



HAL
open science

Elaboration et conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO et de microfibres de PVDF-TrFE

Linda Serairi

► **To cite this version:**

Linda Serairi. Elaboration et conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO et de microfibres de PVDF-TrFE. Physique [physics]. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1189 . tel-01621721

HAL Id: tel-01621721

<https://theses.hal.science/tel-01621721v1>

Submitted on 23 Oct 2017

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.

**Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité

Science des matériaux

Présentée par

Linda SERAIRI

TITRE

**Elaboration et conception des dispositifs de la récupération
d'énergie à base de nanofils de ZnO & de microfibres de PVDF-TrFE**

Thèse soutenue le 23 Mai 2017

Jury :

M. Skandar BASROUR (Rapporteur & Président du Jury)

Directeur de recherche CNRS – Laboratoire TIMA, Institut Polytechnique de Grenoble

M. Elie LEFEUVRE (Rapporteur)

Professeur, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), Université Paris-Sud

M. Philippe BASSET (Examineur)

Assistant Professeur – ESYCOM, ESIEE, Université Paris-Est

Mme Noëlle GOGNEAU (Examineur)

Chargé de Recherche –CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), Marcoussis

Mme Yamin LEPRINCE-WANG (Directrice de thèse)

Professeur – ESYCOM, UPEM, Université Paris-Est

Mme Guylaine POULIN-VITTRANT (Examineur)

Chargé de recherche – GREMAN, INSA-CVL, BLOIS

M. Pierre NICOLE (Invité)

Ingénieur R&D / Project Manager – Thalès Group, Elancourt

A mes parents, qui m'ont tout donné...

Remerciements

Les travaux de recherche de cette thèse ont été initiés en 2013 au Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces (LPMDI – EA 7264) au sein de l'équipe de Nanomatériaux qui est intégrée en janvier 2015 à l'équipe Micro Capteurs et Nanomatériaux (MCN) du laboratoire d'«Electronique, Systèmes de Communications et Microsystèmes » (ESYCOM - EA 5225). Cette thèse est financée par le projet RECAP (Récupération d'Energie pour Capteurs Autonomes et Programmables) dans le cadre de l'AAP FUI-15.

Je tiens en premier lieu à adresser mes sincères remerciements à Madame le professeur Yamin Leprince-Wang, ma directrice de thèse, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, encadrée et dirigée ; ainsi que pour le soutien qu'elle a toujours manifesté à l'égard de mes choix et de mes travaux. Je n'oublie pas la grande disponibilité dont elle a fait preuve et qui m'a permis de passer ces trois années en toute sérénité. Voyez en ces quelques mots le plaisir que j'ai eu à travailler sous sa responsabilité, et je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je tiens à remercier monsieur le professeur Jean Marc Laheurte, directeur du laboratoire ESYCOM pour son accueil au sein du laboratoire.

Je voudrais exprimer mes remerciements à Madame le Docteur Martine Gnambodoe Capochichi, ingénieur de recherche au sein du laboratoire ESYCOM, pour ses conseils et encouragements, notamment pour son aide précieuse dans la partie d'élaboration des nanomatériaux par méthode de chimie douce.

Je souhaite également remercier Monsieur Hubert Sizun, responsable du Pôle de Conception Mécanique au sein de l'ESYCOM, pour son travail et sa disponibilité chaleureuse lors de la conception et la fabrication des différents dispositifs et accessoires nécessaires à la réalisation des travaux de cette thèse.

Je remercie bien évidemment monsieur le Dr. Philippe BASSET pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein de son équipe et permis d'effectuer de nombreuses expériences ; ainsi que pour ses conseils constructifs.

Remerciements

J'exprime mes sincères remerciements au Pr Yong QIN directeur de l'Institut of Nanoscience and Nanotechnology à Lanzhou University et son doctorant Gu LONG pour m'avoir accueillie, aidée et soutenue lors de mon séjour scientifique de deux mois en Chine.

Un merci particulier au Dr. Pierre NICOLE pour le temps qu'il m'a consacré durant tout le Projet RECAP.

Je souhaite remercier les membres du jury, Pr. Skandar BASROUR et Pr. Elie LEFEUVRE en tant que rapporteurs, Dr. Philippe BASSET, Dr. Noëlle GOGNEAU et Dr. Guilaine POULIN-VITRANT en qualité d'examineurs ; ainsi que Pr. Skandar BASROUR qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse, à vos remarques constructives.

J'aimerais remercier également les collègues du laboratoire, permanents et non permanents, thésards et stagiaires, tous ceux qui ont participé à rendre ces 3 années plus agréables, et tous ceux qui ont participé à nos repas conviviaux des vendredis midi.

Enfin, je remercie ardemment ma famille (Merci à Samy, Rémy et Mima), mes amis ainsi que toutes les personnes qui par leurs encouragements et leur soutien m'ont aidée à surmonter les moments de stress et de doute.

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Généralités sur le ZnO et le PVDF-TrFE.....	7
I.1 La piézoélectricité et les matériaux piézoélectriques.....	9
I.1.1 Découverte de la piézoélectricité.....	9
I.1.2 Définition de la piézoélectricité	9
I.1.3 Les matériaux piézoélectriques.....	11
I.1.3.1 Les céramiques piézoélectriques.....	12
I.1.3.2 Les polymères piézoélectriques.....	12
I.1.3.3 Les monocristaux semi-conducteurs piézoélectriques.....	13
I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc.....	14
I.2.1 Propriétés du ZnO.....	14
I.2.1.1 Propriétés structurales.....	14
I.2.1.2 Propriétés électriques.....	16
I.2.1.3 Propriétés piézoélectriques.....	17
I.2.2 Applications du ZnO.....	23
I.2.2.1 Introduction.....	23
I.2.2.2 ZnO dans la micro et nanotechnologie.....	25
I.2.2.3 ZnO pour la récupération d'énergie.....	26
I.3 Généralités sur le PVDF.....	36
I.3.1 Propriétés du PVDF et son copolymère PVDF-TrFE.....	36
I.3.1.1 Propriétés cristallines et piézoélectriques.....	36
I.3.1.2 Propriétés Pyroélectriques.....	39
I.3.1.3 Propriétés ferroélectriques.....	39
I.3.2 Polarisation.....	40
I.3.2.1 Polarisation par effet corona.....	41
I.3.2.2 Polarisation thermique.....	42
I.3.2.3 Polarisation par faisceau d'électrons.....	43
I.3.3 Applications du PVDF et du PVDF-TrFE dans les dispositifs de récupération d'énergie.....	43
I.3.3.1 Nanogénérateurs piézoélectriques.....	43
I.3.3.2 Nanogénérateurs pyroélectriques.....	45
I.3.3.3 Nanogénérateurs triboélectriques.....	46
I.3.3.4 Nanogénérateurs hybrides.....	46
I.4 Conclusion.....	48
I.5 Références.....	49
Chapitre II. Elaboration et caractérisation des micro et nanostructures de ZnO et de PVDF-TrFE....	55
II.1 Elaboration des nanofils de ZnO.....	57
II.1.1 Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO.....	57
II.1.1.1 L'approche « top-down ».....	58
II.1.1.2 L'approche « bottom-up ».....	59

II.1.2 Croissance hydrothermale des nanofils de ZnO.....	64
II.1.2.1 Phase 1 : Nucléation.....	64
II.1.2.2 Phase 2 : Croissance de nanofils de ZnO.....	65
II.1.2.3 Influence du temps de croissance sur la morphologie des nanofils.....	68
II.1.3 Caractérisation structurale des nanofils de ZnO.....	70
II.1.3.1 Caractérisation par diffraction de rayon X.....	70
II.1.3.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible.....	71
II.2 Elaboration et caractérisation des microfibres de PVDF-TrFE par méthode d'électrospinning.....	72
II.2.1 La méthode d'électrospinning.....	72
II.2.1.1 Principe de fonctionnement de l'électrospinning.....	72
II.2.1.2 Paramètres influençant l'électrospinning.....	73
II.2.2 Elaboration des microfibres non alignés de PVDF-TrFE.....	77
II.2.3 Elaboration des microfibres de PVDF-TrFE alignés.....	79
II.2.4 Caractérisation structurale des microfibres de PVDF-TrFE.....	83
II.2.4.1 Characterization par rayon X.....	83
II.2.4.2 Characterization par spectroscopie FTIR.....	84
II.3 Conclusion.....	86
II.4 Références.....	87
Chapitre III. Conception des dispositifs de la récupération d'énergie à bases des microfibres	
piézoélectriques de PVDF-TrFE.....	91
III.1 Microgénérateur à base de microfibres de PVDF-TrFE alignées.....	92
III.1.1 Conception du microgénérateur.....	92
III.1.2 Essais expérimentaux.....	94
III.1.2.1 Description du banc d'essais expérimental.....	95
III.1.2.2 Tests et performances du microgénérateur flexible.....	97
III.2 Microgénérateur à base de microfibres de PVDF-TrFE non alignées.....	106
III.2.1 Conception du microgénérateurs.....	106
III.2.2 Essais expérimentaux.....	108
III.2.2.1 Description du banc de tests.....	108
III.2.2.2 Tests et performances du microgénérateur.....	108
III.3 Conclusion.	113
III.4 Références.....	114
Chapitre IV. Modélisation numérique et tests expérimentaux des nanogénérateurs	
Piézoélectriques à bases des nanofils de ZnO.....	115
IV.1 Méthodes de modélisation des systèmes physiques.....	115
IV.1.1 Méthodes analytiques.....	115
IV.1.2 Méthodes semi-numériques.....	116
IV.1.3 Méthodes numériques.....	116

IV.1 Méthodes de modélisation des systèmes physiques.....	115
IV.1.1 Méthodes analytiques.....	115
IV.1.2 Méthodes semi-numériques.....	116
IV.1.3 Méthodes numériques.....	116
IV.1.3.1 Modélisation numérique par éléments finis en 3D.....	116
IV.2 Modélisation et dimensionnement numérique d'un nanofil de ZnO.....	117
IV.2.1 Modélisation numérique d'un nanofil de ZnO en flexion.....	117
IV.2.1.1 Influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique.....	124
IV.2.2 Modélisation numérique d'un nanofil de ZnO en compression.....	126
IV.2.2.1 Influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique.....	127
IV.2.3 Modélisation d'un réseau de nanofils	128
IV.2.3.1 Potentiel généré sous une force statique	129
IV.2.3.2 Potentiel généré sous une pression périodique	129
IV.3 Nanogénérateur à base de nanofils de ZnO.....	130
IV.3.1 Conception du nanogénérateur.....	130
IV.3.2 Essais expérimentaux.....	134
IV.3.2.1 Présentation du banc de tests.....	134
IV.3.2.2 Tests des performances du nanogénérateur de ZnO sous vibration	136
IV.3.2.3 Tests des performances du nanogénérateur de ZnO sous compression	141
IV.4 Conclusion.....	143
IV.5 Références.....	144
Conclusion générale et perspectives	145

Introduction générale

Ces dernières années, nous sommes les témoins d'une irruption de dispositifs électroniques nomades et des systèmes sans fil. La récupération d'énergie ambiante pour alimenter ces dispositifs électroniques afin les rendre autonomes énergétiquement, est un domaine d'activités très prometteur et relativement récent. Cette auto-alimentation est d'autant plus envisageable grâce aux nouvelles technologies microélectroniques qui rendent les dispositifs de moins en moins énergivores. Cependant, extraire de l'environnement ambiant l'énergie nécessaire pour assurer le fonctionnement d'un dispositif physique reste un formidable défi.

