la caractérisation électrique de microsystèmes. La station est équipée d'un stéréomicroscope pour la mise en contact des pointes avec les plots de mesures. Le stéréomicroscope possède un chemin optique supplémentaire permettant l'adaptation de systèmes optiques. Un vibromètre laser Polytech[©] OFV a été ajouté dans le but de réaliser des mesures de vitesses de déplacement. La mesure de faibles courants est effectuée à l'aide d'un électromètre Keithley[©] 6517-b.

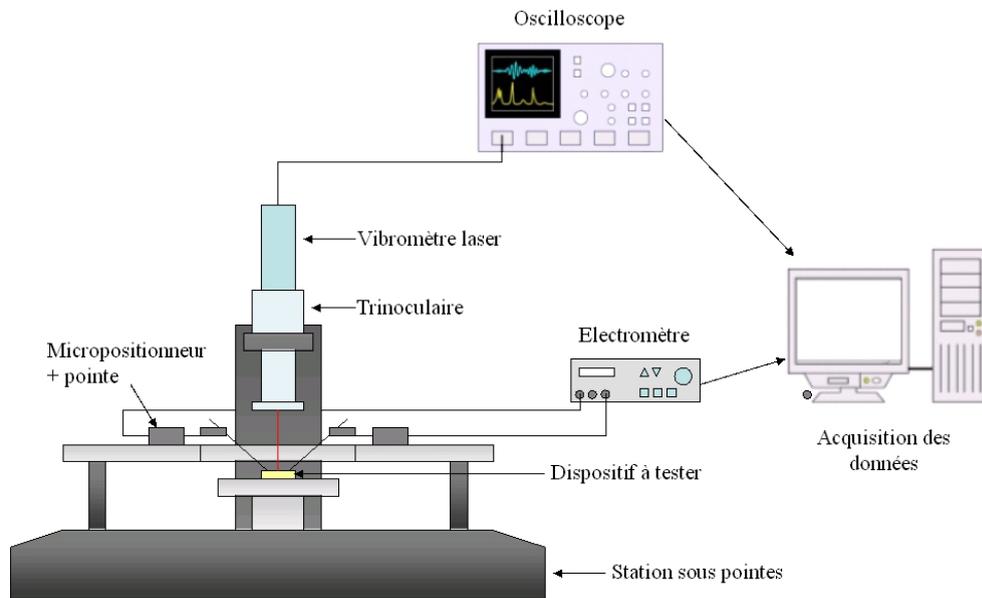


FIGURE 4.5 – Banc de caractérisation électrique et mécanique.

4.2.2.2 Protocole de mesure de courants de faible amplitude

D'après les résultats du modèle à constantes localisées ainsi que les données trouvées dans la littérature, les dispositifs à base de NFs de ZnO présentant un ou deux contacts Schottky ont une grande impédance et leur caractérisation électrique nécessite de mesurer des courants de quelques pA à quelques nA. Outre l'utilisation d'un dispositif et d'instruments de mesures adéquats (station sous pointes, picoampèremètre...), l'acquisition de signaux électriques de faible amplitude

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

nécessite la mise en place d'un protocole spécifique afin d'éliminer les différentes sources de bruit. En ce qui nous concerne, nous avons identifié quatre sources de courant « parasite ».

- Si on utilise des câbles coaxiaux (COAX) ou triaxiaux (TRIAX), des charges peuvent être générées par effet triboélectrique, ce qui provoque l'apparition de courants transitoires. Il faut donc veiller à ne pas manipuler les câbles lors des acquisitions.

- Pour des courants inférieurs à $1 \mu\text{A}$, le champ électromagnétique environnant perturbe énormément la mesure et il faut placer le dispositif à tester dans une cage de Faraday.

- De plus, nous avons remarqué que les sources lumineuses induisent des courants par effet photoélectrique dans les dispositifs semiconducteurs non-encapsulés. Il faut donc placer le dispositif dans un environnement le plus sombre possible.

- Enfin, afin de minimiser les courants de fuite dans le circuit de mesure, il est préférable d'utiliser des câbles COAX ou TRIAX entre l'ampèremètre et les pointes de mesures. Les câbles COAX sont constitués d'un conducteur central et d'un blindage extérieur séparés par un isolant de très grande résistivité comme du Teflon[®].

Sur la figure 4.6-a, on représente le circuit de mesure de la caractéristique I-V. L'électromètre est utilisé en configuration FVMI (Forced-Voltage Measure-Intensity) où on utilise la source de tension interne V_s de l'appareil connectée en série à l'ampèremètre A. Le dispositif testé est assimilé à une résistance R_D à travers laquelle circule le courant I_D . R_L représente la résistance des câbles COAX. La tension V_s apparaissant aux bornes de R_L induit le courant de fuite I_L . Ainsi, le courant mesuré par l'ampèremètre A est $I = I_D + I_L$. Cela peut poser problème lorsque $R_D \approx R_L$. Dans ce cas, il convient d'utiliser des câbles TRIAX qui possèdent un blindage intermédiaire pouvant être utilisée comme électrode de garde. Son rôle est de réduire au maximum le courant de fuite circulant à travers l'ampèremètre comme représenté en figure 4.6-b. R_{L1} et R_{L2} représentent respectivement la résistance entre le conducteur central et le blindage intermédiaire et la résistance entre le blindage intermédiaire et le blindage extérieur. L'électrode de garde est connectée à un montage suiveur, ainsi la différence de potentiel aux bornes de R_{L1} est quasi-nulle, supprimant du même coup le courant de fuite. Le courant mesuré par l'ampèremètre est dans ce cas $I = I_D$.

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

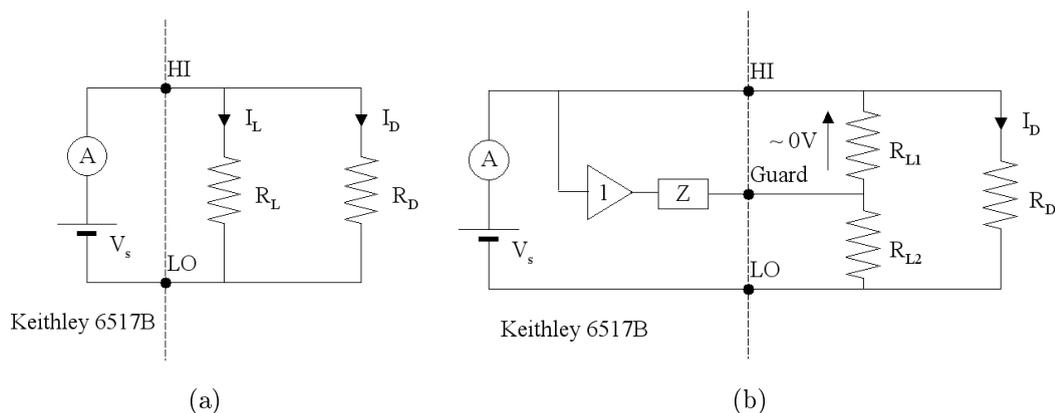


FIGURE 4.6 – Schéma électrique équivalent du circuit de mesure a) sans électrode de garde (COAX) et b) avec électrode de garde (TRIAX).

4.2.2.3 Etalonnage du banc de mesure

Nous avons validé le banc de mesure de faibles courants en réalisant la caractérisation I-V de diodes PN sur structures collées fournies par ST Microelectronics (Tours). Ces composants détaillés en figure 4.7 sont constitués de plusieurs couches de Si. La couche fortement dopée N et notée N^+ sert d'électrode inférieure. La jonction est réalisée entre une couche de Si dopée N et de Si dopée P. Un anneau de Si fortement dopé est ajouté sur la face supérieure pour éviter que les lignes de champ électrique divergent à l'approche du bord de la diode. La présence du SiO_2 a pour but d'isoler la couche de Si P de l'anneau de Si N^+ et d'éviter d'éventuelles fuites de courant. La couche de Si P nous sert d'électrode supérieure pour la caractérisation (en fin de production, les diodes sont métallisées en face supérieure et encapsulées).

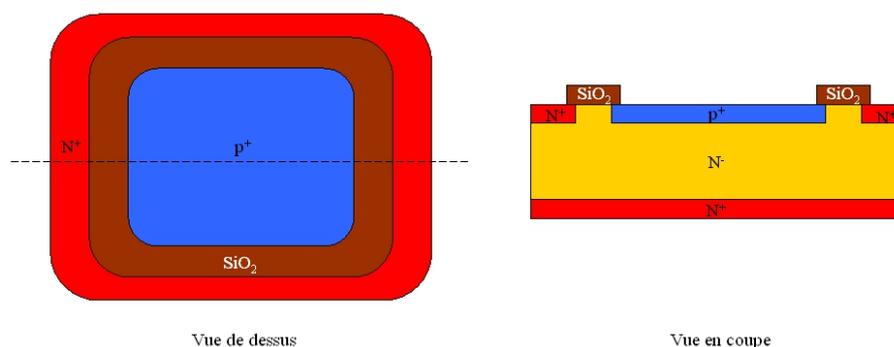


FIGURE 4.7 – Schéma d'une diode PN sur structures collées.

Pour réaliser la caractérisation I-V, l'électromètre Keithley[®] 6517-b en configuration FVMI est connecté en série avec la diode via la station sous pointes. La

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

station est placée dans une cage de Faraday et calfeutrée afin de réduire les courants parasites induits par les perturbations électromagnétiques extérieures comme illustré en figure 4.8. Les câbles utilisés sont de type COAX. Par conséquent, nous n'utilisons pas d'électrode de garde.

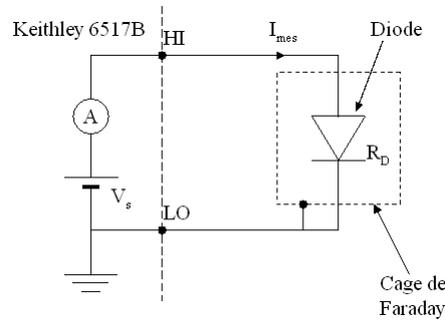


FIGURE 4.8 – Circuit de caractérisation I-V.

La mesure de la caractéristique I-V de la diode polarisée en inverse permet de déterminer le courant de fuite. Dans notre cas, nous mesurons des courants de l'ordre de la centaines de pA, comme montré en figure 4.9.

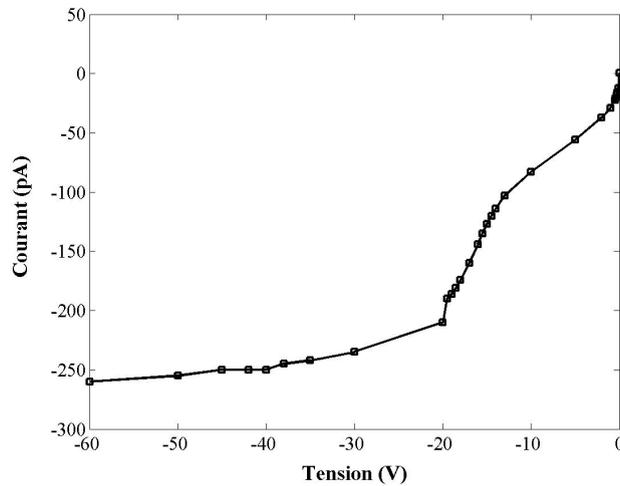


FIGURE 4.9 – Caractéristique I-V de la diode polarisée en inverse.

Ces données sont du même ordre de grandeur que les mesures réalisées in situ, cependant nous mesurons des courants de fuites plus faibles. Par exemple, pour une tension de $V_s = -60$ V, nous relevons un courant de fuite $I_{mes} = 260$ pA contre $I_{mes} = 700$ pA mesuré in situ. Cette différence a peut être pour origine un problème de calfeutrage du système de mesure in situ. Nous avons effectivement remarqué que les diodes nues étaient très sensibles à la lumière. Lorsque la tension de polarisation

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

est nulle, nous mesurons un courant résiduel de 0.8 pA qui est certainement dû à un phénomène de génération photoélectrique, le calfeutrage de la cage de Faraday n'étant pas parfait. Concernant la précision de la mesure, celle-ci est directement liée au calibre de l'ampèremètre ainsi qu'au temps d'intégration de la mesure. La mesure d'un courant de 100 pA sera beaucoup plus précise sur le calibre 200 pA que sur le calibre 2 nA. Dans le tableau 4.2, on indique quelques valeurs de la caractéristique I-V de la diode polarisée en inverse ainsi que l'incertitude de mesure associée.

V_s (V)	I_{mes} (pA)	Calibre
-50	-260 ± 10	2 nA
-40	-250 ± 10	2 nA
-20	-210 ± 10	2 nA
-15	-127 ± 0.1	200 pA
-10	-83 ± 0.1	200 pA
-5	-56 ± 0.1	200 pA
-1	-29 ± 0.1	200 pA
-0.5	-22.2 ± 0.1	200 pA
-0.3	-18.1 ± 0.1	20 pA
-0.1	-12.4 ± 0.1	20 pA
0	0.8 ± 0.1	20 pA

TABLE 4.2 – Incertitudes de mesure et calibres associés.