De nombreuses sources d'énergie ambiante présentes dans l'environnement peuvent être exploitées: l'énergie mécanique (contraintes, vibrations, chocs, déformations, ...), l'énergie thermique (gradients thermiques ou variations temporelles de température, ...), l'énergie radiante (radioactive, solaire, infra-rouge, radiofréquence, ...) et l'énergie biochimique (par ex. bio-pile avec combustible renouvelé naturellement). Car, à l'inverse des énergies fossiles, les énergies ambiantes sont des énergies à flux inépuisable à très long terme issues directement de phénomènes naturels. En plus de leur caractère illimité, les énergies ambiantes sont également plus propres que les énergies fossiles. A partir de ce constat et dans la conjoncture socio-économique de ces dernières décennies, une nouvelle discipline en science de l'ingénieur s'est développée et suscite l'intérêt croissant des ingénieurs et des chercheurs dans différents laboratoires et organismes de recherche. Il s'agit de la thématique de la récupération de l'énergie ambiante. Le terme en anglais *Energy Harvesting* est couramment utilisé dans la discipline.

Dans le monde entier et tout particulièrement dans des pays industrialisés tels que la France, la récupération et l'exploitation des énergies ambiantes bénéficient d'un soutien gouvernemental soit en amont dans le domaine de la recherche et de développement ; soit en phase d'industrialisation et au déploiement commercial. Grâce à ces soutiens gouvernementaux et à l'évolution des niveaux de connaissance et de savoir-faire

technologique, la récupération de l'énergie ambiante devient de plus en plus réalisable à différentes échelles : du matériau massif au micro et nanomatériau.

L'énergie environnante peut se trouver sous forme mécanique, thermique et électromagnétique. Si l'énergie électromagnétique, plus particulièrement le rayonnement solaire, représente un vaste réservoir d'énergie, les sources mécaniques sont également très variées (telles que les vibrations, les chocs, les écoulements, etc.) et la conversion électromécanique présente un avantage certain dans les environnements sombres ou des environnements inaccessible, telles que dans certaines applications aéronautiques, automobiles et souterraine. Extraire la part de cette énergie de l'environnement ambiant est particulièrement intéressant à petites échelles, car le système de la récupération d'énergie à taille réduite pourrait être directement intégré dans les microsystèmes physiques afin de les rendre semi-autonomes ou autonomes. Cette énergie est caractérisée par l'abondance de ses sources ainsi que par la qualité de l'électricité produite : elle ne génère aucune nuisance ni gaz à effet de serre. De plus, elle a une forte valeur ajoutée : elle est produite sur le lieu de consommation, donc il n'y a pas de transfert d'énergie à distance, ni de perte dû au transfert. La conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique repose sur les propriétés piézoélectriques de certains matériaux, autrement dit sur leur capacité à générer de l'électricité quand une contrainte mécanique leur est appliquée.

À l'heure actuelle, l'étude et l'application des nanofils (NFs) attirent beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés intéressantes dues à leur faible dimension. L'atout d'utiliser des nanofils pour la récupération d'énergie est non seulement lié à leur faible dimension qui permet la réduction de la taille de dispositif ; mais aussi à leur sensibilité aux moindre perturbations / stimulations mécaniques.

En 2006, l'équipe de professeur Z.L. Wang de Georgia Tech (USA) était la première à utiliser les nanofils de ZnO pour développer un nanogénérateur piézoélectrique afin de récupérer de l'énergie mécanique (Z.L. Wang *et al.* Science, **312**, 242–246, 2006). Les résultats obtenus étaient très encourageants et ont attiré les convoitises des chercheurs et des spécialistes depuis une décennie. Par conséquent, les nanofils de ZnO sont devenus parmi des matériaux les plus populaires pour la conception des nanogénérateurs, en raison

de leurs caractéristiques piézoélectriques et de leur biocompatibilité, ainsi que de leurs processus de synthèse à faible coût avec un contrôle de morphologie aisé. L'utilisation de ces nanomatériaux pour la récupération d'énergie est un domaine en pleine expansion, qui a un grand potentiel du point de vue de la densité d'énergie. En outre, les nanogénérateurs basés sur les nanofils de GaN et les micro et nanofibres de poly(fluorure de vinylidène) ont aussi montré un potentiel prometteur. Par conséquent, un grand effort a été lancé à cet égard à travers le monde entier, ce qui constitue un nouveau domaine de recherche en nanotechnologie et sciences de l'énergie.

Aussi, en tant que polymère piézoélectrique, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et son copolymère le poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) (PVDF-TrFE), sont des matériaux attrayants dans les applications de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Ils font partie de la petite classe des polymères possédant des propriétés ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques. De plus, ils ont une grande flexibilité mécanique et un faible coût en matière première. Les propriétés piézoélectriques du PVDF et du PVDF-TrFE ont été utilisées dans diverses applications telles que les nanogénérateurs hybrides, les transducteurs et les nanogénérateurs piézoélectriques, etc.

L'objectif principal de notre travail de thèse est l'élaboration et la conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO & de microfibres de PVDF-TrFE. La partie ZnO s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche intitulé « *Récupération d'Énergie pour Capteurs Autonomes Programmables » (RECAP – FUI15). Ce projet de recherche vise à développer un module intégré de la récupération d'énergie vibratoire (REV) qui pourra s'adapter aux plateformes aérospatiales, permettant de valider à l'horizon 2017 le concept des divers capteurs de mesures sans fil totalement autonomes en énergie (c'est-à-dire sans batterie) dans un environnement opérationnel. Le projet RECAP offre un équilibre exemplaire entre la science de l'ingénierie et la science de l'environnement. L'atout majeur de ce projet est la multidisciplinarité représentée par un consortium qui regroupe plusieurs partenaires industriels et académiques : DASSAULT Aviation, THALES Systèmes Aéroportés, AER-ALCEN (porteur du projet), ORIDAO, Systrel, SilMach, LNE et UPEM.*

C'est autour de cette problématique forte que les travaux de thèse ont été développés et ont progressé. Après une introduction générale, le manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, après avoir expliqué en quoi consiste la piézoélectricité, nous présenterons les matériaux piézoélectriques, puis nous exposerons succinctement leurs principales caractéristiques et leurs propriétés physiques. La deuxième partie de ce chapitre s'intéressera à l'oxyde de zinc (ZnO), au polymère PVDF et à son copolymère PVDF-TrFE. Leurs propriétés structurales, piézoélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques seront brièvement présentées. Ensuite, nous rappellerons les différentes techniques de polarisation et les différentes applications du PVDF dans le domaine des micro- et nanotechnologies, plus particulièrement pour la récupération d'énergie.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties distinctes. Dans la première partie, nous présenterons tout d'abord les différentes méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO. Nous focaliserons notre attention sur la méthode de synthèse hydrothermale. Il s'agit de la méthode de chimie douce à deux étapes que nous avons choisie et utilisée pour l'élaboration de nos nanofils de ZnO. Ensuite, nous exposerons les résultats expérimentaux de la croissance des nanofils ainsi que leurs caractérisations structurales effectuées au sein de notre laboratoire. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux microfibres de PVDF-TrFE. Tout d'abord, nous présenterons la méthode électrospinning utilisée dans la fabrication des microfibres de PVDF-TrFE. Ensuite, nous détaillerons leur procédé expérimental de fabrication, ainsi que leurs caractérisations morphologiques et structurales.

Le chapitre 3 est consacré aux microgénérateurs flexibles à base de microfibres alignées et non alignées de PVDF-TrFE. Dans un premier temps, nous présenterons le processus complet de leur fabrication. Ensuite, nous présenterons les bancs de tests spécialement conçus ainsi que les différents tests expérimentaux effectués sur ces deux types de microgénérateurs pour montrer leurs performances.

Le chapitre 4 se décompose en deux parties. La première partie est consacrée à la modélisation numérique par éléments finis d'un nanofil de ZnO en flexion et en compression

et à l'étude de ses performances. Ensuite nous exposerons l'influence des paramètres morphologiques du nanofil de ZnO sur le potentiel généré. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous détaillerons la conception d'un nanogénérateur d'électricité à base de nanofils verticaux de ZnO réalisé au laboratoire. Ce nanogénérateur est destiné à des applications aéronautiques pour récupérer l'énergie de vibrations de l'avion et la convertir en électricité afin de rendre les capteurs embarqués autonomes. Une batterie de tests et d'essais expérimentaux a été réalisée au laboratoire et les résultats de l'évaluation des performances de notre nanogénérateur seront présentés à la fin de ce chapitre.

Une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, sera présentée à la fin du manuscrit ; ainsi que quelques perspectives de recherche dans le but d'améliorer les performances de nos dispositifs de récupération d'énergie.

Chapitre I Généralités sur le ZnO et le PVDF-TrFE

I.1 La piézoélectricité et les matériaux piézoélectriques	9
I.1.1 Découverte de la piézoélectricité	9
I.1.2 Définition de la piézoélectricité	9
I.1.3 Les matériaux piézoélectriques	11
I.1.3.1 Les céramiques piézoélectriques	12
I.1.3.2 Les polymères piézoélectriques	12
I.1.3.3 Les monocristaux semi-conducteurs piézoélectriques	13
I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc	14
I.2.1 Propriétés du ZnO	14
I.2.1.1 Propriétés structurales	14
I.2.1.2 Propriétés électriques	16
I.2.1.3 Propriétés piézoélectriques	17
I.2.2 Applications du ZnO	23
I.2.2.1 Introduction	23
I.2.2.2 ZnO dans la micro et nanotechnologie	25
I.2.2.3 ZnO pour la récupération d'énergie	26
I.3 Généralités sur le PVDF	36
I.3.1 Propriétés du PVDF et son copolymère PVDF-TrFE	36
I.3.1.1 Propriétés cristallines et piézoélectriques	36
I.3.1.2 Propriétés Pyroélectriques	39
I.3.1.3 Propriétés ferroélectriques	39
I.3.2 Polarisation	40
I.3.2.1 Polarisation par effet corona	41
I.3.2.2 Polarisation thermique	42
I.3.2.3 Polarisation par faisceau d'électrons	43
I.3.3 Applications du PVDF et du PVDF-TrFE dans les dispositifs de récupération d'énergie	43
I.3.3.1 Nanogénérateurs piézoélectriques	43
I.3.3.2 Nanogénérateurs pyroélectriques	45
I.3.3.3 Nanogénérateurs triboélectriques	46
I.3.3.4 Nanogénérateurs hybrides	46
I.4 Conclusion	48
I.5 Références	49

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur la piézoélectricité, nous effectuerons un rappel des lois de la piézoélectricité. Puis, nous aborderons les matériaux piézoélectriques, et exposerons succinctement leurs principales caractéristiques et propriétés physiques.

La deuxième partie sera consacrée à l'oxyde de zinc (ZnO). Ses propriétés structurales, électriques et piézoélectriques seront exposées. Cette partie est complétée par les différentes applications du ZnO dans le domaine des micro- et nanotechnologies. Nous mettrons l'accent sur les récentes applications des nanostructures de ZnO pour la récupération de l'énergie mécanique.

La troisième et la dernière partie de ce chapitre sera consacrée au poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et à son copolymère poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) (PVDF-TrFE). Leurs propriétés structurales, piézoélectriques, ferroélectriques et pyroélectriques seront présentées. Ensuite, nous rappellerons les différentes techniques de polarisation à savoir : la polarisation thermique, par effet corona et par faisceau d'électrons. On terminera cette partie par les différentes applications du PVDF dans le domaine des micro et des nanotechnologies. Les applications de PVDF pour la récupération de l'énergie, compléteront ce chapitre.

I.1 La piézoélectricité et les matériaux piézoélectriques

I.1.1 Découverte de la piézoélectricité

La piézoélectricité est considérée comme un champ de recherche de la physique des cristaux. Cette discipline a été initiée par les frères Jacques Curie (1856-1941) et Pierre Curie (1859-1906) [1]. Ils ont découvert une caractéristique inhabituelle dans certains minéraux cristallins comme la tourmaline, le quartz, la topaze, le sucre de canne ou encore le sel de Rochelle. En effet, il s'est avéré que des charges positives et négatives sont apparues sur certaines faces de ces matériaux lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement. En 1881, Hankel [2] a nommé ce phénomène par la « piézoélectricité », un mot qui vient du Grec et qui veut dire « appuyer ». L'année suivante à cette découverte, Lippmann [3] prédit l'existence de l'effet inverse de la piézoélectricité en se basant sur les principes thermodynamiques fondamentaux.