La caractérisation I-V des diodes en polarisation inverse a permis de valider le banc d'essai pour la mesure de faibles courants. Nous sommes capables de mesurer des courants continus de l'ordre du pA avec une très bonne précision comme indiqué dans le tableau ci-dessus. Ce protocole expérimental peut être appliqué à la caractérisation de micro et nanosystèmes. Des structures MSM (métal-semiconducteur-métal) ont notamment été réalisées à partir de microfils de ZnO. Nous souhaitons obtenir les propriétés électriques des jonctions Pt-ZnO (ϕ_{Be} , η) grâce à la caractérisation de ces dispositifs (un modèle de structure MSM et proposé en Annexe C).

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

4.2.2.4 Réalisation et caractérisation de structure MSM

Processus de croissance : Les microfils de ZnO présentés en figure 4.10 sont obtenus par croissance cristalline par fusion de zone. Ils ont été réalisés par Fabien Giovannelli, Maître de Conférences au GREMAN. Les microfils sont de dimensions variées avec des diamètres compris entre 5 et 20 μm pour des longueurs allant de 100 μm à plus d'1 mm et ont une section hexagonale ce qui indique que les microfils ont une structure monocristalline orientée selon l'axe c . Ceci pourra être confirmé ultérieurement par une étude de Diffraction par Rayons X (XRD).

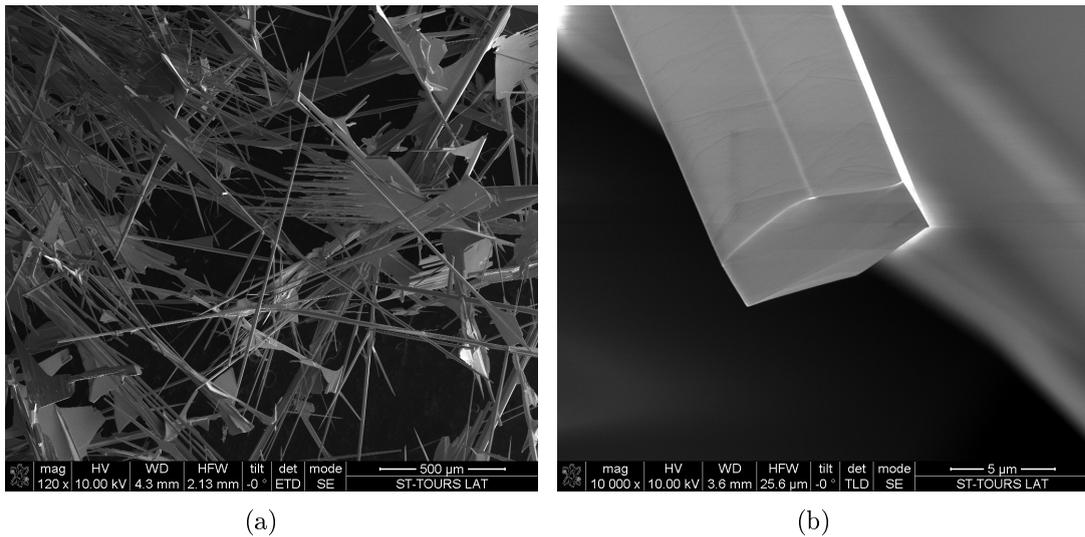


FIGURE 4.10 – a) Image MEB des microfils obtenus par croissance cristalline par fusion de zone et b) détail de la section d'un microfil (réalisation : F.Giovannelli, observation MEB : F.Cayrel)

Préparation des échantillons : Les échantillons ont été réalisés à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) au Centre d'Etude et de Recherche Technologiques en Microélectronique (CERTEM) sur le site de ST Microelectronics à Tours par Frédéric Cayrel, Maître de Conférences au GREMAN.

Prélèvement des microfils : Les microfils préalablement placés sur un porte-échantillon adéquat sont prélevés à l'aide d'un micromanipulateur en forme de pointe. La première étape consiste à établir un contact mécanique entre la pointe et l'extrémité libre du microfil. On réalise ensuite une soudure au Pt entre la pointe et le microfil afin de solidariser l'ensemble. On effectue enfin une découpe à la base du

4.2. UNE CARACTÉRISATION À DEUX ÉCHELLES

fil à l'aide d'un faisceau d'ions Gallium (voir figure 4.11) afin de déplacer librement ce dernier.

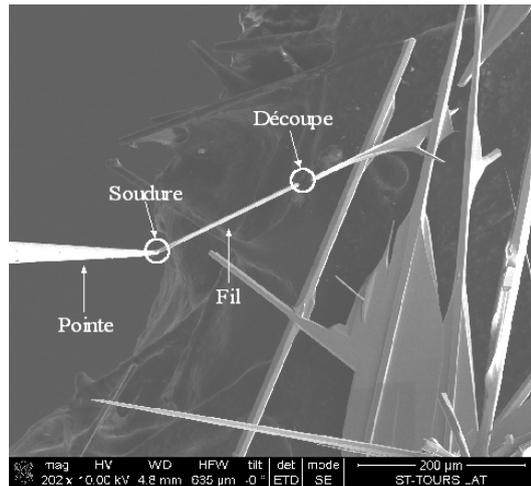


FIGURE 4.11 – Méthode de prélèvement des fils.

Réalisation des contacts électriques : Les fils sont placés sur un substrat Si recouvert d'une couche de nitrure servant de matériau isolant. Les deux extrémités du fil sont métallisées par un dépôt de Pt. La largeur et la longueur des contacts sont fixées à $50 \mu\text{m}$ et $70 \mu\text{m}$ respectivement pour faciliter la caractérisation électrique des dispositifs à l'aide d'une station de mesures sous pointes. Afin d'assurer un bon contact électrique, on fixe l'épaisseur des contacts égale au diamètre du microfil. Au final, trois dispositifs similaires à celui présenté en figure 4.12 ont été réalisés.

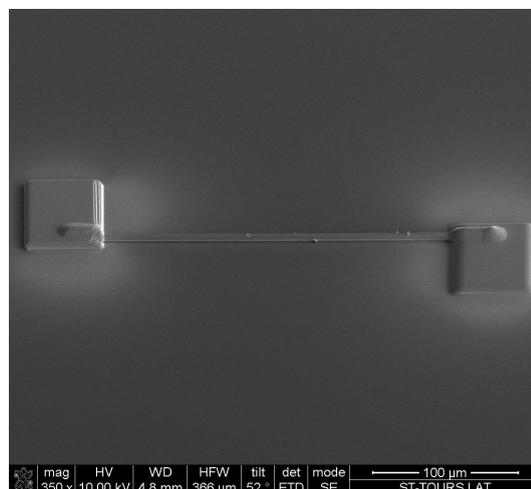


FIGURE 4.12 – Image MEB d'une structure MSM.

Caractérisation électrique : La caractérisation électrique des structures a révélé que la zone du substrat autour du dispositif était de faible résistivité. L'épaisseur des contacts a nécessité l'utilisation d'un faisceau Ga de forte énergie afin de minimiser le temps de dépôt, ce qui a entraîné une diffusion d'ions Pt dans le substrat. La structure MSM ayant une grande impédance, la zone polluée du substrat crée un chemin préférentiel pour le courant. Afin d'éviter l'apparition d'une zone conductrice lors du dépôt des contacts, on pourra par exemple utiliser des substrats où des plots régulièrement disposés et métallisés sont pré-imprimés. Les microfils seront ensuite déposés sur les plots. Concernant la réalisation de transistors ou de diodes à base de NFs, le dépôt de contacts par FIB semble tout de même approprié. Pour des dépôts de faible épaisseur ($\leq 1 \mu\text{m}$), l'énergie du faisceau Ga sera beaucoup plus faible ce qui évitera les problèmes de diffusion.

4.3 Conclusion/Perspectives de développement

La mise au point et la caractérisation d'un prototype de microgénérateur basé sur un réseau de NFs nécessitent l'application de méthodes de fabrication et de mesure appartenant aux domaines des nanotechnologies et des microtechnologies. Le point le plus sensible dans le processus de fabrication du dispositif réside dans l'intégration du réseau de NFs en technologie microsystème. Plusieurs pistes de solutions ont été étudiées en concertation avec Caroline Andreatza, Maître de Conférences (CRMD-Orléans), Pascal Andreatza, Maître de Conférences (CRMD-Orléans) et Daniel Alquier, Professeur des Universités (GREMAN-Tours). Ces points, non abordés dans ce manuscrit, seront approfondis dans le cadre du projet de recherche CeZnO (financement Région Centre 2011-2014). Le laboratoire GREMAN possède un certain nombre d'équipements adaptés à la caractérisation géométrique et mécanique des NFs, comme des SEM et des AFM. Il faudra néanmoins mettre en place des protocoles expérimentaux adéquats. En ce qui concerne la caractérisation électrique, la station de mesures développée au cours de ces travaux de thèse est opérationnelle et peut être utilisée aussi bien pour des nanosystèmes que pour des microsystèmes. Il est cependant recommandé d'avoir des plots de mesures présentant une surface au moins égale à $50 \mu\text{m}^2$. Typiquement, la méthode de mesure sous deux pointes permet d'obtenir les caractéristiques C-V, I-V et Z_e . Le développement de la méthode de mesures sous quatre pointes permettra la mesure de la résistivité des matériaux conducteurs. Concernant la caractérisation mécanique, l'adaptation d'un protocole de mesure par vélocimétrie laser est en cours de développement sur la

4.3. CONCLUSION/PERSPECTIVES DE DÉVELOPPEMENT

station sous pointes. Sa validation pourra être effectuée sur d'autres microsystemes connus comme de transducteurs capacitifs micro-usinés. A terme, la polyvalence du banc de mesures permettra la caractérisation électrique et mécanique de nano et de microsystemes.

Conclusion

Ce mémoire récapitule les travaux de recherche effectués sur l'utilisation potentielle de nanofils de ZnO comme éléments actifs d'un dispositif de conversion piézoélectrique de l'énergie ainsi que sur l'étude de faisabilité d'un microgénérateur basé sur un réseau de nanofils. Cette étude revêt avant tout un caractère prospectif et pluridisciplinaire, aussi a-t-elle nécessité une importante étude bibliographique afin d'en cibler et approfondir les différents aspects et points-clés. De cette étude, nous pouvons dégager deux axes de travail, l'un concernant la modélisation de MEMS et de NEMS basés sur des nanostructures de ZnO, l'autre s'attellant à la conception et à la réalisation de dispositifs fonctionnels basés sur des réseaux de nanofils. Il existe naturellement un lien fort entre ces deux axes, puisqu'un modèle physique nécessite une étape de validation expérimentale pour servir ensuite d'outil de prédiction et/ou d'optimisation de futurs dispositifs.

Le développement de nouveaux outils de simulation de MEMS et de NEMS basés sur des nanofils de ZnO est au cœur de ces travaux de recherche. Les modèles classiques de convertisseurs piézoélectriques ne peuvent pas être appliqués du fait des propriétés semiconductrices du ZnO.

Ainsi, dans un premier temps nous avons mis en place un modèle semi-analytique de nanofil en flexion statique tenant compte du couplage piézo-semiconducteur. Dans cette approche, on considère le nanofil comme une poutre d'Euler-Bernoulli. Les contraintes induites par la sollicitation mécanique sont déterminées dans l'hypothèse des petites déformations et de l'approximation de Bredt. Une formulation analytique de la densité de charge piézoélectrique est dérivée de l'expression du tenseur des contraintes. Finalement, l'équation de Poisson non-linéaire régissant le potentiel est résolue numériquement dans une section du nanofil par la méthode des éléments finis. Ce modèle permet de comprendre en détails les mécanismes de conversion électromécanique de l'énergie. En particulier, l'interaction entre le potentiel piézoélectrique s'établissant au sein du nanofil et les électrons libres de la bande de conduction du cristal entraîne un phénomène de masquage pouvant

CONCLUSION

s'avérer désastreux sur la conversion de l'énergie en cas de trop fort taux de dopage. Cependant, les résultats du modèle montrent qu'il existe un dopage optimal pour lequel la partie négative du potentiel est maximisée. Ainsi, un nanofil de longueur $L = 1\mu\text{m}$ et de rayon $a = 50\text{ nm}$ fléchi par une force $F = 0.04\mu\text{N}$ génère un potentiel pouvant atteindre $\phi = 0.06\text{ V}$. Parmi les autres paramètres affectant la conversion d'énergie, les dimensions du nanofil, plus particulièrement le rayon, ainsi que l'amplitude de la force ont un rôle primordial. Les résultats du modèle nous indiquent des tendances et sont une aide pour réaliser une synthèse optimisée des nanofils. Les nanofils ayant un facteur de forme et un dopage optimaux seront les plus performants.