La première application de l'effet piézoélectrique a été mise en œuvre pendant la première guerre mondiale, il s'agit d'un SONAR à base de transducteur constitué d'une mosaïque de cristaux de Quartz. Depuis les années 80, les matériaux piézoélectriques ont suscité beaucoup plus d'intérêts, en effet, ils sont utilisés dans de nombreuses applications comme dans la robotique, la santé, les capteurs et dans le domaine de la défense, etc.

I.1.2 Définition de la piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux à être polarisés électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique, ou inversement, être déformés lorsqu'on leur applique un champ électrique (Figure I-1). Par ailleurs, l'effet piézoélectrique n'est pas présent dans tous les matériaux, seuls les cristaux contenant au moins deux composés et ne comportant pas de centre de symétrie présentent cette caractéristique. Parmi les 32 classes cristallines connues [4], 21 classes n'ont pas de centre de symétrie dont 20 ont la propriété piézoélectrique.

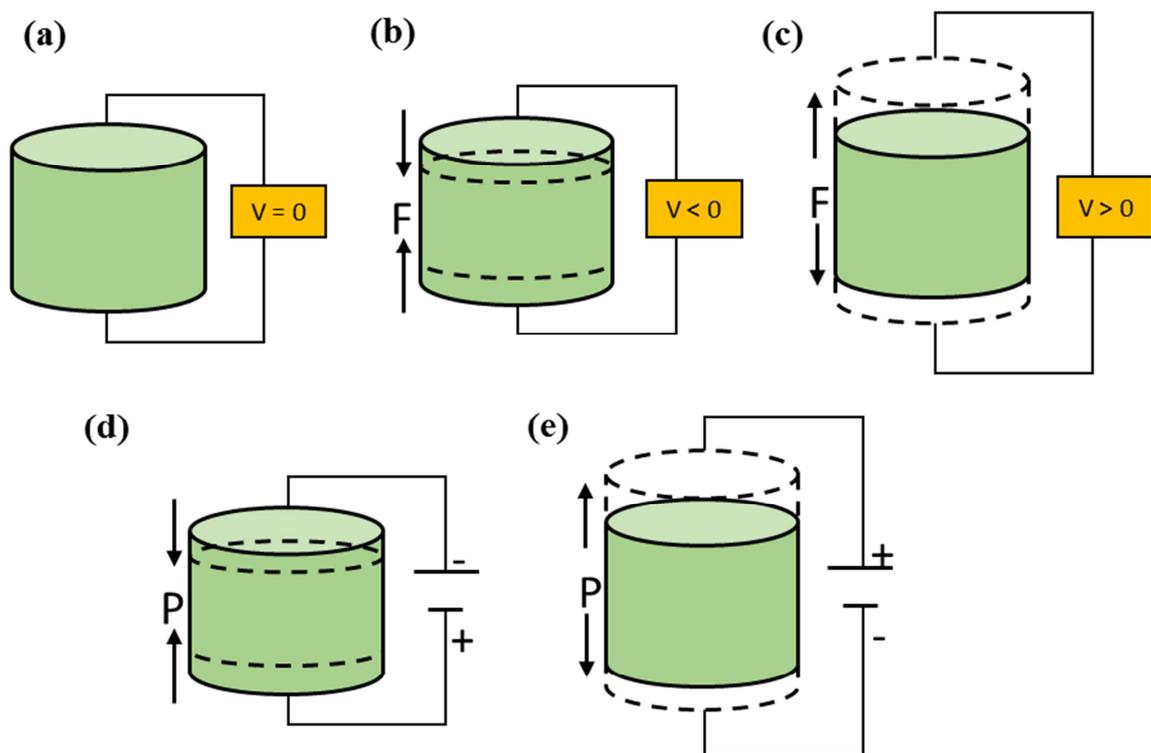


Figure I-1. Cristal piézoélectrique : (a) au repos, (b) soumis à une contrainte de compression, (c) soumis à une contrainte de traction, (d) et (e) sous l'effet d'une polarisation électrique positive et négative respectivement.

Dans un cristal piézoélectrique au repos, le barycentre des charges positives et celui des négatives de chaque maille cristalline se coïncident. Par conséquent, la polarisation est nulle et donc, le matériau se manifeste avec une neutralité électrique. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau, le réseau cristallin sera déformé en provoquant une séparation des barycentres des charges positives et négatives, des dipôles seront alors générés [5]. Si le matériau piézoélectrique est connecté à un circuit de mesure externe via des électrodes, l'application d'une certaine pression (contrainte mécanique) sur ce matériau le polarise et une densité de charge apparaît à la surface qui est en contact avec les électrodes. Cette polarisation génère un champ électrique qui provoque l'écoulement des charges libres dans le circuit externe. Selon leur signe, les porteurs de charge libres se déplacent pour compenser le potentiel opposé jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la tension mesurée dans ce cas redevient nulle (Figure I-2). Lors du relâchement de la contrainte, la polarisation piézoélectrique disparaît et le flux de porteurs

libres change de sens ; les charges accumulées aux surfaces du matériau retournent dans le circuit extérieur. Dans ce cas, nous mesurons une tension de signe opposé à celle mesurée pendant la compression du matériau piézoélectrique.

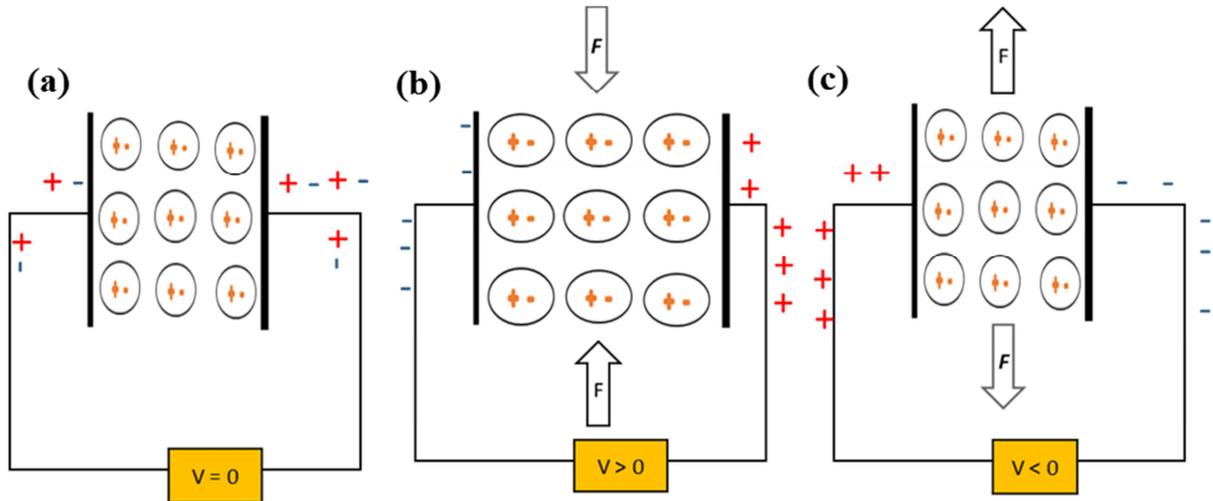


Figure I-2. Schéma expliquant le phénomène piézoélectrique direct sur un matériau piézoélectrique court-circuité : (a) en état d'équilibre, aucun courant ne circule à travers le circuit, (b) soumis à une force externe, un courant circule à travers le circuit afin de neutraliser le potentiel piézoélectrique, (c) en relâchant la force, les charges accumulées à la surface du matériau retournent dans le circuit extérieur, un courant d'un sens opposé est mesuré.

I.1.3 Les matériaux piézoélectriques

Selon leur origine, les matériaux piézoélectriques peuvent être naturels ou artificiels. Les piézoélectriques d'origines naturelles sont des cristaux tels que : le Quartz, le Sel de Rochelle, la Topaze, le Tourmaline, etc. Les matériaux piézoélectriques d'origines artificielles sont des cristaux analogues du quartz, des céramiques, ou encore des polymères et des composites. Généralement, ils peuvent être classés en trois grandes classes : les céramiques, les polymères et les monocristaux semi-conducteurs.

Nous présentons ici succinctement ces différentes classes de matériaux piézoélectriques d'origines artificielles, leurs spécificités et leurs propriétés.

I.1.3.1 Les céramiques piézoélectriques

Une céramique est un matériau solide inorganique et non métallique comprenant des atomes métalliques, non métalliques ou encore des métalloïdes principalement maintenus par des liaisons ioniques et covalentes. Les matériaux céramiques peuvent être cristallins, semi-cristallins ou encore amorphes (par exemple les verres). Les céramiques sont fabriquées par solidification à haute température d'une pâte plastique (verre minéral) ou par frittage d'une poudre sèche préalablement comprimée à haute pression, sans passer par une phase liquide. Ces méthodes sont généralement utilisées pour la fabrication des céramiques polycristallines. Pour les céramiques amorphes, elles sont formées par le refroidissement rapide d'un matériau sous forme liquide.

Les céramiques piézoélectriques sont principalement des mélanges binaires ou ternaires avec une structure de pérovskite déformée. Il s'agit généralement de mélanges d'oxydes formés de différents grains ayant chacun une polarisation spontanée. Par conséquent, les céramiques piézoélectriques appartiennent à la famille ferroélectrique. Par l'application d'un champ électrique élevé, les grains seront alignés en générant une polarisation macroscopique. Grâce à leurs coefficients piézoélectriques élevés et leur facilité de fabrication, les céramiques sont les matériaux piézoélectriques les plus communs. Les céramiques piézoélectriques les plus répandues et utilisées dans l'industrie sont : le titanate de baryum (BaTiO_3) et le titano-zirconate de plomb (PZT).

I.1.3.2 Les polymères piézoélectriques

Un polymère est une macromolécule organique ou non, formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères. L'étude des effets piézoélectriques dans des polymères naturels d'origine biologique (cellulose, collagène, ...) remonte aux années 1950. La mise en évidence de l'effet piézoélectrique dans un polymère de synthèse, en l'occurrence, le PVDF, remonte à 1969 où il a suscité un grand intérêt par les chercheurs et devient, avec ses dérivés, le polymère le plus demandé dans l'industrie. A la différence des céramiques piézoélectriques, où l'effet

piézoélectrique est créé par la structure cristalline de la matière; dans les polymères, l'effet piézoélectrique est provoqué par les longues chaînes entrelacées qui sont attirées ou repoussées lorsqu'un champ électrique est appliqué sur le polymère. Ces polymères ont l'avantage d'être naturellement souples et légers. Cependant, leurs propriétés piézoélectriques sont modestes et une forte polarisation est nécessaire, elle consiste à placer le matériau sous un fort champ électrique à une température relativement haute. La température permet aux chaînes ou aux cristallites de se réorganiser sous l'influence du champ électrique.

I.1.3.3 Les monocristaux semi-conducteurs piézoélectriques

Les semi-conducteurs sont des solides cristallins ou amorphes présentant des caractéristiques électriques distinctes. Ils possèdent une grande résistance, plus élevée que celle des métaux, mais beaucoup plus faible que les isolants. Leur résistance diminue avec l'augmentation de température, ce qui est un comportement contraire à celui d'un métal. Enfin, leurs propriétés conductrices peuvent être contrôlées par l'introduction des impuretés (aussi appelé « dopage ») dans leur structure cristalline.

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories : les semi-conducteurs à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments, et les semi-conducteurs à gap indirect, comme le silicium, appartenant à la colonne IV.

Généralement les semi-conducteurs piézoélectriques appartiennent au groupe III-V comme le nitrure de gallium (GaN), et au groupe II-VI comme l'oxyde de zinc (ZnO). Les oxydes du groupe II-VI et les nitrures du groupe III-V se cristallisent en deux phases principales : Würtzite (hexagonale) et Zinblende (cubique). La structure Würtzite appartient au groupe spatial $P6_3mc$, alors que la structure Zinblende appartient au groupe d'espace $\bar{F}_{43}m$ dans la notation d'Hermann Mauguin [5]. La structure Würtzite se caractérise par l'absence de symétrie d'inversion d'où ses propriétés piézoélectriques.