Par ailleurs, nous avons mis en place une stratégie de simulation de MEMS et NEMS basés sur des nanofils. Les différents écueils liés à la modélisation de ces dispositifs ont été listés et ont constitué un guide pour l'établissement du modèle ainsi que pour ses futures améliorations. Partant des équations du problème, un circuit électrique équivalent d'un nanofil fonctionnant en mode 33 et en régime quasi-statique a été proposé. Le dispositif est assimilé à une structure Métal/Semiconducteur/Métal et inclut les propriétés piézoélectriques du ZnO. En particulier, nous modélisons le contact Schottky formé entre le haut des nanofils et l'électrode supérieure. Le circuit équivalent du contact consiste en une conductance et une capacité dynamiques connectées en parallèles. En connectant en parallèle ou en série plusieurs circuits équivalents de nanofils, on peut modéliser un microgénérateur. Le circuit est complété en connectant une charge extérieure au microgénérateur. L'exploitation du modèle a été menée sous la forme d'une étude paramétrique. Un microgénérateur basé sur un réseau d'un million de nanofils sollicités par une force compressive de $F = 1.2\mu\text{N}$ de fréquence $f = 50\text{ Hz}$ induisant une déformation $S_3 = 0.1\%$ atteint une puissance par unité de volume de matériau actif $P_{dens} = 3.5\text{mW}\cdot\text{mm}^{-3}_{RMS}$. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés dans la littérature concernant des prototypes fonctionnels. Les résultats ont par ailleurs montré que les facteurs ayant le plus d'impact sur les performances du générateur pouvaient se classer en trois catégories : les dimensions des nanofils au sein du réseau et leur répartition statistique, le choix des matériaux et l'excitation mécanique. De plus, si le rôle de certains paramètres comme la force et les dimensions des nanofils était prévisible, le modèle nous a permis d'étudier de manière plus approfondie l'impact des propriétés du contact électrique sur le comportement électrique du microgénérateur. Cette approche possède plusieurs points forts. Tout d'abord, son aspect multi-échelle permet de modéliser aussi bien un nanofil isolé qu'un réseau

CONCLUSION

de nanofils. De plus, ce modèle est systémique et laisse la possibilité de connecter au microgénérateur d'autres éléments comme le circuit équivalent du dispositif à alimenter. Enfin, cette approche est parfaitement adaptée à la modélisation de l'aspect statistique du problème et de la répartition des propriétés géométriques ou physiques des nanofils.

Les deux approches présentées au sein de ce manuscrit sont complémentaires. Le modèle semi-analytique nous a permis la compréhension physique de la conversion électromécanique de l'énergie ayant lieu dans un nanofil sollicité mécaniquement et décrit en détail la distribution des grandeurs physiques à l'intérieur du nanofil. Le circuit équivalent est un modèle systémique qui étudie le comportement global et prédit les performances de microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils. Les résultats de simulation nous indiquent des tendances et peuvent être une aide pour la croissance optimisée des nanofils. Ils soulignent notamment le rôle primordial des dimensions des nanofils et du taux de dopage dans la conversion de l'énergie. En outre, le modèle à constantes localisées nous a permis de calculer la puissance délivrée par un microgénérateur à base de nanofils. Le microgénérateur modélisé présente des performances très intéressantes qui sont en adéquation avec les résultats de la littérature. Les résultats théoriques sont encourageants et soulignent le potentiel des nanofils de ZnO pour la récupération d'énergie mécanique de sources basse fréquence.

Le développement de ces modèles a soulevé de nombreuses questions et nous a conduit à mener un travail de recherche préliminaire en vue de la réalisation et de la caractérisation d'un prototype fonctionnel. Tout comme l'étape de modélisation, les difficultés liées à la conception, au développement et à la caractérisation d'un microgénérateur basé sur un réseau de nanofils proviennent de l'aspect multi-échelle du problème. Nous avons identifié les verrous technologiques liés à la synthèse des nanofils et à leur intégration au sein d'un microsystème. Nous avons également ciblé les difficultés inhérentes à la réalisation des électrodes et de l'activateur mécanique. A chaque fois, nous avons proposé des solutions susceptibles, à notre sens, de répondre à ces problèmes. Concernant l'étape de caractérisation, nous avons relevé un certain nombre d'équipements et de protocoles expérimentaux que nous avons jugé indispensables. En parallèle, nous avons développé un banc de mesure dévoué à la caractérisation électrique et mécanique de NEMS et de MEMS. Aiguillé par les résultats des modèles et ceux trouvés dans la littérature, un protocole de mesure de courants de faible amplitude a été mis au point et validé. Appliqué aux dispositifs à base de nanofils, il permettra d'obtenir les caractéristiques courant-tension (I-V) et capacité-tension (C-V).

CONCLUSION

Perspectives

Ces travaux ont été réalisés en amont de la réalisation d'un prototype fonctionnel de microgénérateur. Ils ont soulevé un certain nombre de perspectives tant au niveau des aspects modélisatoires qu'expérimentaux. Concernant les modèles, nous avons listé plusieurs pistes d'amélioration :

- Le calcul complet du tenseur des contraintes par le modèle semi-analytique, en résolvant numériquement le problème de l'Annexe A.
- La prise en compte de la conductivité des nanofils de ZnO. L'implémentation de cet aspect dans les deux approches a été examinée, mais l'état d'avancement des travaux ne nous a malheureusement pas permis de l'inclure dans le manuscrit.
- Le développement d'un modèle de nanofil piézoélectrique et semiconducteur basé sur un modèle de poutre de Timoshenko pour les nanofils dont le facteur de forme est inférieur à 10.
- Le développement d'un modèle de nanofil piézoélectrique et semiconducteur en grandes déformations (les simulations en grandes déformations présentées en Annexe B sont tirés d'un modèle de nanofil purement mécanique).
- L'étude d'autres modes de déformation et d'autres nanostructures.

Les phases de réalisation et de caractérisation du prototype fonctionnel n'en sont qu'à leur début, aussi les perspectives de développement sont nombreuses. Nous proposons ici une liste des étapes nous paraissant les plus essentielles :

- Mettre en place les dispositifs et protocoles pour la caractérisation fonctionnelle à l'échelle nanoscopique, afin de corréler les paramètres de croissance et les caractéristiques des NFs, ainsi que leurs performances pour l'application de récupération d'énergie.
- Poursuivre le développement du banc de caractérisation électrique et mécanique. A terme, l'utilisation combinée d'un dispositif de mesures sous pointes et d'un vibromètre laser permettra l'acquisition simultanée de l'impédance mécanique et de l'impédance électrique et d'estimer le rendement et les performances de MEMS

et de NEMS basés sur des nanofils.

- Procéder à la validation expérimentale des modèles. Cette phase permettra de répondre à certains points soulevés par les résultats du modèle (existence d'un taux de dopage optimal, impact des matériaux choisis pour l'électrode, mode de déformation le plus efficace...).

Annexes

Annexe A

Mise en équation du problème de Saint-Venant

Par commodité pour le lecteur, nous rappelons les équations constitutives du problème de Saint-Venant que sont les équations d'équilibre et de Beltrami :

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla^2 \mathbf{T} - \frac{1}{1 + \nu} \nabla \nabla (\text{Tr}(\mathbf{T})) = 0 \quad (\text{A.2})$$

où \mathbf{T} est le tenseur des contraintes dont la forme est :

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & 0 & 0 \\ T_{13} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Par la suite, nous utilisons les opérateurs contractés suivant afin d'alléger l'écriture : $\partial_i = \frac{\partial}{\partial x_i}$ et $\partial_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}$.

Le tenseur des contraintes est déterminé en résolvant le problème de Saint-Venant sur l'élément de poutre représenté sur la figure A.1

Projetées sur la base du repère central principal d'inertie de la poutre $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$, (A.1) et (A.2) donnent les équations scalaires suivantes :

$$\begin{aligned} \partial_1 T_{11} + \partial_2 T_{12} + \partial_3 T_{13} &= 0 \\ \partial_1 T_{12} &= 0 \\ \partial_1 T_{13} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

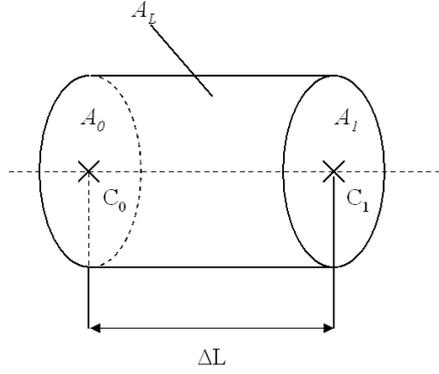


FIGURE A.1 – Domaine de résolution du problème de Saint-Venant.

et

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 T_{11} + \partial_{11} T_{11} &= 0 \\
 \nabla^2 T_{12} + \frac{1}{1+\nu} \partial_{12} T_{11} &= 0 \\
 \nabla^2 T_{13} + \frac{1}{1+\nu} \partial_{13} T_{11} &= 0 \\
 \nu \nabla^2 T_{11} - \partial_{22} T_{11} &= 0 \\
 \partial_{23} T_{11} &= 0 \\
 \nu \nabla^2 T_{11} - \partial_{33} T_{11} &= 0
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

avec ν le coefficient de Poisson du matériau.

Dans le cas de la poutre encastée-libre chargée à son extrémité étudié au chapitre 2, les conditions aux limites sur la frontière du domaine de la figure A.1 s'écrivent :

Section A_0 : L'intégrale de \mathbf{T} sur A_0 est équivalente au torseur des efforts intérieurs $\mathcal{T}_{C_0} = \left\{ \begin{array}{c} -\overrightarrow{F_{C_1}} \\ -\overrightarrow{C_0 C_1} \wedge \overrightarrow{F_{C_1}} \end{array} \right\}_{C_0}$:

$$\begin{aligned}
 \int_{A_0} \mathbf{T} \otimes \overrightarrow{x_1} &= \overrightarrow{F_{C_0}} \\
 \int_{A_0} \overrightarrow{C_0 M} \wedge \mathbf{T} \otimes \overrightarrow{x_1} &= \overrightarrow{C_0 C_1} \wedge \overrightarrow{F_{C_1}}
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

où M est le point courant. En projetant A.6 sur $(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{x_2}, \overrightarrow{x_3})$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \int_{A_0} T_{11} dA &= 0 \\
 \int_{A_0} T_{12} dA &= 0 \\
 \int_{A_0} T_{13} dA &= F \\
 \int_{A_0} (x_2 T_{13} - x_3 T_{12}) dA &= 0 \\
 \int_{A_0} x_3 T_{11} dA &= -F \Delta L \\
 \int_{A_0} x_2 T_{11} dA &= 0
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

Section A_1 : L'intégrale de \mathcal{T} sur A_1 est équivalente au torseur des efforts intérieurs $\mathcal{T}_{C_1} = \left\{ \begin{array}{c} \overrightarrow{F_{C_1}} \\ \overrightarrow{0} \end{array} \right\}_{C_1}$:

$$\begin{aligned} \int_{A_1} \mathbf{T} \otimes \overrightarrow{x_1} &= \overrightarrow{F_{C_0}} \\ \int_{A_1} \overrightarrow{C_0 M} \wedge \mathbf{T} \otimes \overrightarrow{x_1} &= \overrightarrow{0} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

soit, en projetant sur $(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{x_2}, \overrightarrow{x_3})$:

$$\begin{aligned} \int_{A_1} T_{11} dA &= 0 \\ \int_{A_1} T_{12} dA &= 0 \\ \int_{A_1} T_{13} dA &= F \\ \int_{A_1} (x_2 T_{13} - x_3 T_{12}) dA &= 0 \\ \int_{A_1} x_3 T_{11} dA &= 0 \\ \int_{A_1} x_2 T_{11} dA &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Surface latérale A_L : Soit $\overrightarrow{n} = n_2 \overrightarrow{x_2} + n_3 \overrightarrow{x_3}$ la normale à la surface latérale. Les efforts extérieurs sont nuls sur A_L :

$$\mathbf{T} \otimes \overrightarrow{n} = \overrightarrow{0} \quad (\text{A.10})$$

qui se ramène à l'équation scalaire suivante :

$$T_{12} n_2 + T_{13} n_3 = 0 \quad (\text{A.11})$$

Le champ des contraintes tangentiellles dans une section droite de la poutre $\overrightarrow{\tau} = T_{12} \overrightarrow{x_2} + T_{13} \overrightarrow{x_3}$ est donc orthogonal à \overrightarrow{n} et tangent au contour Ω de cette même section droite.