Dans le cadre de cette thèse, deux matériaux piézoélectriques appartenant à deux familles différentes, en l'occurrence, l'oxyde de zinc (ZnO) et le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), ont été utilisés pour la conception des dispositifs de la récupération d'énergie. Un intérêt particulier leur a été réservé dans la partie suivante de ce manuscrit.

I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc

Depuis une quinzaine d'années, le ZnO a connu un grand intérêt au sein de la communauté scientifique en raison de sa large gamme d'applications potentielles grâce à ses multipropriétés intrinsèques : électriques, piézoélectriques, optoélectroniques et photochimiques.

I.2.1 Propriétés du ZnO

I.2.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc existe dans la nature sous forme de poudre blanche (zincite). Du point de vue cristallographique, le ZnO peut se cristalliser selon trois principales structures différentes : Zincblende, Rocksalt et Würtzite. Les deux premières sont des structures cubiques et métastables [6,7] (Figure I-3(a) & (b)), et la troisième est une structure hexagonale de groupe d'espace C_{6mc} ($P6_{3mc}$) (Figure I-3(c)). Cette dernière structure est thermodynamiquement la plus stable. Le ZnO de structure Würtzite ne possède pas de centre de symétrie et peut être décrit par l'alternance successive des plans constitués des tétraèdres des ions de Zn^{2+} et d' O^{2-} empilés selon l'axe c : de telle sorte que chaque ion Zn est entouré par un tétraèdre d'ions O, et vice-versa. Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression, ainsi que les principales propriétés physiques de ZnO sont résumés dans le Tableau I-1.

L'alternance de plans d'ions de charges opposées, positive (0001)-Zn et négative (000 $\bar{1}$)-O, crée naturellement une polarité de ces surfaces. Celles-ci sont refermées par des surfaces

non polaires $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$. Cette structure laisse apparaître une polarisation le long de l'axe c . Cette polarisation et l'absence de centre de symétrie de la structure Würtzite confèrent au ZnO des propriétés piézoélectriques exploitables dans le domaine des générateurs d'électricité.

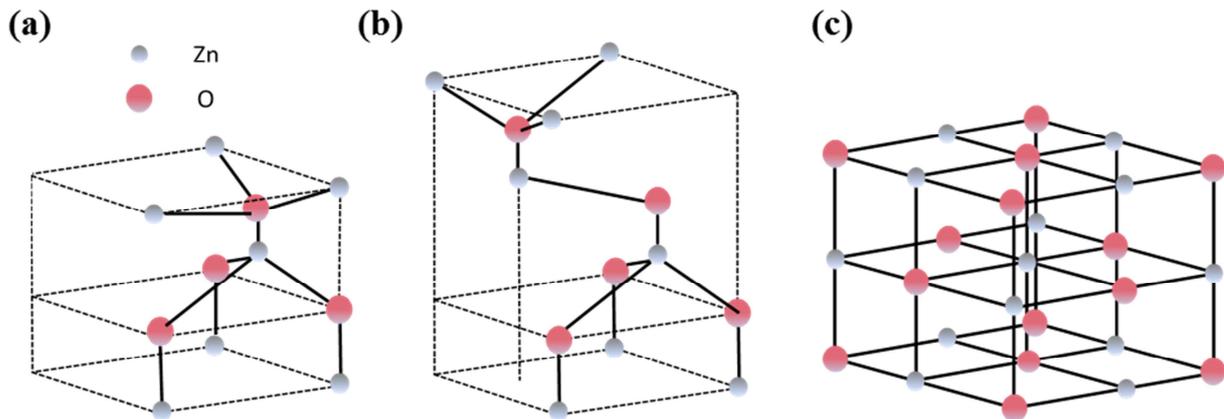


Figure I-3. Les trois structures cristallines de ZnO : (a) Würtzite (hexagonale), (b) Zinblende (cubique). (c) Rocksalt (cubique).

Grandeur	Valeur
Paramètres de maille	$a = 0,32498 \text{ nm}$, $c = 0,52066 \text{ nm}$, $\beta = 120^\circ$
Gap	3,37 eV (direct)
Point de fusion	2248 K
Masse volumique, ρ_v	5,606 g/cm ³
Densité d'électron, n_e	$3,36 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'atome, n_a	$8,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Affinité électronique	4,5 eV
Masse effective de l'électron, m_e^*	$m_{e\perp}^* = (0,24 - 0,28)$ $m_{e//}^* = (0,24 - 0,26)$
Module de Young	111,2 GPa

Tableau I-1. Propriétés physiques du ZnO massif.

I.2.1.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI qui présente une large bande interdite directe d'environ 3,37 eV [8,9] à température ambiante, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap [10]. L'une des caractéristiques les plus importantes d'un semi-conducteur est l'énergie de gap. C'est cette dernière que doit franchir un électron pour passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (Figure I-4) [11]. Le ZnO présente également une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels et/ou oxygène vacants [12]. Cette conductivité varie, suivant le mode de synthèse du ZnO et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [13,14].

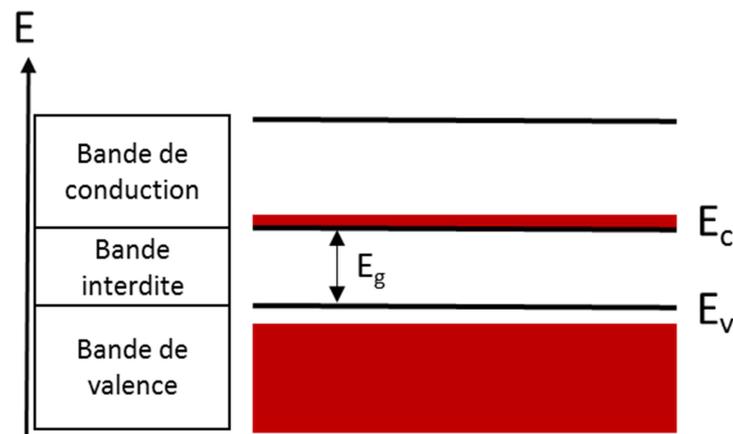


Figure I-4. Diagramme des bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

Par ailleurs, le contact métal/semi-conducteur joue un rôle très important dans tous les dispositifs à base de semi-conducteurs. Deux types de contacts peuvent être formés à la jonction métal/semi-conducteur : Ohmique et Schottky. Un contact Ohmique se caractérise par une courbe courant-tension (I - V) linéaire et symétrique, tandis que le contact Schottky est plutôt non linéaire et asymétrique. Lors de la jonction métal/semi-conducteur, le type de contact est déterminé par la nature du semi-conducteur (type n ou type p) et la différence entre les fonctions de travail Φ de métal et de semi-conducteur comme le résume le Tableau

I-2. Dans le cas d'un contact entre le ZnO de type n ($\Phi_{\text{ZnO}} = 4,53 \text{ eV}$) et l'or ($\Phi_{\text{Au}} = 5,1 \text{ eV}$) ou le platine, Pt ($\Phi_{\text{Pt}} = 6,1 \text{ eV}$), la jonction métal/semi-conducteur a un comportement Schottky ; tandis que le contact entre ZnO et le titane ($\Phi_{\text{Ti}} = 3,90 \text{ eV}$), l'argent ($\Phi_{\text{Ag}} = 4,26 \text{ eV}$) ou l'aluminium ($\Phi_{\text{Al}} = 4,08 \text{ eV}$) a un comportement Ohmique.

	Semi-conducteur type n	Semi-conducteur type p
$\Phi_m > \Phi_{sc}$	Schottky	Ohmique
$\Phi_{sc} > \Phi_m$	Ohmique	Schottky

Tableau I-2. Différents types possibles lors d'un contact métal/semi-conducteur.

I.2.1.3 Propriétés piézoélectriques

Le ZnO possède une structure cristalline non-centrosymétrique, ce qui lui confère des propriétés piézoélectriques. Sous l'effet d'une contrainte mécanique, la maille cristalline du ZnO sera déformée en déplaçant les barycentres des charges positives et négatives d'où l'apparition d'une polarisation \vec{P} à la surface du ZnO (Figure I-5(a) et (b)).

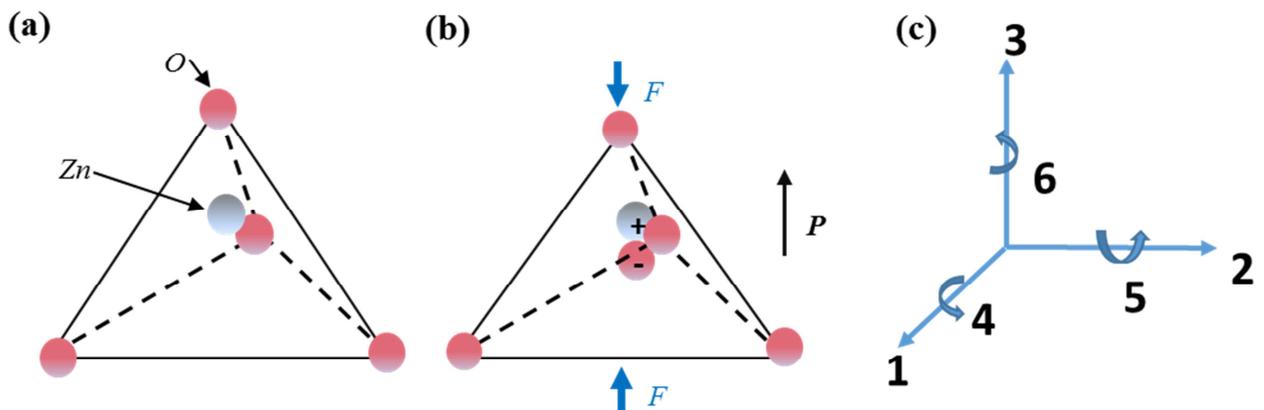


Figure I-5. (a) et (b) Déformation de la maille cristalline du ZnO sous effet piézoélectrique direct. (c) Représentation schématique des mouvements considérés dans un matériau piézoélectrique.

L'idée de base de la piézoélectricité est dans la notion de couplage entre les propriétés mécaniques et électriques. Les deux propriétés sont liées par une représentation de tenseur. Avant d'exposer les équations de piézoélectricité, il est judicieux d'abord, de définir les différents paramètres électriques et mécaniques et leur tenseur de couplage [15]. Dans cette partie, nous supposons que les différents paramètres sont linéaires [16].

Les matériaux piézoélectriques étant anisotropes, l'axe 3 est conventionnellement choisi comme l'axe colinéaire à la direction de la polarisation du matériau. Les deux autres directions forment un trièdre direct avec le 3^{ème} axe. Trois translations sont permises (1, 2, 3) et trois rotations le sont également (4, 5, 6). On note $i, k = 1, 2, 3$ et $p, q = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ (Figure I-5(c)).

a. Les grandeurs électriques

Le champ électrique \mathbf{E} est une grandeur vectorielle, qui représente le champ de force associé à une charge électrique, ce champ est représenté par la formule suivante avec son unité en $\text{N}\cdot\text{C}^{-1}$ ou en $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_r}{\varepsilon_0} \quad (\text{I-1})$$

Avec : ρ_r la densité de charge électrique ($\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$),

ε_0 la permittivité ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$).

Le champ de déplacement électrique \mathbf{D} ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) représente la façon dont un champ électrique \mathbf{E} influence l'organisation des charges électriques dans un milieu donné :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_r \quad (\text{I-1})$$

La permittivité ε ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$) est une mesure de la «résistance» rencontrée lors de la formation d'un champ électrique dans un milieu. Elle représente la façon dont un champ électrique est affecté par un milieu diélectrique.

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (1 + \chi) \varepsilon^{-1} = \beta^{-1} \quad (\text{I-3})$$

Avec : ε_0 la permittivité du vide, $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$,
 ε_r la permittivité du matériau,
 χ la susceptibilité électrique du matériau,
 β l'inverse de la permittivité.