Les équations et les conditions aux limites étant posées, la résolution du problème conduit à :

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{M_{f_2}}{I_2} x_3 \\ T_{12} &= \partial_3 \varphi \\ T_{13} &= \partial_2 \varphi - \frac{F x_3^2}{I_2} + f(x_2) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

où $I_2 = \frac{5\sqrt{3}a^4}{16}$ est le moment quadratique de la section suivant l'axe principal d'inertie $\overrightarrow{x_2}$. f est une fonction arbitraire qui ne dépend que de x_2 . $\varphi(x_2, x_3)$ est communément appelée fonction de contraintes et vérifie sur une section droite A de contour Ω :

$$\begin{cases} \nabla^2 \varphi = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{Fx_3}{I_2} - \frac{df}{dx_2} + c_0 \text{ sur } A \\ \frac{d\varphi}{ds} = \left(\frac{Fx_3^2}{2I_2} - f(x_2) \right) \frac{dx_2}{ds} \text{ sur } \Omega \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

c_0 est une constante d'intégration à déterminer, s est l'abscisse curviligne du contour Ω . f étant arbitraire, on peut donc choisir $f(x_2)$ de façon à ce que $\frac{d\varphi}{ds} = 0$, soit φ constante le long de Ω . En prenant cette constante égale à zéro, le problème se réduit à :

$$\begin{cases} \nabla^2 \varphi = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{Fx_3}{I_2} - \frac{df}{dx_2} + c_0 \text{ sur } A \\ \varphi = 0 \text{ sur } \Omega \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

Ce problème est analogue à la déformation d'une membrane de même forme que la section A , uniformément étirée et chargée par une charge répartie et continue $m(x_2, x_3) = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{Fx_3}{I_2} - \frac{df}{dx_2} + c_0$ [104]. (A.14) admet des solutions analytiques dans quelques cas de sections simples (sections circulaires, ellipsoïdales et rectangulaires). Pour des sections plus compliquées, φ est déterminée à l'aide de méthodes numériques.

Annexe B

Compléments de résultats de simulations

Nous présentons quelques résultats supplémentaires du modèle éléments finis développé à l'aide d'Ansys[®]. Les contraintes tangentielles apparaissant dans la section à mi-hauteur d'un NF encastré-libre de dimensions $L = 1 \mu\text{m}$ et $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force d'amplitude $F = 0.04 \mu\text{N}$ sont présentées sur la figure B.1. Dans ces résultats de simulations, on prend en compte le caractère anisotrope du tenseur des rigidités. Les résultats sont exprimés en MPa.

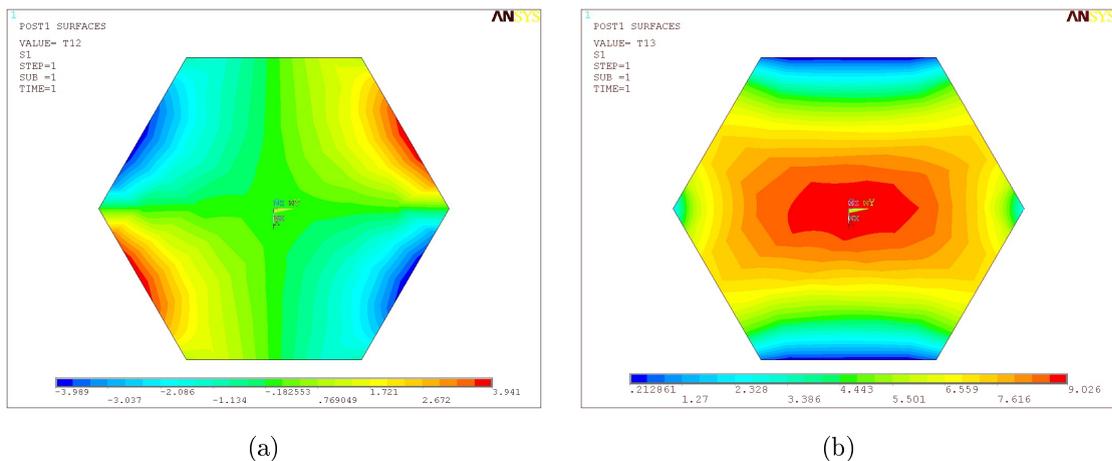
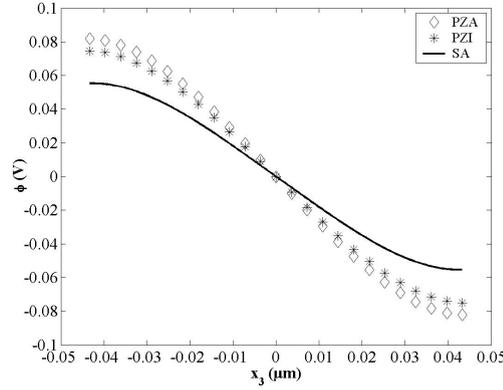


FIGURE B.1 – Contraintes a) T_{12} et b) T_{13} induites par une force fléchissante de $F = 0.2 \mu\text{N}$ appliquée à l'extrémité d'un NF encastré-libre.

La figure B.1-a montre l'existence de la contrainte T_{12} , supposée nulle dans le modèle semi-analytique. Lorsqu'on considère T_{12} nulle, on ne prend pas en compte sa contribution dans l'établissement du potentiel électrostatique. Cela a un impact

sur la distribution de ϕ et surtout sur son amplitude maximale. Sur la figure B.2, on compare ϕ calculé avec le modèle éléments finis dans les cas d'un NF isotrope et d'un NF anisotrope avec les résultats du modèle semi-analytique dans le cas où on considère $N_d = 0$. ϕ est calculé dans la section à mi-hauteur le long de la ligne \mathcal{L}_2 définie au chapitre 2.



(a)

FIGURE B.2 – Potentiel électrostatique ϕ apparaissant dans le NF fléchi calculé le long de \mathcal{L}_2 à l'aide du modèle éléments finis (\diamond : NF anisotrope et $*$: NF isotrope) et du modèle semi-analytique (courbe pleine).

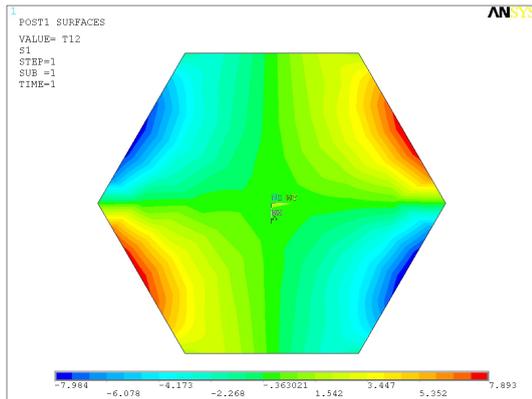
L'approximation de Bredt engendre une erreur sur ϕ de $\epsilon_{SA/PZI} = 25.5\%$. Si on prend en compte l'anisotropie du NF, l'erreur atteint $\epsilon_{SA/PZA} = 32\%$. Une amélioration possible du modèle est la prise en compte de T_{12} . Dans le cas d'un NF de section hexagonale, on ne peut la déterminer que de manière numérique, en résolvant l'équation (A.14).

Enfin, l'hypothèse des petites déformations est valable lorsque $\alpha > 10L$ où α est le rayon de courbure de la poutre. Cela signifie que la force fléchissante ne doit pas dépasser $F = 0.048 \mu\text{N}$ pour un NF de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 50 \text{ nm}$. Lorsque $F > 0.048 \mu\text{N}$, on ne peut plus considérer que les sections restent perpendiculaires à la ligne moyenne de la poutre. Cela a un impact sur les contraintes de cisaillement. Sur la figure B.3, on compare les contraintes de cisaillement apparaissant dans le plan à mi-hauteur d'un NF de dimensions $L = 1 \mu\text{m}$ et $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force $F = 0.08 \mu\text{N}$, calculées dans l'hypothèse des petites déformations (figure B.3-a, B.3-c, B.3-e et B.3-g) et des grandes déformations (figure B.3-b, B.3-d, B.3-f et B.3-h). Lorsque la poutre est en grandes déformations, la répartition et l'amplitude de T_{13} changent totalement. Le phénomène de gauchissement se traduit par l'apparition de la contrainte de

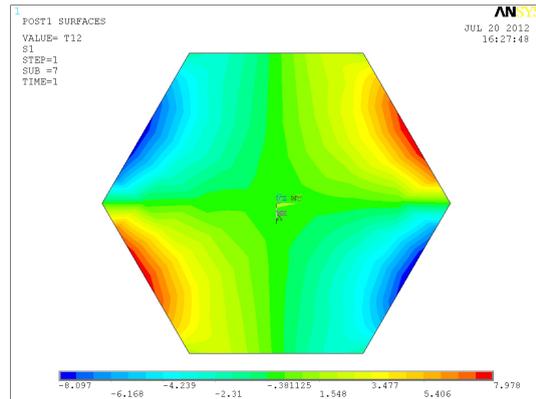
ANNEXE B

cisaillement T_{23} (T_{23} est nulle en petites déformations). T_{12} reste inchangée, qu'on soit en petites ou grandes déformations.

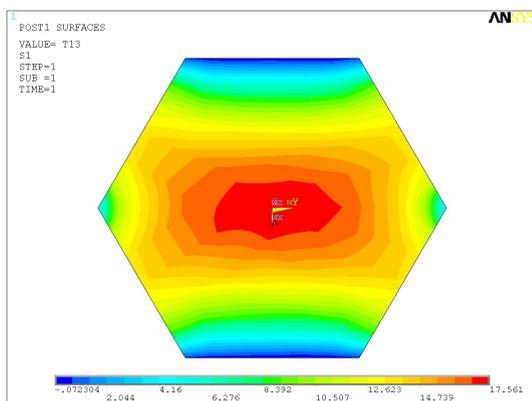
ANNEXE B



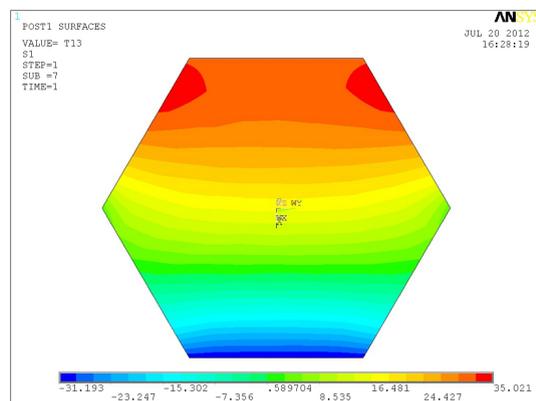
(a)



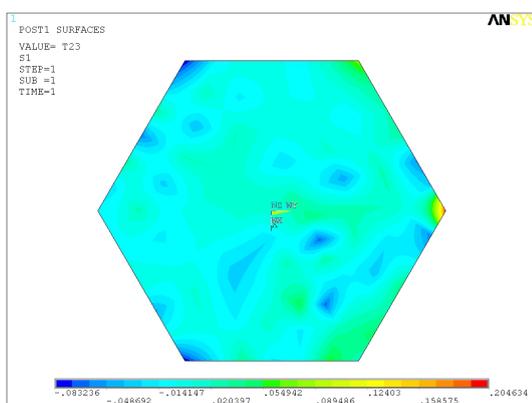
(b)



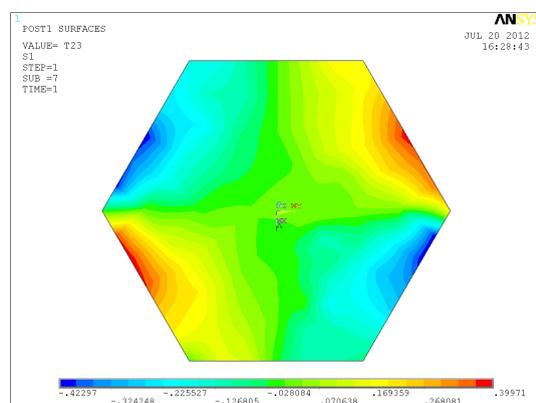
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURE B.3 – Distribution de a) T_{12} , c) T_{13} et e) T_{23} en petites déformations et de a) T_{12} , c) T_{13} et e) T_{23} en grandes déformations dans le plan à mi-hauteur du NF.

Annexe C

Modélisation de structures Métal-Semiconducteur et Métal-Semiconducteur-Métal

Dans cette section, nous étudions les propriétés électriques d'une jonction Métal-Semiconducteur (MS) et d'une structure Métal-Semiconducteur-Métal réalisées à l'aide d'un NF de ZnO de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 50 \text{ nm}$. Son taux de dopage est fixé à $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le NF est métallisé Au sur une seule ou ses deux extrémités selon la structure étudiée, comme illustré en figure C.2.

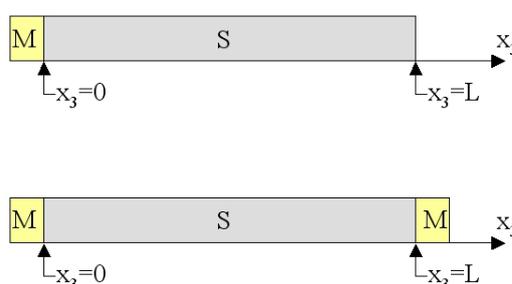


FIGURE C.1 – Schéma de structures MS et MSM.

Jonction Métal-Semiconducteur : Lorsqu'on métallise une extrémité d'un NF, on crée une zone de déplétion en électrons de longueur W où apparaît une charge électrique nette $Q = qN_dSW$ avec S la surface du contact. La présence d'une charge électrique induit la création d'un champ électrique $E = E.\vec{x}_3$ et l'établissement d'un

potentiel électrostatique ψ qui va déformer les niveaux d'énergie du NF. Le courant pouvant circuler à travers une jonction MS est lié à la hauteur de barrière ϕ_{Be} représentant le niveau d'énergie maximal du bas de la bande de conduction (BC). Le profil énergétique E_c du bas de la BC est directement lié à ψ , lui-même déterminé à partir de l'équation de Poisson. Dans le cas d'un NF unidimensionnel ($L \gg a$) orienté selon l'axe c , on aura $\epsilon_{33}^S \frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x_3} = qN_d$ et $E_c = -q\psi - \phi_{FI}$ où ϕ_{FI} modélise l'effet de force-image (eq.(3.19)). Par intégration successive, on détermine le profil de E et ψ :

$$\begin{cases} E = \frac{E_{max}}{W}(x_3 - W) \text{ pour } 0 \leq x_3 \leq W \\ E = 0 \text{ pour } x_3 > W \end{cases} \quad (C.1)$$

$$\begin{cases} \psi = -\frac{E_{max}}{W}\left(\frac{x_3^2}{2} - Wx_3\right) \text{ pour } 0 \leq x_3 \leq W \\ \psi = 0 \text{ pour } x_3 > W \end{cases}$$

$E_{max} = \sqrt{\left|\frac{2qN_d(V_D - V_{MS})}{\epsilon_{33}^S}\right|}$ est la valeur du champ électrique à l'interface MS où $V_D = \phi_B - (E_c - E_F)$ est le potentiel de diffusion défini au chapitre 2 et V_{MS} la tension de polarisation appliquée à la jonction. Les profils de Q , E , ψ et E_c le long de x_3 sont représentés sur la figure C.2 pour plusieurs valeurs de V_{MS} .

Lorsque $V_{MS} < 0$, la jonction est polarisée en inverse et la zone de déplétion s'étend à l'intérieur du NF, engendrant une charge Q , un champ E et un potentiel ψ de plus forte amplitude, ainsi ϕ_{Be} est augmentée de $|\psi_{max}|$. Inversement, lorsque la jonction est polarisée en direct ($V_{MS} > 0$), W , Q , E , ψ et ϕ_{Be} diminuent. La tension de polarisation et la densité de courant pouvant circuler à travers la jonction sont directement liées puisqu'on a $J = J_S(e^{\frac{qV_{MS}}{k\Theta}} - 1)$. De plus, une capacité dynamique est formée entre le contact et la fin de la ZCE dont la capacité surfacique est $c_{ZCE} = \sqrt{\frac{\epsilon_{33}^S q N_d}{2(V_D - V_{MS})}}$. Sur la figure C.3, on représente l'évolution de J et c_{ZCE} en fonction de V_{MS} .

Lorsque la jonction est polarisée en inverse, la densité de courant atteint un minimum est vaut $J = J_S$ la densité de courant de saturation. La ZCE s'étend à l'intérieur du NF et c_{ZCE} diminue. En polarisation direct, la jonction est passante et permet à un maximum de courant de circuler. Lorsque $V_{MS} \geq V_D$, la ZCE disparaît et la jonction n'a plus d'effet capacitif. Enfin, les propriétés des matériaux ont aussi un impact sur J et c_{ZCE} . On étudie l'effet de N_d en figure C.4-a et C.4-b. L'effet de ϕ_B et donc du matériau choisi pour la métallisation est représenté en figure C.4-c et C.4-d.

ANNEXE C

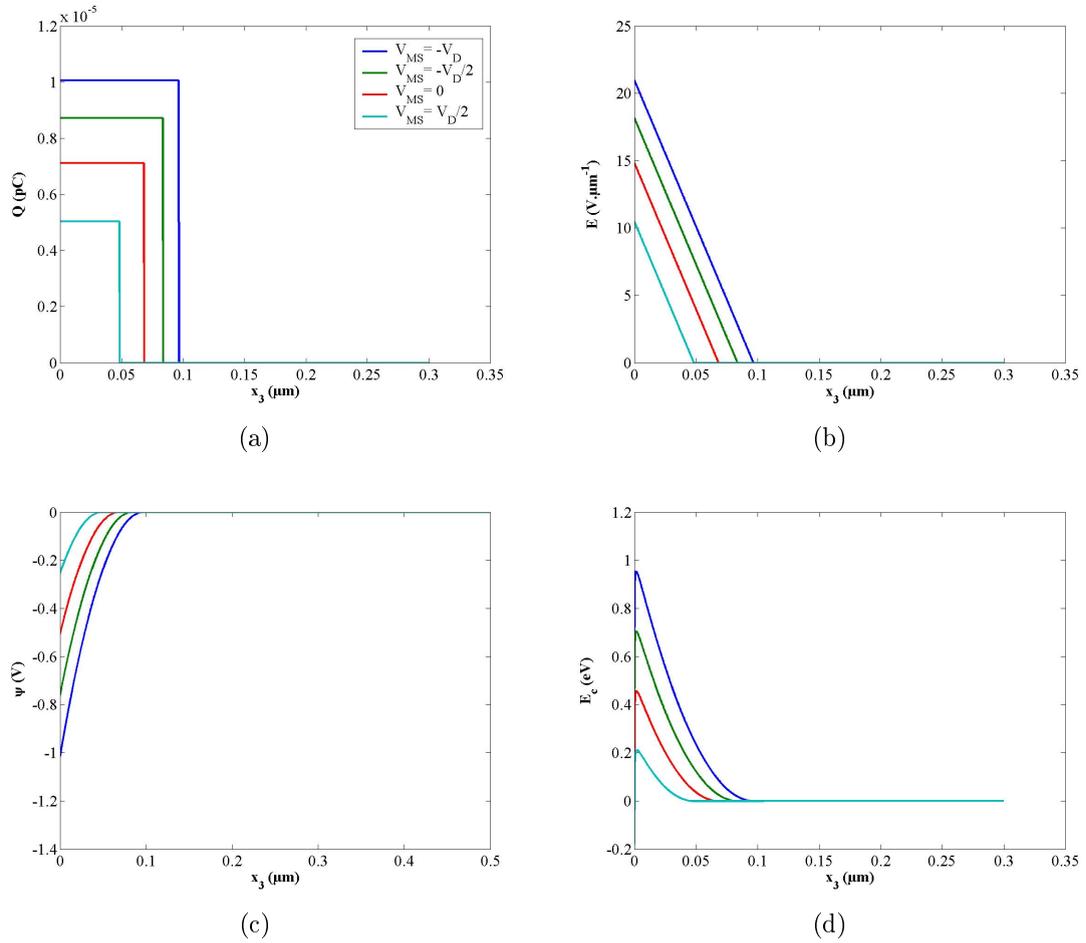


FIGURE C.2 – Distribution de a) Q , b) E et c) E_c le long de x_3 pour différentes valeurs de V_{MS} .

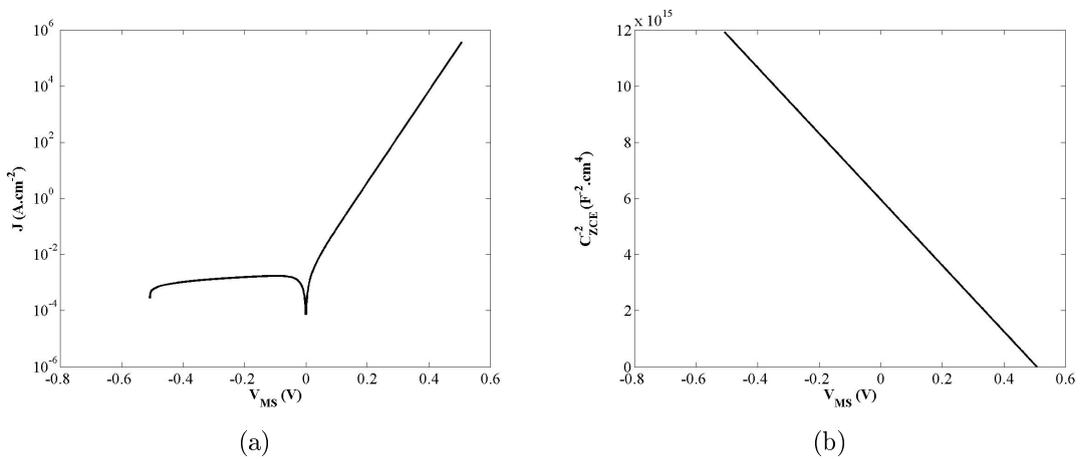


FIGURE C.3 – a) Densité de courant et b) capacité surfacique de la jonction en fonction de V_{MS} .

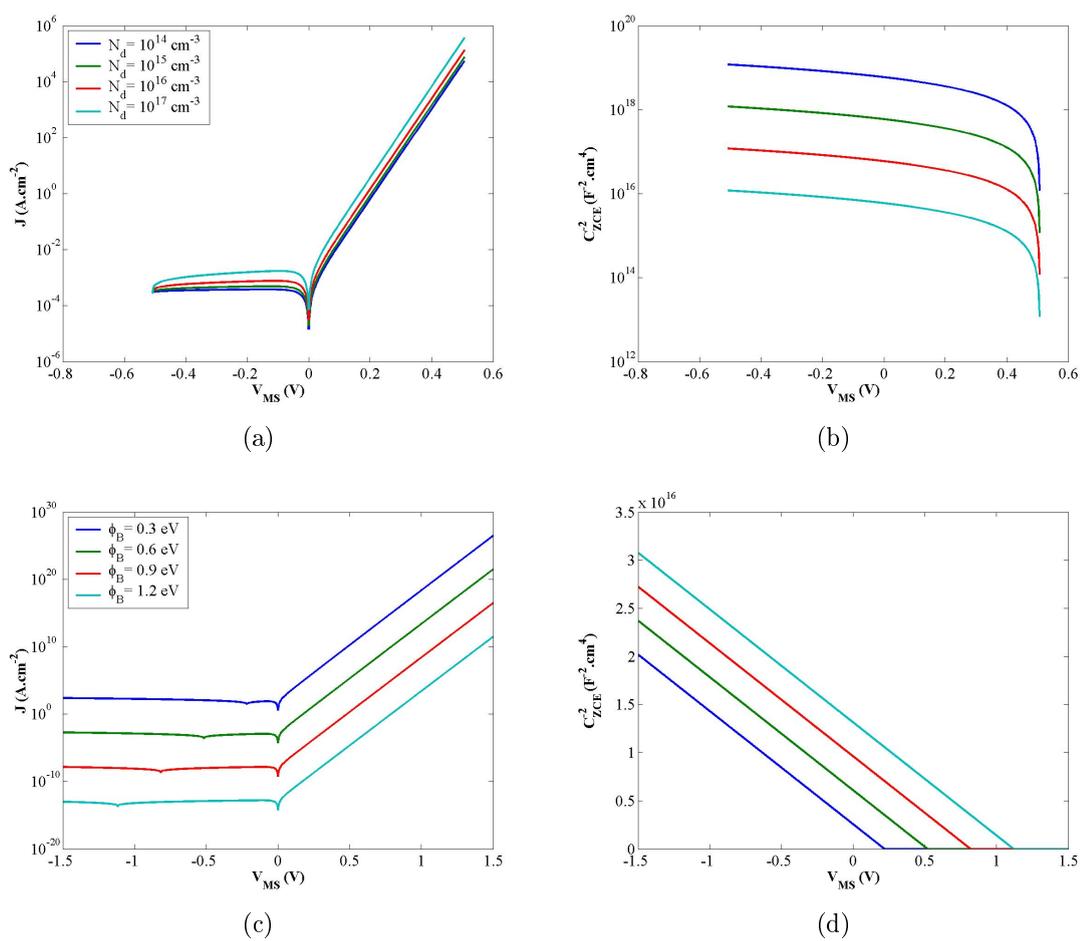


FIGURE C.4 – Effet de N_d sur a) J et b) C_{ZCE} et effet de ϕ_B sur c) J et d) C_{ZCE} .