Pour un matériau isotrope et homogène, dans le cas linéaire, la relation entre \mathbf{E} et \mathbf{D} est la suivante :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (I-4)$$

Avec : \mathbf{P} la polarisation intrinsèque du matériau.

Les différents paramètres électriques et la taille de leurs matrices sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Paramètres électriques	Expression	Taille de matrice
Champ de déplacement électrique	\mathbf{D}	(3,1)
Champs électrique	\mathbf{E}	(3,1)
Permittivité	$\varepsilon = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \mathbf{E}}$	(3,3)
Permittivité inverse	$\beta = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{D}}$	(3,3)

Tableau I-3. Les différents paramètres électriques.

b. Les grandeurs mécaniques

Les différents paramètres piézoélectriques sont résumés dans le tableau I-4. La contrainte mécanique \mathbf{T} ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) est la mesure de la force par unité de surface à l'intérieur du corps sur lequel agissent des forces internes. Ces forces internes sont produites en réaction à des forces externes appliquées sur le corps.

Le tenseur de déformation S (%) représente le changement de volume et de forme d'un solide pendant l'application d'une force. Autrement dit, c'est le rapport entre le déplacement et le volume initial.

Le tenseur d'élasticité c ($N \cdot m^{-2}$) est le tenseur qui relie la contrainte mécanique à la déformation d'un matériau élastique isotrope. Les relations qui relient la déformation à la contrainte mécanique sont données par :

$$T = -c \cdot S \quad \text{et} \quad c^{-1} = s \quad (I-5)$$

Avec : s la matrice de rigidité ($m^2 \cdot N^{-1}$).

Les différents paramètres mécaniques et la taille de leurs matrices sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Paramètres mécaniques	Expression	Taille de matrice
Contrainte	T	(6,1)
Déformation	S	(6,1)
Elasticité	$c = \frac{\partial T}{\partial S}$	(6,6)
Raideur	$s = \frac{\partial S}{\partial T}$	(6,6)

Tableau I-4. Les différents paramètres mécaniques.

c. Les coefficients piézoélectriques

Les coefficients piézoélectriques sont des tenseurs d'ordre trois qui relient les grandeurs électriques aux grandeurs mécaniques. Les différents coefficients piézoélectriques et leurs expressions sont définis dans le tableau I-5.

Avec d : constante de proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant ($C \cdot N^{-1}$).

e : constante de proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant ($C \cdot m^{-2}$).

g : constante de proportionnalité entre le champ électrique et la contrainte à un déplacement électrique nul ou constant ($m^2 \cdot C^{-1}$).

h : constante de proportionnalité entre le champ électrique et la déformation à un déplacement électrique nul ou constant ($N \cdot C^{-1}$).

Coefficients piézoélectriques	Expression	Taille de matrice
d	$d = \frac{\partial D}{\partial T_E} = \frac{\partial S}{\partial E_T}$	(3,6)
e	$e = -\frac{\partial T}{\partial E_E} = \frac{\partial D}{\partial S_T}$	(3,6)
g	$g = \frac{\partial S}{\partial D_E} = -\frac{\partial E}{\partial T_T}$	(6,3)
h	$h = -\frac{\partial T}{\partial D_E} = -\frac{\partial E}{\partial S_T}$	(6,3)

Tableau I-5. Les différents coefficients piezoélectriques.

Les relations entre les différents coefficients piézoélectriques sont données par les équations suivantes :

$$d = \varepsilon^T \cdot g = e \cdot s^E \quad (I-6)$$

$$e = \varepsilon^S \cdot h = d \cdot c^E \quad (I-7)$$

$$g = \beta^S \cdot h = d \cdot c^E \quad (I-8)$$

$$h = \beta^S \cdot e = g \cdot c^D \quad (I-9)$$

Les exposants ($^D, ^E, ^S, ^T$) signifient que ces grandeurs sont supposées nulles ou constantes.

d. Les équations constitutives de la piézoélectricité

Sous l'effet piézoélectrique direct, la première équation des équations (I-10) représente l'apparition d'une polarisation sous l'effet d'une déformation à champ électrique constant ; et la deuxième équation représente l'apparition d'une polarisation sous l'effet d'une contrainte à champ électrique constant.

$$\begin{cases} D_i = e_{iq} \cdot S_q \\ D_i = d_{ip} \cdot T_p \end{cases} \quad (I-10)$$

Sous l'effet piézoélectrique inverse, la première équation des équations (I-11) représente l'apparition d'une déformation sous l'effet d'un champ électrique à contrainte constante ; et la deuxième équation représente l'apparition d'une contrainte sous l'effet d'un champ électrique à déformation constante.

$$\begin{cases} S_q = d_{kq}^t \cdot E_k \\ T_p = -e_{kp}^t \cdot E_k \end{cases} \quad (I-11)$$

A partir des deux systèmes d'équations (1-2) et (1-3), on obtient toutes les relations piézoélectriques entre les différentes quantités mécaniques et électriques :

	T	S
E	$S = s^E \cdot T + d^t \cdot E$	$T = c^E \cdot S - e^t \cdot E$
	$D = dT \cdot s^E + \varepsilon^t \cdot E$	$D = e \cdot S + \varepsilon^S \cdot E$
D	$S = s^D \cdot T + g^t \cdot D$	$T = C^D \cdot S - h^t \cdot D$
	$E = -gT + \beta^T \cdot D$	$E = -h \cdot S + \beta^S \cdot D$

Tableau I-6. Relations entre les différentes quantités piézoélectriques.

Les combinaisons des équations les plus fréquemment utilisées sont :

$$\begin{cases} T_p = C_{pq} \cdot S_q - e_{kp}^t \cdot E_k \\ D_i = e_{iq} \cdot S_q + \varepsilon_{ik}^S \cdot E_k \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} S_q = S_{pq}^E \cdot T_p - d_{kq}^t \cdot E_k \\ D_i = d_{ip} \cdot T_p + \varepsilon_{ik}^T \cdot E_k \end{cases}$$

I.2.2 Applications du ZnO

I.2.2.1 Introduction

Les énergies fossiles continuent d'être les plus utilisées dans le monde. La poussée démographique et l'apparition de nouvelles zones économiques avec de fortes croissances telles que la Chine, l'Inde et le Brésil amplifient les demandes énergétiques mondiales. Or, les ressources énergétiques fossiles sont limitées et ne pourront pas répondre aux besoins croissants et illimités de la population mondiale. Par ailleurs, elles sont en quantité suffisante pour que leur combustion déclenche malheureusement un bouleversement climatique dangereux pour notre planète. Au rythme actuel de la consommation des énergies fossiles, la disponibilité des réserves sera une fois de plus source de préoccupations et de tensions géopolitiques dans le monde. Face à ce constat alarmant, les pays développés ont alors pris conscience de leur forte dépendance aux hydrocarbures et de leurs impacts sur l'environnement. Cette prise de conscience s'est traduite par de nombreuses conférences et rencontres mondiales organisées avec un seul mot d'ordre : multiplier et diversifier les sources énergétiques pour préserver notre environnement.

Des progrès réalisés ces derniers temps, dans le domaine des nanomatériaux et de l'instrumentation d'une part, et dans le domaine de l'électronique d'autre part, ont permis de mettre au point des dispositifs à base de nanomatériaux beaucoup plus performants pour la production de l'énergie par conversion d'énergie ambiante. Il s'agit d'une énergie à flux inépuisable à très long terme, issue directement des phénomènes physiques. En plus de son caractère illimité, cette énergie est également plus propre que les énergies fossiles, peu ou pas polluante. Elle participe donc également à la lutte contre l'effet de serre en réduisant les rejets de CO₂ dans l'atmosphère. La Figure I-6 illustre quelques dispositifs à faible puissance en utilisant la nanotechnologie lors de leur conception et fabrication.

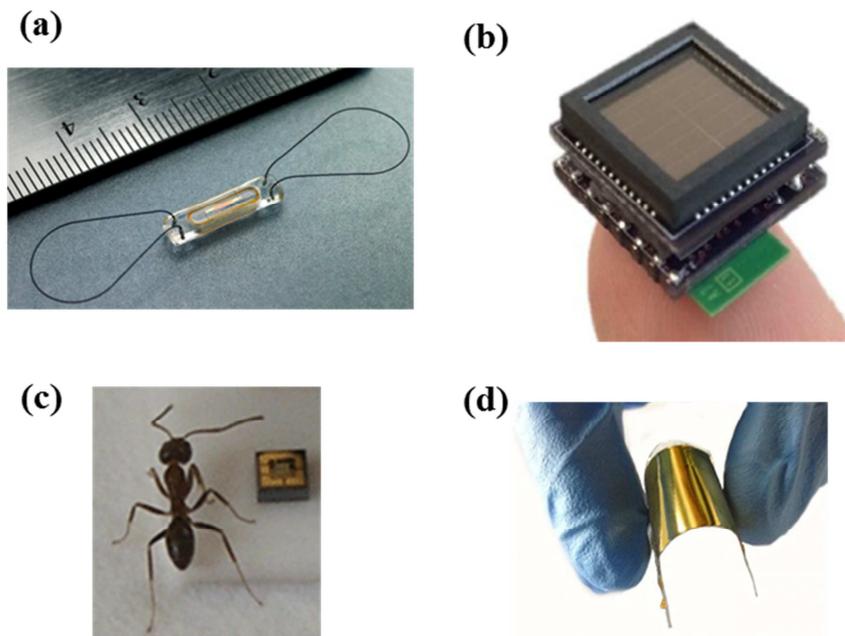


Figure I-6. Dispositifs à faible puissance développés en utilisant la nanotechnologie : (a) capteur d'insuffisance cardiaque [17], (b) micro cellule solaire, (c) micro plaque chauffante [18], (d) nanogénérateur d'électricité [19].

La Figure I-6(a) montre un dispositif MEMS sans fil utilisé dans les essais cliniques, c'est un capteur d'insuffisance cardiaque implantable alimenté par un générateur radiofréquence, placé dans l'artère et conçu pour mesurer la pression artérielle pulmonaire [17]. Ce dispositif MEMS vise la détection de pression pulmonaire en temps réel, permettant aux patients de transmettre les résultats directement aux médecins. La Figure I-6(b) montre une micro cellule solaire d'une taille inférieure à 1 cm^2 destinée à alimenter des capteurs sans fils [20]. Un autre exemple présenté dans la Figure I-6(c), il s'agit d'une micro plaque chauffante d'une surface de 1 mm^2 , conçue pour des applications des nouveaux capteurs chimiques [18]. Le dernier exemple (Figure I-6(d)) est un nanogénérateur triboélectrique d'électricité flexible destiné à alimenter de petits dispositifs électroniques. Il est constitué de deux polymères différents dont le premier est le Kapton et le deuxième est le PET (poly(téréphtalate d'éthylène)), et basé sur l'effet électrostatique pour générer de l'énergie [19].

I.2.2.2 ZnO dans la micro et nanotechnologie

Récemment, des efforts non négligeables ont été investis sur l'utilisation des nanostructures à base de ZnO dans différents domaines technologiques, en raison de leur multifonctionnalité, leurs propriétés chimiques et physiques uniques. Quelques exemples d'applications, non exhaustifs, sont illustrés sur la Figure I-7 : transistor à effet de champ [21], détecteur UV [22], capteur de gaz [23], nanogénérateur d'électricité [24].

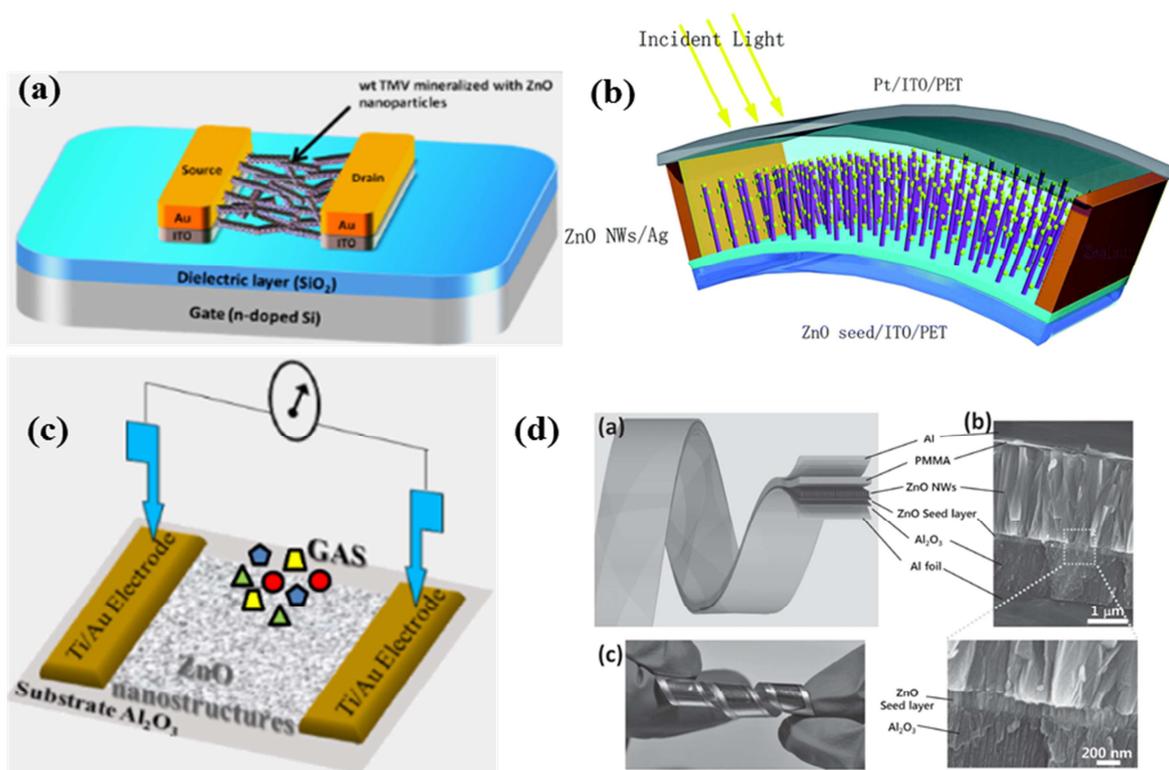


Figure I-7. Quelques exemples d'applications des nanostructures de ZnO : transistor à effet de champ [21] (a), détecteur UV [22] (b), capteur de gaz [23] (c), nanogénérateur piézoélectrique [24] (d).

Etant donné que la thèse porte principalement sur la réalisation des dispositifs de la récupération d'énergie, dans le paragraphe suivant, un état de l'art sur l'utilisation des nanostructures de ZnO pour la récupération d'énergie est détaillé.

1.2.2.3 ZnO pour la récupération d'énergie

Afin de réduire la dépendance énergétique aux énergies fossiles et vivre davantage en accord avec la nature plutôt qu'à ses dépens, des efforts scientifiques ont été orientés vers l'énergie renouvelable en utilisant les nanotechnologies. Les propriétés semiconductrices et piézoélectriques des nanostructures de ZnO sont très intéressantes pour le développement des dispositifs de la récupération d'énergie, plus particulièrement : des générateurs thermoélectriques, photovoltaïques et piézoélectriques. Ces dispositifs existent déjà en technologie microsystème, mais l'utilisation des nanostructures à base de ZnO les rendent plus attractifs en raison du faible coût de la matière première, de l'encombrement réduit et de la diversité des méthodes de croissance du ZnO pour répondre aux divers besoins.

a. Les cellules solaires

La structure de base d'une cellule photovoltaïque est la jonction $p-n$ de deux semi-conducteurs dont l'un dopé p et l'autre dopé n . Lors de leur mise en contact, les trous de la région dopée p et les électrons de la région dopée n diffusent spontanément de part et d'autre de la jonction, créant ainsi une zone de déplétion aussi appelée « Zone de Charge d'Espace » (ZCE) où la concentration en porteurs libres est quasiment nulle. Un semi-conducteur dopé possède normalement une bonne conductivité, or la jonction ne laisse quasiment pas passer le courant. La longueur de la ZCE varie avec la tension appliquée de part et d'autre de la jonction : plus cette zone est courte, plus la résistance de la jonction est faible. Les cellules photovoltaïques sont constituées d'une jonction $p-n$ de grande surface dans laquelle les paires électrons-trous créées par la lumière (avec l'énergie de photo suffisante) sont séparées par le champ électrique de la jonction et ils se dirigent chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner.

Le ZnO a été utilisé dans le domaine du photovoltaïque notamment pour la fabrication des cellules solaires nanostructurées. La nanostructuration de celles-ci a pour but d'augmenter la surface effective de jonction $p-n$. Pour ce faire, nous pouvons utiliser un réseau vertical des nanofils de ZnO comme structure de base (Figure I-8). De nombreux

travaux de recherche ont montré que le rendement des cellules solaires augmente avec la taille des nanofils de ZnO [25,26]. De plus, cette nanostructure permet de réaliser la nouvelle génération des cellules solaires à colorants. L'intégration des colorants dans la nanostructure de base permet d'élargir le spectre d'absorption du rayonnement solaire et par conséquent d'augmenter le rendement énergétique des cellules solaires [27].

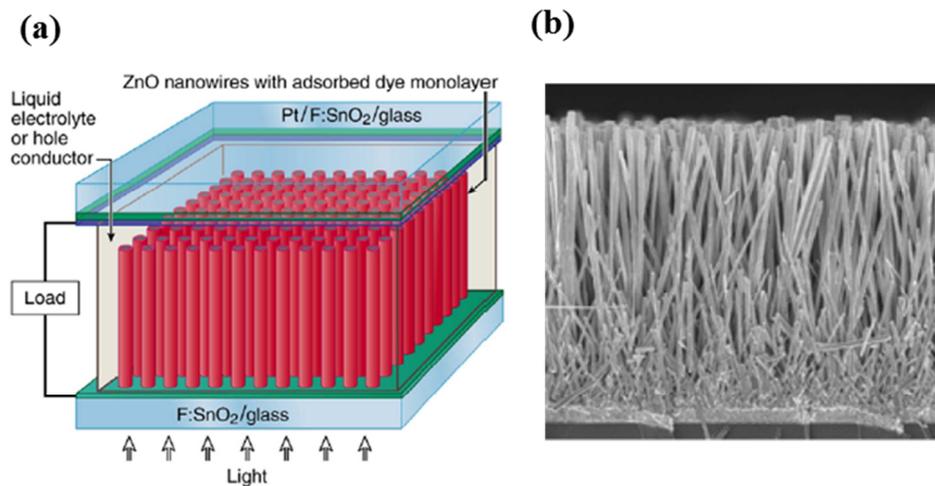


Figure 1-8. (a) Schéma d'une cellule solaire nanostructurée à base de nanofils de ZnO. (b) Image MEB d'un réseau vertical de nanofils de ZnO pour cellule solaire [25].

b. Les générateurs thermoélectriques

Les nanostructures de ZnO sont des semi-conducteurs de type n . En les associant à des nanostructures semi-conductrices de type p , il est tout à fait possible de réaliser des nano-cellules thermoélectriques. Ce type de générateur est basé sur l'effet Seebeck. La Figure 1-9 illustre le principe d'une cellule thermoélectrique à effet Seebeck, ainsi qu'un exemple d'un générateur thermoélectrique.

Une cellule thermoélectrique est composée d'un semi-conducteur de type n et d'un semi-conducteur 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 des porteurs de charge n et p : la concentration n et p étant plus élevée dans la région des semi-conducteurs 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 extérieure.

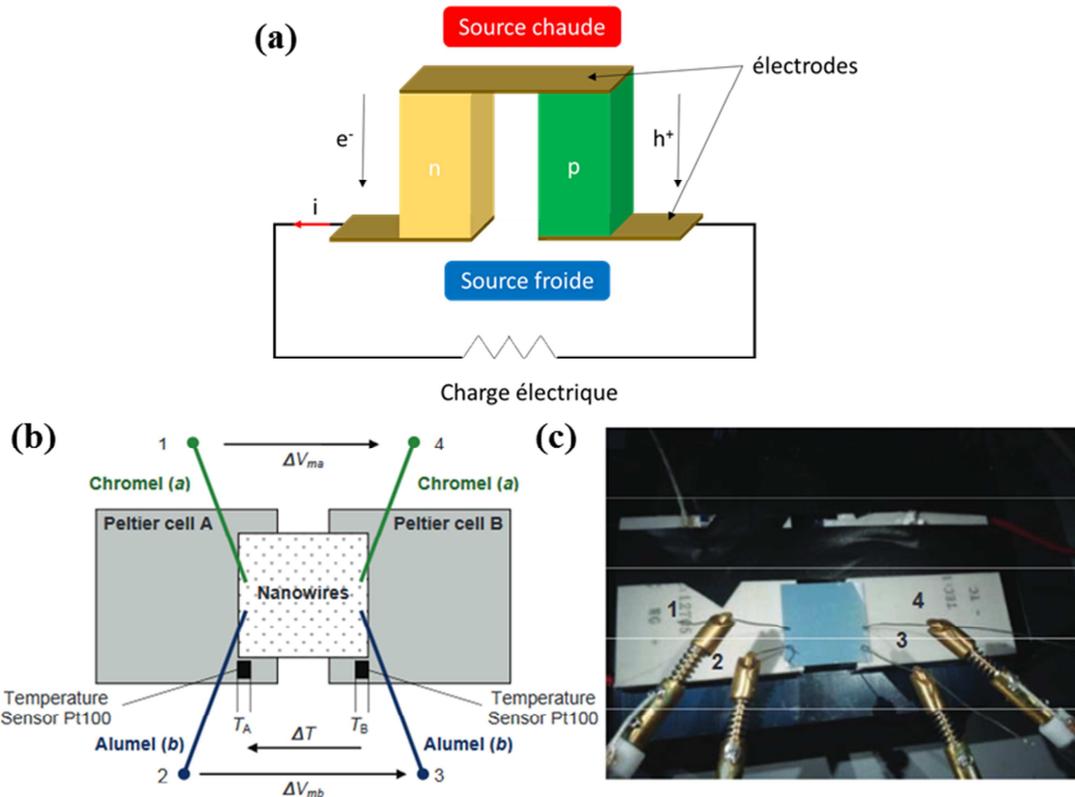


Figure I-9. (a) Principe du générateur thermoélectrique par effet Seebeck. Exemple schématique (b) et photographie (c) d'un générateur thermoélectrique à base de nanofils de ZnO [28].

c. Les nanogénérateurs piézoélectriques

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. La possibilité d'utiliser des nanofils de ZnO pour la génération piézoélectrique a été démontrée pour la première fois par l'équipe de recherche de Professeur Zhong Lin WANG en 2006 [29]. En fléchissant un nanofil de ZnO à l'aide d'une pointe conductrice d'AFM (Figure I-10), un potentiel piézoélectrique s'établit dans le nanofil et la différence de potentiel générée par effet piézoélectrique, mesurée entre le substrat et la pointe d'AFM, atteint 8 mV pour une force de 5 nN (pour des nanofils d'une longueur qui varie entre 0,2 et 0,5 μm). Dans cette expérience, l'énergie dissipée sur une charge résistive lors d'une décharge d'un nanofil est estimée à 0,05 fJ. L'énergie électrique convertie par ce nanofil est de 0,5 pW, elle est trop faible pour être exploitée [30].