N_d a un effet significatif sur c_{ZCE} . Effectivement, comme $W \propto N_d^{-\frac{1}{2}}$, la longueur de la ZCE est plus importante dans les NFs les moins dopés, réduisant la valeur de c_{ZCE} . En revanche, N_d affecte peu J . Enfin, le matériau utilisé pour la métallisation est d'importance capitale au niveau des propriétés électriques de la jonction. W est plus importante pour les plus grandes valeurs de ϕ_B ce qui diminue la valeur de c_{ZCE} . De plus la jonction aura un meilleur comportement redresseur puisque la valeur de J en polarisation inverse est plus faible lorsque ϕ_B est élevée.

Structure Métal-Semiconducteur-Métal : Lorsque deux contacts Schottky sont réalisés aux deux extrémités du NF, on crée une structure MSM dont le schéma électrique établi en figure C.5 est équivalent à deux diodes connectées dos à dos en série.

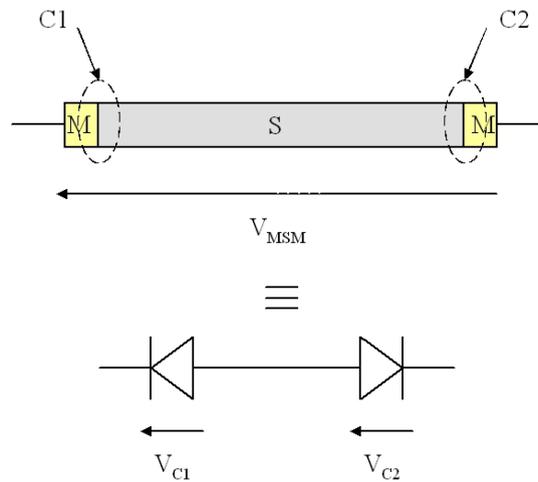


FIGURE C.5 – Circuit équivalent d'une structure MSM.

Quand on applique une tension $V_{MSM} > 0$ à la structure, le contact C1 est polarisé en inverse et le contact C2 est polarisé en direct. Si $V_{MSM} < 0$, on inverse les polarités des contacts, C1 est polarisé en direct et C2 en inverse. Cette structure est donc symétrique et ses propriétés électriques sont dictées par l'équation de continuité des courants :

$$J_1 = J_2 \tag{C.2}$$

Le développement de (C.2) permet de postuler l'équation régissant la différence de potentiel apparaissant aux deux contacts. Par la suite, on suppose $V_{MSM} > 0$. C1 est polarisé en inverse, ainsi J_1 est donnée par :

$$J_1 = A\Theta^2 e^{-\beta(\phi_{B1} - \phi_{FI1})} (1 - e^{-\beta V_{C1}}) \quad (C.3)$$

C2 est polarisé en direct et on a :

$$J_2 = A\Theta^2 e^{-\beta(\phi_{B2} - \phi_{FI2})} (e^{\beta V_{C2}} - 1) \quad (C.4)$$

avec $\beta = \frac{q}{k\Theta}$.

En injectant (C.3) et (C.4) dans (C.2) et tenant compte de la loi des mailles, on obtient le système d'équation permettant d'identifier V_{C1} et V_{C2} :

$$\begin{cases} \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{e^{\beta V_{C2}} - 1}{1 - e^{-\beta V_{C1}}}\right) + (\phi_{B1} - \phi_{B2}) - (\phi_{FI1} - \phi_{FI2}) = 0 \\ V_{MSM} = V_{C1} + V_{C2} \end{cases} \quad (C.5)$$

(C.5) est résolue numériquement. Sur la figure (C.6) on représente les chutes de potentiels apparaissant à C1 et C2 en fonction de V_{MSM} ainsi que la densité de courant J pour une structure Au-ZnO-Au (dans ce cas $\phi_{B1} = \phi_{B2}$, $\phi_{FI1} = \phi_{FI2}$ et $V_{D1} = V_{D2}$) :

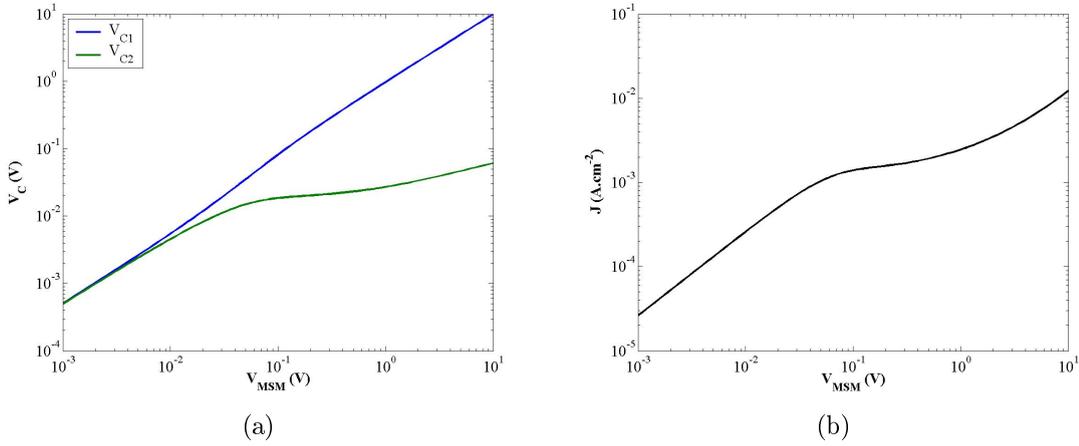


FIGURE C.6 – a) Chutes de potentiel V_{C1} et V_{C2} et b) densité de courant J en fonction de V_{MSM} .

C1 est polarisé en inverse et encaisse quasiment toute la différence de potentiel appliquée à la structure MSM.

De même que pour une jonction MS, des ZCE sont créées aux interfaces où apparaissent des charges électriques nettes $Q_1 = qN_d A_3 W_1$ et $Q_2 = qN_d A_3 W_2$. La présence de Q_1 et Q_2 entraîne l'établissement d'un champ électrique $\vec{E} = E\vec{x}_3$ et

du potentiel ψ . La résolution de l'équation de Poisson permet de déterminer ψ et E :

$$\begin{cases} E = \frac{E_{max1}}{W_1}(x_3 - W_1) \text{ pour } 0 \leq x_3 \leq W_1 \\ E = 0 \text{ pour } W_1 \leq x_3 \leq W_2 \\ E = \frac{E_{max2}}{W_2}(x_3 + W_2 - L) \text{ pour } W_2 \leq x_3 \leq L \end{cases} \quad (C.6)$$

$$\begin{cases} \psi = -\frac{E_{max1}}{W_1}\left(\frac{x_3^2}{2} - W_1x_3\right) \text{ pour } 0 \leq x_3 \leq W_1 \\ \psi = 0 \text{ pour } W_1 \leq x_3 \leq W_2 \\ \psi = -\frac{E_{max2}}{W_2}\left(\frac{x_3^2}{2} - (W_2 - L)x_3 + \frac{(L-W_2)^2}{2}\right) \text{ pour } W_2 \leq x_3 \leq L \end{cases}$$

avec $E_{max1} = \sqrt{\left|\frac{2qN_d(V_{D1}-V_{C1})}{\epsilon_{33}^S}\right|}$ et $E_{max2} = \sqrt{\left|\frac{2qN_d(V_{D2}+V_{C2})}{\epsilon_{33}^S}\right|}$

Sur la figure C.7, on représente Q , E et E_c pour différentes valeurs de V_{MSM} . Les figures C.7-b, d et f sont un agrandissement de Q , E et E_c près du contact n°2.

Lorsque $V_{MSM} \geq V_{RT} = \frac{qN_d}{2\epsilon_{33}^S}L^2 - (V_{D1} - V_{D2}) - \sqrt{\frac{2qN_d}{\epsilon_{33}^S}(V_{D2} - V_{C2})L}$, la ZCE s'étend dans tout le NF. Pour déterminer J , il faut prendre en compte le mécanisme de transport de courant par injection de porteurs de charges minoritaire qui devient alors prépondérant [147] (dans le cas étudié ici, $V_{RT} = 106.5V$).

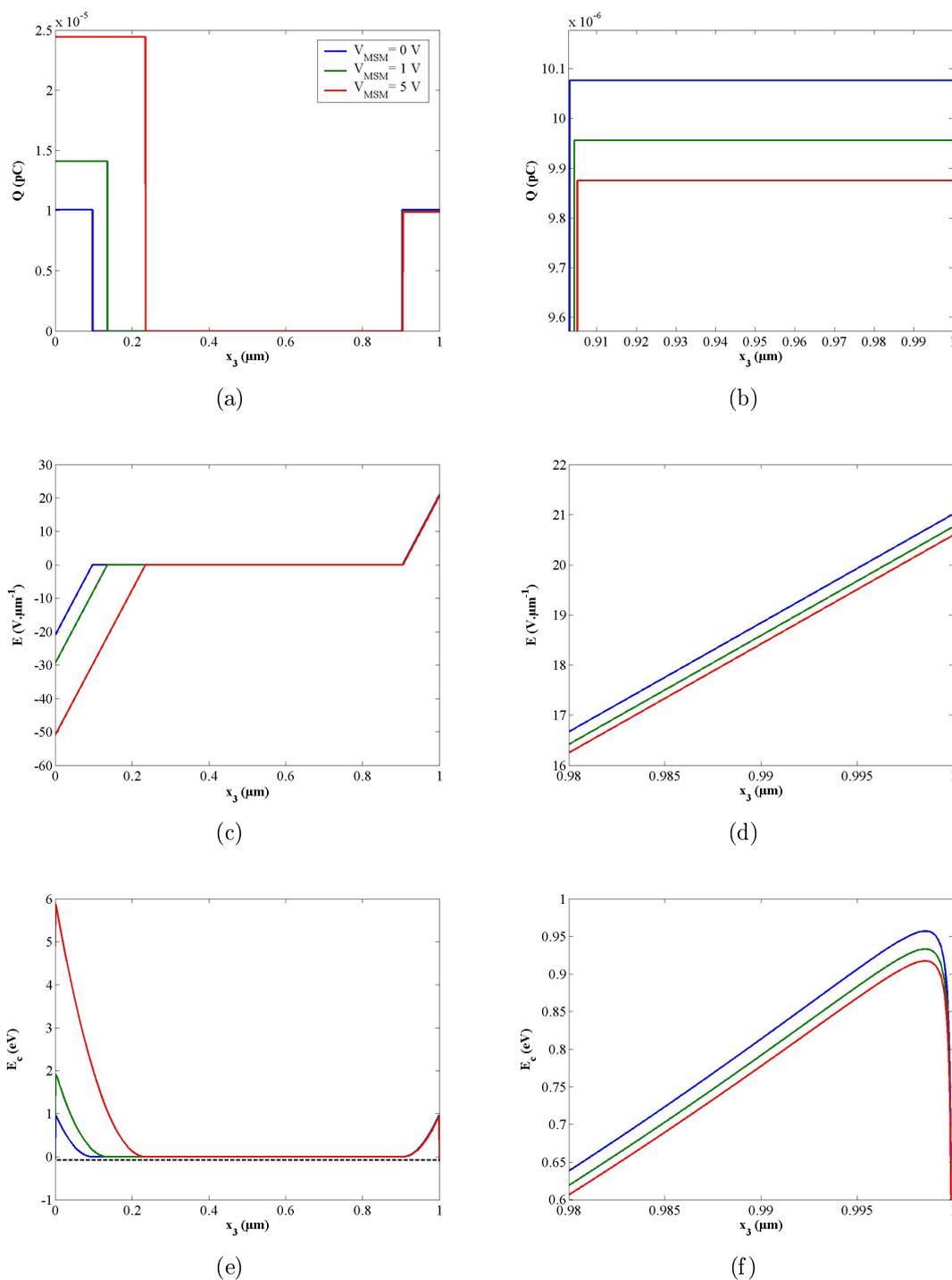


FIGURE C.7 – Distribution de a) Q , c) E et e) E_c le long de x_3 pour différentes valeurs de V_{MSM} . Détails de b) Q , d) E et f) E_c près de C2. Sur e), la courbe en pointillés noirs représente le niveau de Fermi E_{FS} du NF

Bibliographie

- [1] Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, and Cees Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294(5545) :1317–1320, 2001.
- [2] F S. Hickernell. Piezoelectric semiconductor acoustic delay lines. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, MIT-17 :957–963, 1969.
- [3] R W. Smith. Current saturation in piezoelectric semiconductors. *Physical Review Letters*, 9 :87–90, 1962.
- [4] J H. McFee. Transmission and amplification of acoustic waves in piezoelectric semiconductors. *Physical Acoustics, Applications to Quantum and Solid State Physics*, IV :1–45, 1966.
- [5] F S. Hickernell. Diffusion layer transduction in piezoelectric semiconductors. In *Proceedings of the Symposium on Acoustoelectronics*, 1968.
- [6] D L. White. The depletion layer transducer. *IEEE Transactions on Ultrasonics Engineering*, UE-9 :21–27, 1962.
- [7] F S. Hickernell. The piezoelectric semiconductor and acoustoelectronic device development in the sixties. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 52 :737–745, 2005.
- [8] Ü. Özgür, Y I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98 :1–103, 2005.
- [9] S J. Kang and Y H. Joung. Influence of substrate temperature on the optical and piezoelectric properties of zno thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253 :7330–7335, 2007.
- [10] Y. Hu, Y. Gao, S. Singamaneni, V V. Tsukruk, and Z L. Wang. Converse piezoelectric effect induced transverse deflection of a free-standing zno microbelt. *Nano Letters*, 9 :2661–2665, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [11] J. Molarius, J. Kaitila, T. Pensala, and M. Ylilammi. Piezoelectric zno films by r.f. sputtering. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 14 :431–435, 2003.
- [12] F. A Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North Holland, 1974.
- [13] N S. Ramgir, M. Ghosh, P. Veerender, N. Datta, M. Kaur, D K. Aswal, and S K. Gupta. Growth and gas sensing characteristics of p- and n-type zno nanostructures. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 156 :875–880, 2011.
- [14] H S. Kim, S J. Pearton, D P. Norton, and F. Ren. Pulsed laser deposition of high-quality zno films using a high temperature deposited zno buffer layer. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 91 :255–259, 2008.
- [15] T E. Murphy, D Y. Chen, and J D. Phillips. Growth and electronic properties of zno epilayers by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, No. 6, 2005, 34 :699–703, 2005.
- [16] D C. Look. Progress in zno materials and devices. *Journal of Electronic Materials*, 35 :1299–1305, 2006.
- [17] A Y. Polyakov, N B. Smirnov, A V. Govorkov, E A. Kozhukhova, S J. Pearton, D P. Norton, A. Osinsky, and A. Dabiran. Electrical properties of undoped bulk zno substrates. *Journal of Electronic Materials*, 35 :663–669, 2006.
- [18] K. Kim, H. Kang, H. Kim, J S. Lee, S. Kim, W. Kang, and G.-T. Kim. Contact barriers in a single zno nanowire device. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 94 :253–256, 2009.
- [19] K. Subannajui, D S. Kim, and M. Zacharias. Electrical analysis of individual zno nanowires. *Journal of Applied Physics*, 104 :014308, 2008.
- [20] A. Jannoti and C.G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports of Progress in Physics*, 72 :126501, 2009.
- [21] D. Dimova-Malinovska. *Nanostructured and Advanced Materials*, chapter ZnO - An Advanced Material for Solar Cell, Optoelectronic and Sensor Applications, pages 139–154. Springer, 2005.
- [22] A. Vincze, J. Bruncko, M. Michalka, and D. Figura. Growth and characterization of pulsed laser deposited zno thin films. *Central European Journal of Physics*, 5 :385–397, 2007.
- [23] V.R Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, and S.-H. Han. Mn doped and undoped zno films : A comparative structural, optical and electrical properties study. *Materials Chemistry and Physics*, 96 :326–330, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [24] D A. Scrymgeour and J W P. Hsu. Correlated piezoelectric and electrical properties in individual zno nanorods. *Nano Letters*, 8 :2204–2209, 2008.
- [25] S M. Sze and K Ng. Kwok. *Physics of Semiconductor*. John Wiley & Sons, 2007.
- [26] M I. Daunov, R K. Arslanov, M M. Gadjaliev, K V. Kortunova, P P. Khokhlachev, and P P. Shvansky. Electrical and thermoelectric properties of zno under atmospheric and hydrostatic pressure. *Semiconductors*, 40 :1255–1260, 2006.
- [27] A R. Hutson and D L. White. Elastic wave propagation in piezoelectric semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 33 :40–46, 1962.
- [28] P Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 2005.
- [29] S Porowski. Bulk and homoepitaxial gan-growth and characterisation. *Journal of Crystal Growth*, 189/190 :153–158, 1998.
- [30] V.-T. Rangel-Kuoppa, C. Guarneros Aguilar, and V. Sánchez-Reséndiz. Structural, optical and electrical study of undoped gan layers obtained by metalorganic chemical vapor deposition on sapphire substrates. *Thin Solid Films*, 519 :2255–2261, 2011.
- [31] R. Zuleeg. Cds thin-film electron devices. *Solid-State Electronics*, 6 :193–196, 1963.
- [32] Zh.I. Alferov. Heterostructures and their application in optoelectronics. *Thin Solid Films*, 36 :441–457, 1976.
- [33] S. Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys - Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, 2009.
- [34] D. Royer and E Dieulesaint. *Ondes élastiques dans les solides. Tome 1, Propagation libre et guidée*. Masson, 1996.
- [35] A.S. Barker and M. Ilegems. Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in gan. *Physical Review B*, 7 :743–750, 1973.
- [36] M. Marzencki. *Conception de Microgénérateurs intégrés pour systèmes sur puce autonomes*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2007.
- [37] L. Patrick and W.J. Choyke. Static dielectric constant of sic. *Physical Review B*, 2 :2255–2256, 1970.
- [38] C. Elbaum. Pseudo-one-dimensional conductor-plastically deformed cds. *Physical Review Letters*, 32 :376–379, 1974.

BIBLIOGRAPHIE

- [39] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, and R.H. Tredgold. Space charge conduction and electrical behaviour of aluminium nitride single crystals. *Solid State Communications*, 3 :99–100, 1965.
- [40] A.V. Markov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, V.I. Biberin, N.S. Korovin, V.N. Gavrin, G.D. Efimov, A.V. Kalikhov, Y.P. Kozlova, E.P. Veretenkin, V.K. Eremin, E.M. Verbitskaya, and T.J Bowles. Electrical properties and deep levels in bulk solution grown gaas crystal. *Solid-State Electronics*, 46 :2161–2168, 2002.
- [41] P. Sikka, K.V. Ferdinand, C. Jagasish, and P.C. Mathur. Effect of vacuum and h2s annealing on the electrical properties of cds thin films. *Journal of Materials Science*, 20 :246–254, 1985.
- [42] A. Bittner, A. Ababneh, H. Seidel, and U. Schmid. Influence of the crystal orientation on the electrical properties of aln thin films on ltcc substrates. *Applied Surface Science*, 257 :1088–1091, 2010.
- [43] G.V. Bunton and S.C.M. Day. Epitaxial thin films of zns and gaas prepared by r.f. sputtering on nacl substrates. *Thin Solid Films*, 10 :11–20, 1972.
- [44] S. Yan, L. Sun, P. Qu, N. Huang, Y. Song, and Z. Xiao. Synthesis of uniform cds nanowires in high yield and its single nanowire electrical property. *Journal of Solid State Chemistry*, 182 :2941–2945, 2009.
- [45] C.-Y. Chang, G.-C. Chi, W.-M. Wang, L.-Y. Chen, K.-H. Chen, F. Ren, and S.J. Pearton. Electrical transport properties of single gan and inn nanowires. *Journal of Electronic Materials*, 35 :738–743, 2006.
- [46] F. Liu, Su Z.J., Mo F.Y., Li L., Chen Z.S., Liu Q.R., Chen J., Deng S.Z., and Xu N.S. Controlled synthesis of ultra-long aln nanowires in different densities and in situ investigation of the physical properties of an individual aln nanowire. *Nanoscale*, 3 :610–618, 2011.
- [47] T. Shiosaki and A. Kawabata. Low-frequency piezoelectric transducer applications of zno film. *Applied Physics Letters*, 25 :10, 1974.
- [48] P L. Chen, R S. Muller, R M. White, and R. Jolly. Thin film zno-mos transducer with virtually dc response. In *Proceedings of IEEE Ultrasonics Symposium*, 1980.
- [49] F R. Blom, D J. Yntema, F C M. Van De Pol, M. Elwenspoek, J H J. Fluitman, and T H J A. Popma. Thin-fim zno as micromechanical actuator at low frequencies. *Sensors and Actuators A : Physical*, 21 :226–228, 1990.

BIBLIOGRAPHIE

- [50] T. Shibata, K. Unno, E. Makino, Y. Ito, and S. Shimada. Characterization of sputtered zno thin film as sensor and actuator for diamond afm probe. *Sensors and Actuators A : Physical*, 102 :106–113, 2002.
- [51] Z L. Wang. Ten years’s venturing in zno nanostructures : from discovery to scientific understanding and to technology applications. *Chinese Science Bulletin*, pages 1–14, 2009.
- [52] Z L. Wang. Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, pages 26–33, 2004.
- [53] Z L. Wang. Zno nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R*, 64 :33–71, 2009.
- [54] B P. Zhang, N T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki, and H. Koinuma. Formation of highly aligned zno tubes on sapphire (0001) substrates. *Applied Physics Letters*, 84 :4098, 2004.
- [55] K. Keem, J. Kang, Y. Yoon, D. Yeom, D.-Y. Jeong, B.-M. Moon, and S. Kim. A fabrication technique for top-gate zno nanowire field-effect transistors by a photolithography process. *Microelectronic Engineering*, 84 :1622–1626, 2007.
- [56] Z L. Wang. Oxide nanobelts and nanowires-growth, properties and applications. *Journal of Nanosciences and Nanotechnology*, 8 :27–55, 2007.
- [57] P G. Li, Q R. Hu, and W H. Tang. Novel pulsed electron deposition route to zno nanowire arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 :2776–2779, 2011.
- [58] J.-F. Yan, Y.-M. Lu, H.-W. Liang, Y.-C. Liu, B.-H. Li, X.-W. Fan, and J.-M. Zhou. Growth and properties of zno nanotubes grown on si(1 1 1) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 280 :206–211, 2005.
- [59] Z. Guo, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, T. Sauvage, D X. Zhao, Y C. Liu, Y B. Yao, D Z. Shen, and X W. Fan. Tuning the growth of zno nanowires. *Physica B : Condensed Matter*, 406 :2200–2205, 2011.
- [60] S. Xu, C. Lao, B. Weintraub, and Z L. Wang. Density-controlled growth of aligned zno nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces. *Journal of Materials Research*, 23 :2072–2077, 2008.
- [61] K. Laurent. *Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d’oxydes métalliques (d-Bi2O3 et ZnO) synthétisés par voie électrochimique*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2008.

- [62] M J. Zheng, L D. Zhang, G H. Li, and W Z. Shen. Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique. *Chemical Physics Letters*, 363 :123–128, 2002.
- [63] Y. Leprince-Wang, S. Bouchaib, T. Brouri, M. Capo-Chichi, K. Laurent, J. Leopoldes, S. Tusseau-Nenez, L. Lei, and Y. Chen. Fabrication of zno micro- and nano-structures by electrodeposition using nanoporous and lithography defined templates. *Materials Science and Engineering : B*, 170 :107–112, 2010.
- [64] Z L. Wang, R. Yang, J. Zhou, Y. Qin, C. Xu, Y. Hu, and S. Xu. Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics. *Materials Science and Engineering R*, 70 :320–329, 2010.
- [65] S N. Das, J.-H. Choi, P J. Kar, K.-H. Moon, T I. Lee, and J M. Myoung. Junction properties of au/zno single nanowire schottky diode. *Applied Physics Letters*, 96 :092111, 2010.
- [66] T I. Lee, W J. Choi, P J. Kar, Y H. Kang, J H. Jeon, J H. Park, Y S. Kim, H K. Baik, and J M. Myoung. Electrical contact tunable direct printing route for a zno nanowire schottky diode. *Nano Letters*, 10 :3517–3523, 2010.
- [67] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and Lu J G. Zno nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. *Applied Physics Letters*, 85 :5923–5925, 2004.
- [68] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K J. Choi, and J.-G. Park. On-chip fabrication of zno-nanowire gas sensor with high gas sensitivity. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 138 :168–173, 2009.
- [69] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, and P. Aschehoug. Electrodeposition of cup-doped zno nanowire arrays and heterojunction formation with p-gan for color tunable light emitting diode applications. *Electrochimica Acta*, 56 :10543–10549, 2011.
- [70] L. Lang, H. Gao, W. Jiang, L. Xu, and H. Hou. Photoresponse and decay mechanism of an individual zno nanowire uv sensor. *Sensors and Actuators A : Physical*, 174 :43–46, 2012.
- [71] L. Lang, T. Zhai, Y. Bando, and D. Golberg. Recent progress of one-dimensional zno nanostructured solar cells. *Nano Energy*, 1 :91–106, 2012.
- [72] X. Wang, J. Zhou, J. Song, J. Liu, N. Xu, and Z L. Wang. Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single zno nanowire. *Nano Letters*, 6 :2768–2772, 2006.