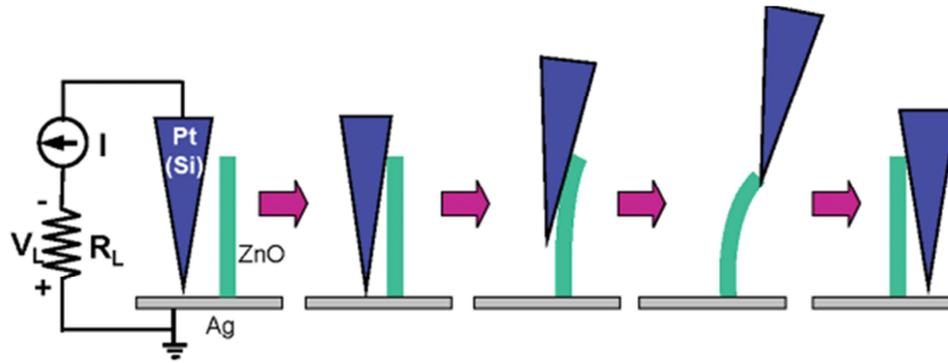


Figure I-10. Représentation schématique de la production d'électricité par déformation d'un nanofil de ZnO, à l'aide d'une pointe AFM [29].

Les nanogénérateurs (NGs) à base de nanofils de ZnO peuvent être classés en deux grandes catégories : les NGs à base d'un réseau vertical de nanofils de ZnO (VINGs), et les NGs à base de nanofils latéraux (LINGs). En général, dans les VINGs, les nanofils piézoélectriques sont intentionnellement synthétisés verticalement sur un substrat conducteur et le dispositif est complété par une électrode supérieure. Les Figures I-11, I-12, I-13, I-14 représentent quelques prototypes de nanogénérateurs de type VING qui ont été développés dans les travaux de recherche précédemment cités.

La Figure I-11 montre un VING typique où l'électrode supérieure est façonnée en dents de scie qui transmet l'effort mécanique et fait fléchir les nanofils [30]. Un champ de déformation est créé à l'intérieur du nanofil, 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 dans la partie gauche du nanofil et négatif dans la partie droite. Le ZnO étant un matériau semi-conducteur de type n , le contact entre l'électrode (en Si/Pt) et le nanofil est une jonction métal/semi-conducteur équivalente à une diode Schottky bloquée lorsque l'électrode est en contact avec la partie en extension du nanofil. De ce fait, aucun courant ne peut circuler à travers le système électronique de récupération d'énergie. Le nanofil est fléchi jusqu'à ce que sa partie droite entre en contact avec l'électrode. Le potentiel étant négatif, le contact Schottky entre l'électrode et le nanofil devient passant. La décharge piézoélectrique peut avoir lieu et le courant électrique circule à travers le circuit extérieur. La densité de puissance récupérée par ce dispositif atteint une

valeur de $14 \mu\text{W}/\text{cm}^3$. Un voltage de 100 mV et un courant de 0,5 nA ont été délivrés par ce dispositif.

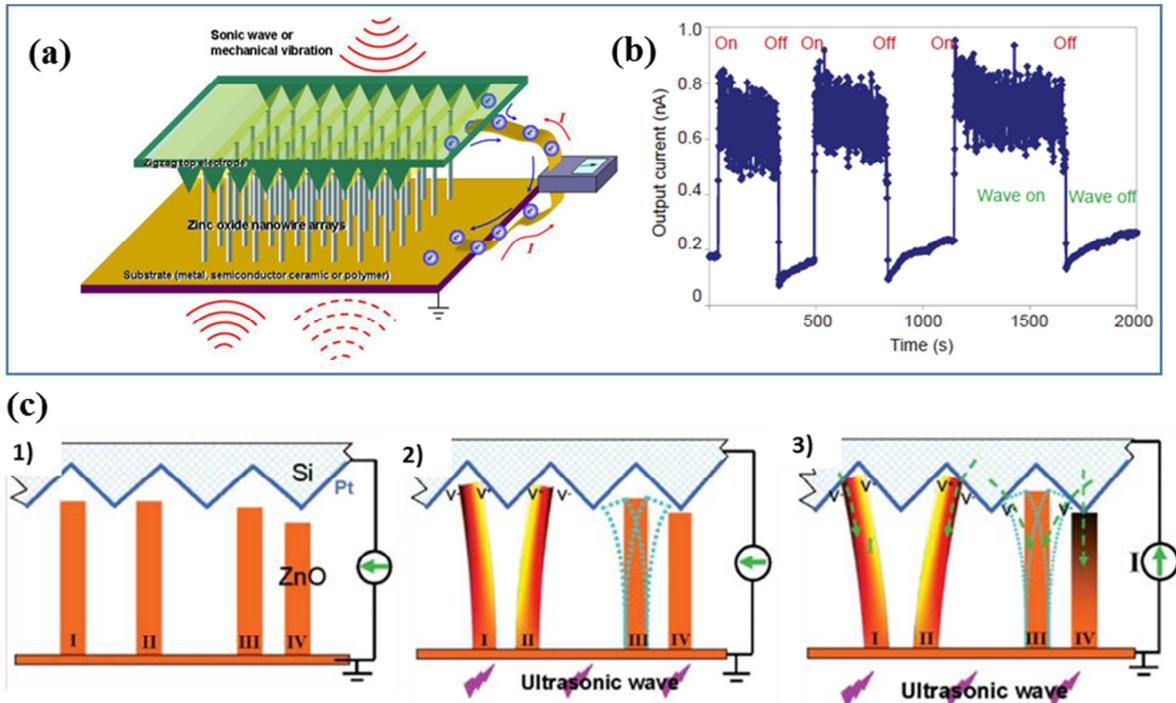


Figure I-11. (a) Schéma de fonctionnement d'un NG avec l'électrode supérieure en zigzag à base de nanofils de ZnO et (b) le courant de sortie du NG soumis à une excitation par un bain ultrasonique. (c) Schéma illustratif du principe de fonctionnement du NG zigzag [30].

La Figure I-12 illustre une nouvelle configuration d'un nanogénérateur pour la récupération de l'énergie, composée de nanofils de ZnO, placés face à des cônes revêtus de métal. Ces derniers servent d'électrode et d'activateur mécanique. La structure finale est l'empilement de plusieurs couches de nanogénérateur unitaire [31]. Le fonctionnement de ce NG repose sur le même principe que le précédent. Cette configuration présente l'intérêt d'être opérationnelle sur une large gamme de fréquence d'excitation : de quelques Hz à quelques centaines de kHz. Une densité de puissance de sortie de $22 \text{ mW}/\text{cm}^3$ à 62 mV a été produite par ce dispositif sous une excitation ultrasonique.

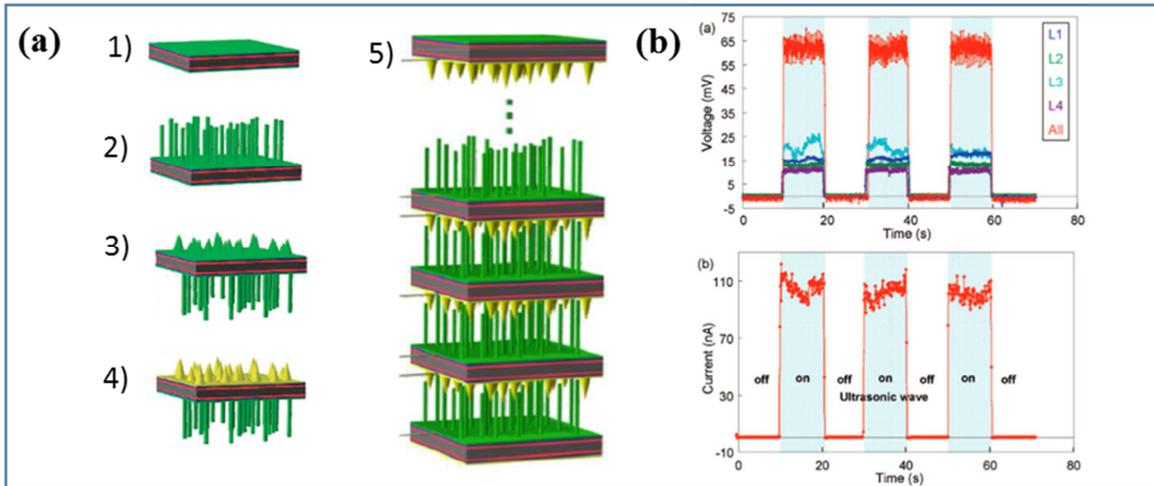


Figure I-12. Schéma du dispositif par l'empilement de multicouches de nanofils de ZnO (a) et tension/courant générés par ce piézo-nanogénérateur sous excitation ultrasonique (b) [31].

En 2009 [32], le prototype de dispositif VING a été affiné, en encapsulant l'ensemble du réseau de nanofils dans une matrice de polymère isolant (PMMA - poly(méthacrylate de méthyle)) en laissant seulement les têtes des nanofils libres, qui rentreront en contact avec l'électrode supérieure. En connectant trois prototypes en série, les auteurs ont pu atteindre une densité volumique de puissance maximale estimée de $2,7 \text{ mW/cm}^3$ (Figure I-13).

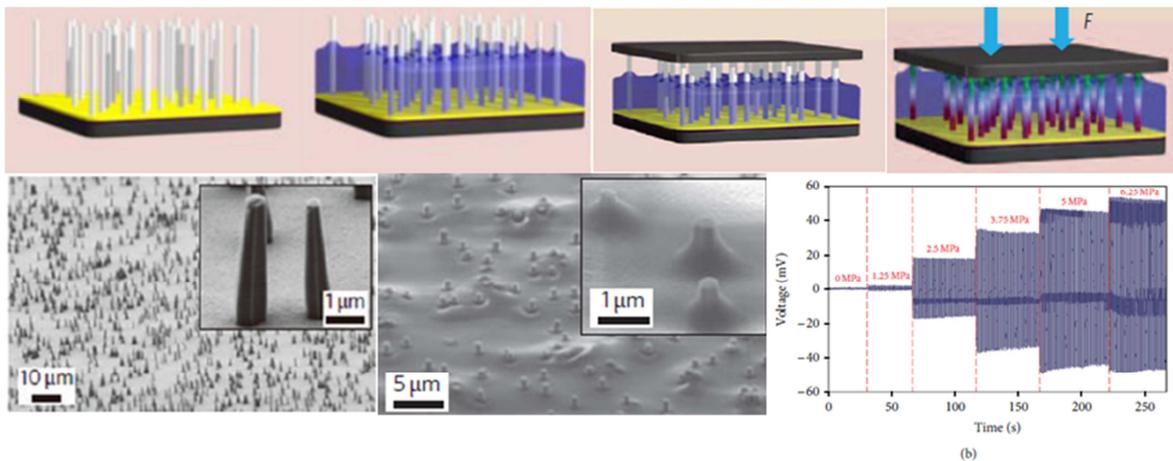


Figure I-13. Processus de fabrication du nanogénérateur VING sur substrat Si/Au et l'évolution du voltage de sortie sous différentes pressions [32].