BIBLIOGRAPHIE

- [73] J H. He, C L. Hsin, J. Liu, L J. Chen, and Z L. Wang. Piezoelectric gated diode of a single zno nanowire. *Advanced Materials*, 19 :781–784, 2007.
- [74] J. Zhou, P. Fei, Y. Gu, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z L. Wang. Piezoelectric-potential-controlled polarity-reversible schottky diodes and switches of zno wires. *Nano Letters*, 8 :3973–3977, 2008.
- [75] Q. Yang, W. Wang, S. Xu, and Z L. Wang. Enhancing light emission of zno microwire-based diodes by piezo-phototronic effect. *Nano Letters*, 11 :4012–4017, 2011.
- [76] Y. Liu, Z. Zhang, X. Wei, Q. Li, and L.-M. Peng. Simultaneous electrical and thermoelectric parameter retrieval via two terminal current-voltage measurements on individual zno nanowires. *Advanced Functional Materials*, 21 :3900–3906, 2011.
- [77] A. Vomiero, I. Concina, E. Comini, C. Soldano, M. Ferroni, G. Faglia, and G. Sberveglieri. One-dimensional nanostructured oxides for thermoelectric applications and excitonic solar cells. *Nano Energy*, 1 :372–390, 2012.
- [78] L. Shi, J. Chen, G. Zhang, and B. Li. Thermoelectric figure of merit in g-doped [0001] zno nanowires. *Physics Letters A*, 376 :978–981, 2012.
- [79] J. Cui and U J. Gibson. A simple two-step electrodeposition of cu₂o/zno nanopillar solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 :6408–6412, 2010.
- [80] L. Li, G. Meng, H. Wang, T. Zhai, X. Fang, U K. Gautam, X. Fang, Y. Bando, and D. Golberg. High-yield synthesis of single-crystalline zinc oxide nanobelts and their applications in novel schottky solar cells. *Chemical Communications*, 47 :8247–8249, 2011.
- [81] M. Saito and S. Fujihara. Large photocurrent generation in dye-sensitized zno solar cells. *Energy and Environmental Science*, 1 :280–283, 2008.
- [82] A V. Desai and M A. Haque. Mechanical properties of zno nanowires. *Sensors and Actuators A : Physical*, 134 :169–176, 2007.
- [83] B. Wen, J E. Sader, and J J. Boland. Mechanical properties of zno nanowires. *Physical Review Letters*, 101 :175502, 2008.
- [84] Z.L. Wang and J. Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312 :242–246, 2006.
- [85] X. Wang, J. Liu, J. Song, and Wang Z.L. Integrated nanogenerators in biofluid. *Nano Letters*, 7 :2475–2479, 2007.
- [86] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z.L. Wang. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 316 :102–105, 2007.

- [87] S. Xu, Y. Wei, J. Liu, R. Yang, and Z.L. Wang. Integrated multilayer nanogenerator fabricated using paired nanotip-to-nanowire brushes. *Nano Letters*, 11 :4027–4032, 2008.
- [88] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z.L. Wang. Self-powered nanowire devices. *Nature Nanotechnology*, 5 :366–373, 2010.
- [89] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z.L. Wang. Design and guideline rules for the performance improvement of vertically integrated nanogenerator. In *Proceedings of PowerMEMS*, 2012.
- [90] M.-Y. Choi, D. Choi, M.-J. Jin, I. Kim, S.-H. Kim, J.-Y. Choi, S.Y. Lee, J.M. Kim, and S.-M. Kim. Mechanically powered transparent flexible charge-generating nanodevices with piezoelectric zno nanorods. *Advanced Materials*, 21 :2185–2189, 2009.
- [91] P.-X. Gao, J. Song, J. Liu, and Z.-L. Wang. Nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power sources for nanodevices. *Advanced Materials*, 19 :67–72, 2007.
- [92] R. Yang, Y. Qin, L. Dai, and Z.L. Wang. Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires. *Nature Nanotechnology*, 4 :34–39, 2009.
- [93] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, and Z.L. Wang. Converting biomechanical energy into electricity by a muscle-movement-driven nanogenerator. *Nano Letters*, 9 :1201–1205, 2009.
- [94] G. Zhu, R. Yang, S. Wang, and Z L. Wang. Flexible high-output nanogenerator based on lateral zno nanowire array. *Nano Letters*, 10 :3151–3155, 2010.
- [95] P.D. Mitcheson, E.M. Yeatman, G.K. Rao, A.S. Holmes, and T.C. Green. Energy harvesting from human and machine motion for wireless electronic devices. *Proceedings of the IEEE*, 96(9) :1457–1486, sept. 2008.
- [96] I. Kanno, T. Ichida, K. Adachi, H. Kotera, K. Shibata, and T. Mishima. Power-generation performance of lead-free (k,na)nbo₃ piezoelectric thin-film energy harvesters. *Sensors and Actuators A : Physical*, 179 :132–136, 2012.
- [97] Z. Cao, J. Zhang, and H. Kuwano. Design and characterization of miniature piezoelectric generators with low resonant frequency. *Sensors and Actuators A : Physical*, 179 :178–184, 2012.
- [98] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, G. Zhu, and Wang Z L. High-output nanogenerator by rational unipolar assembly of conical nanowires and its application for driving a small liquid crystal display. *Nano Letters*, 10 :5025–5031, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [99] C. Xu, C. Pan, Y. Liu, and Z L. Wang. Hybrid cells for simultaneously harvesting multi-type energies for self-powered micro/nanosystems. *Nano Energy*, 1 :259–272, 2012.
- [100] H. Liu, C. Lee, T. Kobayashi, C J. Tay, and C. Quan. Piezoelectric mems-based wideband energy harvesting systems using a frequency-up-conversion cantilever stopper. *Sensors and Actuators A : Physical*, In Press, Corrected Proof, Available online 14 February 2012, 2012.
- [101] R. Andosca, T G. McDonald, V. Genova, S. Rosenberg, J. Keating, C. Benedixen, and J. Wu. Experimental and theoretical studies on mems piezoelectric vibrational energy harvesters with mass loading. *Sensors and Actuators A : Physical*, 178 :76–87, 2012.
- [102] S. Roundy, P K. Wright, and J. Rabaey. A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes. *Computer Communications*, 26 :1131–1144, 2003.
- [103] M. Defosseux, M. Allain, E. Defay, and S. Basrour. Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a cmos compatible process. *Sensors and Actuators A : Physical*, 2012.
- [104] S. Timoshenko and J N. Goodier. *Theory of Elasticity*. Mc Graw-Hill Book Company, 1951.
- [105] Y. Gao and Z L. Wang. Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. the fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics. *Nano Letters*, 7 :2499–2505, 2007.
- [106] J F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 1957.
- [107] J. Courbon. *Résistance des matériaux, Tome 1*. Dunod, 1964.
- [108] S. Laroze and M. Lorrain. *Mécanique des structures. Tome 5, Poutres*. Cépadues, 2005.
- [109] L D. Landau and E M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics. Vol.7 : Theory of Elasticity*. Elsevier, 1986.
- [110] L. Schmidt-Mende and J L. MacManus-Driscoll. ZnO - nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, 10 :40–48, 2007.
- [111] A. Vapaille and R. Castagné. *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, physique et technologie*. Dunod, 1990.
- [112] W B. Joyce and R W. Dixon. Analytic approximations for the fermi energy of an ideal fermi gas. *Applied Physics Letters*, 31 :354–356, 1977.

BIBLIOGRAPHIE

- [113] W. Shan, W. Walukiewicz, J W. Ager III, K M. Yu, Y. Zhang, S S. Mao, R. Kling, C. Kirchner, and A. Waag. Pressure-dependent photoluminescence study of zno nanowires. *Applied Physics Letters*, 86 :153117, 2005.
- [114] M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan, and G. Kido. Comparison of the electron effective mass of the n-type zno in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory. *Physica B*, 298 :472–476, 2001.
- [115] R. Enderlein and N J M. Horing. *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*. World Scientific, 1997.
- [116] I.B. Kobiakov. Elastic, piezoelectric and dielectric properties of zno and cds single crystals in a wide range of temperatures. *Solid State Communications*, 35(3) :305 – 310, 1980.
- [117] R J. Martin-Palma and A. Lakhtakia. *Nanotechnology : A Crash Course*. SPIE Publications, 2010.
- [118] D J. Binks. *Computational modelling of zinc oxyde and related oxyde ceramics*. PhD thesis, University of Surrey, 1994.
- [119] Z C. Tu and X. Hu. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 74 :035434, 2006.
- [120] H J. Xiang, J. Yang, J G. Hou, and Q. Zhu. Piezoelectricity in zno nanowires : A first-principles study. *Applied Physics Letters*, 89 :223111, 2006.
- [121] A J. Kulkarni, M. Zhou, and F J. Ke. Orientation and size dependence of the elastic properties of zinc oxide nanobelts. *Nanotechnology*, 16 :2749–2756, 2005.
- [122] R. Agrawal and H D. Espinosa. Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. a first principles investigation. *Nano Letters*, 11 :786–790, 2011.
- [123] P J. Michalski, N. Sai, and E J. Mele. Continuum theory for nanotube piezoelectricity. *Physical Review Letters*, 95 :116803, 2005.
- [124] C. Falconi, G. Mantini, A. D’Amico, and Z L. Wang. Studying piezoelectric nanowires and nanowalls for energy harvesting. *Sensors and Actuators B*, 139 :511–519, 2009.
- [125] Y. Gao and Z L. Wang. Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire. *Nano Letters*, 9 :1103–1110, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [126] O. Graton, G. Poulin-Vittrant, L P. Tran Huu Hue, and M. Lethiecq. Modelling of the effect of carrier concentration on electromechanical conversion in zno nanowires. In *Proceeding of PowerMEMS*, 2010.
- [127] G. Mantini, Y. Gao, A. D’Amico, C Falconi, and Z L Wang. Equilibrium piezoelectric potential distribution in a deformed zno nanowire. *Nano Research*, 2 :624–629, 2009.
- [128] Ieee standard on piezoelectricity. ieee std 176-1978.
- [129] W P. Mason. *Piezoelectric crystals and their applications to ultrasonics*. Van Nostrand, 1950.
- [130] R. Krimholtz, D A. Leedom, and G L. Matthaei. New equivalent circuit for elementary piezoelectric transducers. *Electronic Letters*, 6 :398–399, 1970.
- [131] D. Royer and E Dieulesaint. *Ondes élastiques dans les solides. Tome 2 : Génération, interaction acousto-optique, applications*. Masson, 1999.
- [132] G. Poulin, F. Costa, E. Sarraute, and E. Minazara. Non linear method for the amplification of electrical power delivered by a piezoelectric generator. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 33 :121–132, 2006.
- [133] G. Poulin. *Contribution au développement d’un générateur piézoélectrique pour applications nomades*. PhD thesis, Université Paris XI, Orsay, 2004.
- [134] L O. Chua, C A. Desoer, and E S. Kuh. *Linear and nonlinear circuits*. Mc Graw-Hill Book Company, 1987.
- [135] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Phys. Rev.*, 32 :110–113, Jul 1928.
- [136] X. Wang, C J. Summers, and Z L. Wang. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned zno nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, 4 :423–426, 2004.
- [137] E C. Greyson, Y Babayan, and T W. Odom. Directed growth of ordered arrays of small-diameter zno nanowires. *Advanced Materials*, 16 :1348–1352, 2004.
- [138] C M. Yang, M H. Hon, and I C. Leu. Patterned zn-seeds and selective growth of zno nanowire arrays on transparent conductive substrate and their field emission characteristics. *Ceramics International*, 38 :4277–4283, 2012.
- [139] E. Le Clezio. Caractérisation tensorielle des matériaux piézoélectriques : Des propriétés fonctionnelles à la microstructure., habilitation à diriger des recherches, 2007.

- [140] T Delaunay. *Caractérisation fonctionnelle et relations structure - propriétés de monocristaux piézoélectriques de type pérovskite*. PhD thesis, Université François Rabelais, 2006.
- [141] J. Song, X. Wang, E. Riedo, and Z L. Wang. Elastic property of vertically aligned nanowires. *Nano Letters*, 5 :1954–1958, 2005.
- [142] X. Xu. *Impact of mechanical stress on nanostructures for NEMS application*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [143] X D. Bai, P X. Gao, Z L. Wang, and E G. Wang. Dual-mode mechanical resonance of individual zno nanobelts. *Applied Physics Letters*, 82 :4806, 2003.
- [144] D.-J. Kim, J.-H. Hyung, D.-W. Seo, D.-I. Suh, and S.-L Lee. Dual-gate multiple-channel zno nanowire transistors. *Journal of Electronic Materials*, 39 :563–567, 2010.
- [145] D K. Schröder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-IEEE Press, 2006.
- [146] T. Brouri. *Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*. PhD thesis, Université Paris Est, 2011.
- [147] S M. Sze, D J. Coleman, and A. Loya. Current ransport in metal-semiconductor-metal (msm) structures. *Solid-State Electronics*, 14 :1209–1218, 1971.