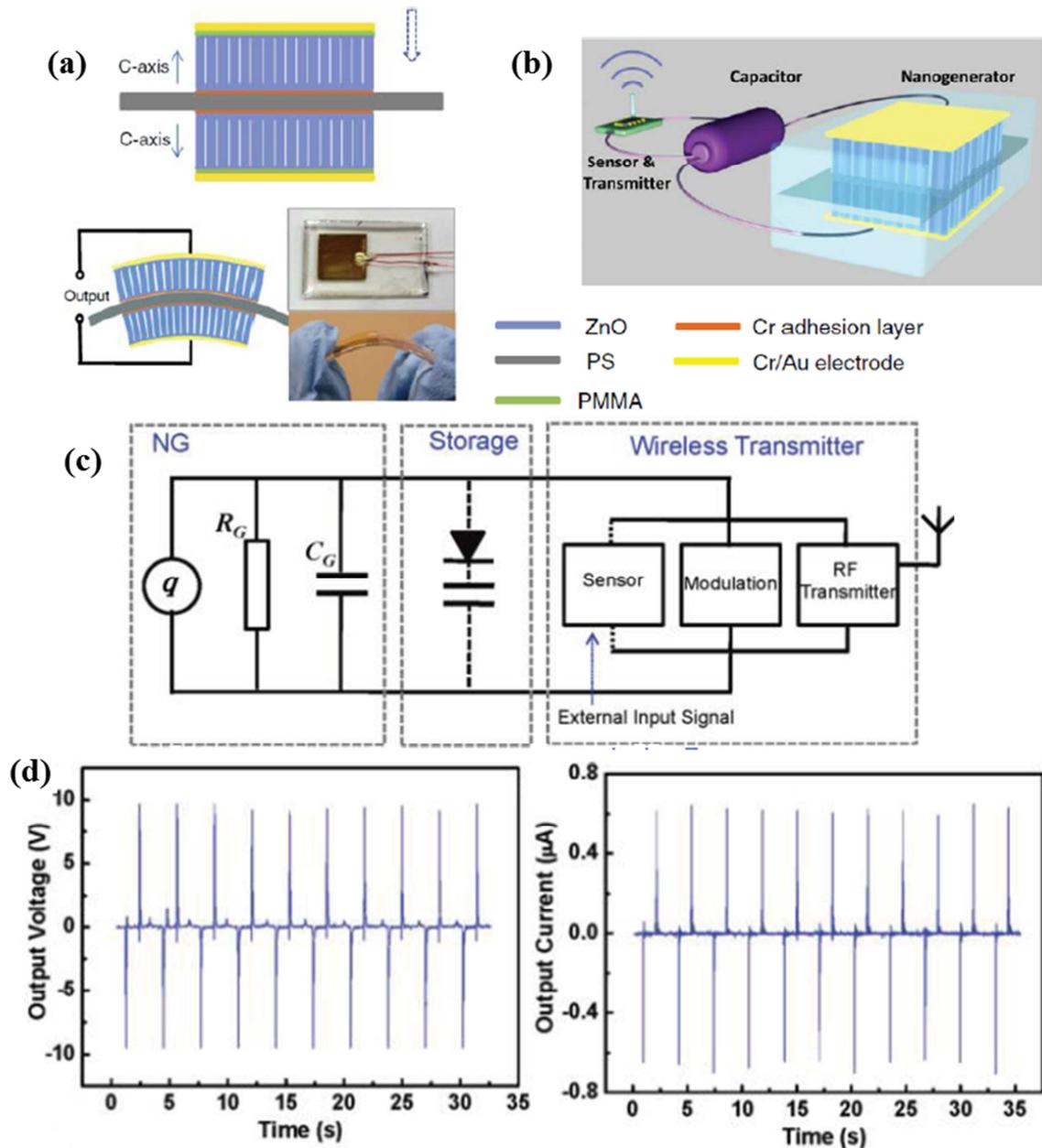


Figure I-14. (a) Schéma de constitution du NG et la photo du NG après l'emballage montrant une grande souplesse mécanique. (b) Schéma d'un système auto-alimenté en utilisant un NG comme récupérateur d'énergie et un condensateur pour le stockage d'énergie. (c) Diagramme schématique du système auto-alimenté. Pour la partie d'émetteur sans fil, un phototransistor a été utilisé comme capteur pour détecter la lumière d'une LED, (d) voltage et courant généré par le nanogénérateur [33].

En 2011, Hu *et al* ont utilisé un NG de ZnO pour réaliser l'auto-alimentation d'un système sans fil afin de transmettre des données à distance [33]. Leur NG est constitué de cinq

couches formant une poutre flexible : un substrat de polymère souple au centre, recouvert d'un réseau vertical de nanofils de ZnO à ses faces (supérieure et inférieure). Deux électrodes ont été déposées par la suite sur des couches de nanofils. La déformation du dispositif de 0,12% avec une vitesse de déformation de $3,56\% s^{-1}$, a produit une tension de sortie de 10 V et un courant de sortie de l'ordre de $0,6 \mu A$ (correspondant à une densité de puissance d'environ $10 mW/cm^3$) (Figure I-14).

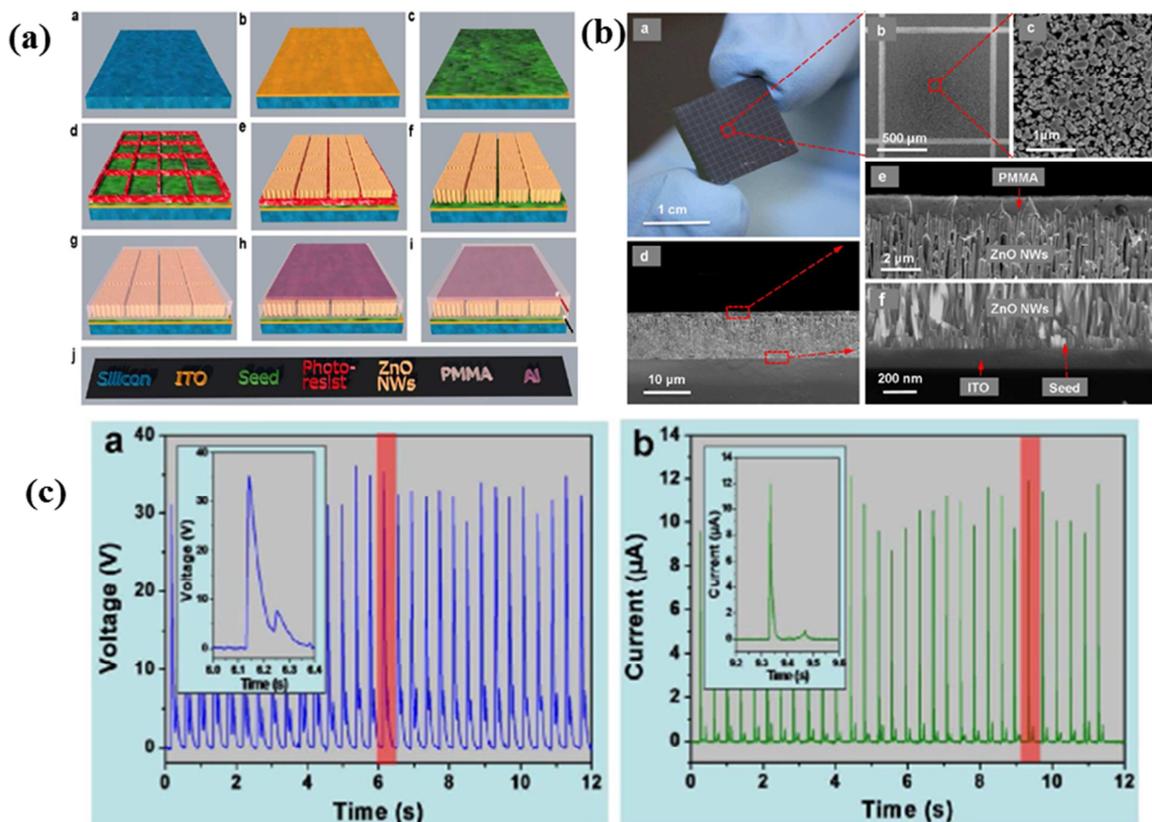


Figure I-15. (a) Sketch des étapes de fabrication du NG. (b) Photographie et images MEB du piézo-nanogénérateur. (c) Tension et courant délivrés par le NG soumis à une contrainte cyclique de compression de 1 MPa [34].

L'intérêt des chercheurs aux NGs s'est intensifié, en 2012, l'équipe de recherche de Professeur Z.L. Wang [34] a développé un nouveau type de nanogénérateur en utilisant des réseaux denses de nanofils verticaux de ZnO. Des nanofils d'environ $10 \mu m$ de hauteur, sélectivement synthétisés sur un film d'ITO considéré comme électrode inférieure. Les nanofils de ZnO ont été protégés par une fine couche de PMMA, sur laquelle une électrode

en aluminium a été déposée pour assurer le contact supérieur. Les résultats des tests étaient très encourageants. En effet, 9 dispositifs d'une surface de 1 cm^2 chacun connectés en série peuvent générer une tension en circuit ouvert et un courant de court-circuit avoisinant respectivement 37 V et $12 \mu\text{A}$, sous une pression maximale de 1 MPa (Figure I-15).

Après avoir donné quelques structures de nanogénérateurs à base de nanofils verticaux de ZnO, les Figure I-16 et I-17 présentent deux prototypes de nanogénérateur à base de nanofils horizontaux de ZnO (LING). L'équipe de recherche du Professeur Z.L. Wang a conçu un nanogénérateur à base de nanofils de ZnO déposés horizontalement sur un substrat flexible à l'aide d'un procédé de photolithographie[35]. Les électrodes ont été déposées de telle sorte que chaque nanofil possède deux contacts électriques. Quand le substrat est courbé, les nanofils sont soumis à des cycles de traction-compression. La densité de puissance récupérée par ce dispositif atteint une valeur de $0,58 \mu\text{W}/\text{cm}^3$ (Figure I-16).

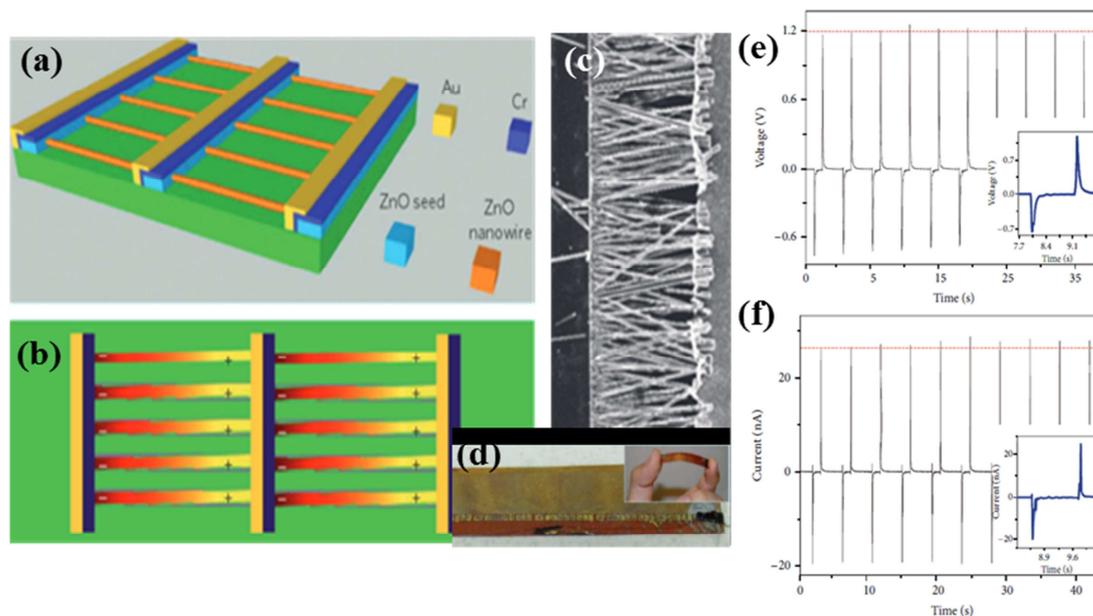


Figure I-16. (a) Schéma d'un LING, dans lequel l'or et le chrome sont utilisés pour créer des contacts Schottky et ohmique sur les deux extrémités des nanofils. (b) Le mécanisme de travail du LING lorsqu'il est soumis à une déformation mécanique. (c) Image MEB d'une structure de simple rangée de nanofils. (d) Photographie optique du dispositif. Voltage en circuit ouvert (e) et courant en court-circuit (f) [35].

Toujours dans le cas des nanogénérateurs LING, dans une autre approche [36], les nanofils piézoélectriques sont d'abord transférés d'un substrat de croissance à un substrat récepteur. Ensuite, un contact électrique en or est formé sur les deux bords des nanofils à l'aide d'un procédé de photolithographie. Une tension en circuit ouvert allant jusqu'à 2,03 V et une densité de puissance de sortie d'environ $\sim 11 \text{ mW/cm}^3$ ont été atteints. L'énergie électrique récupérée de ce dispositif a été utilisée avec succès pour éclairer une diode électroluminescente (LED). Ce résultat demeure un progrès historique vers la construction de dispositifs auto-alimentés par la récupération de l'énergie environnementale via les NGs. Cette recherche a ouvert la voie à des applications de nanogénérateurs piézoélectriques à base de nanofils de ZnO pour les micro- et nano-systèmes autoalimentés (Figure I-17).

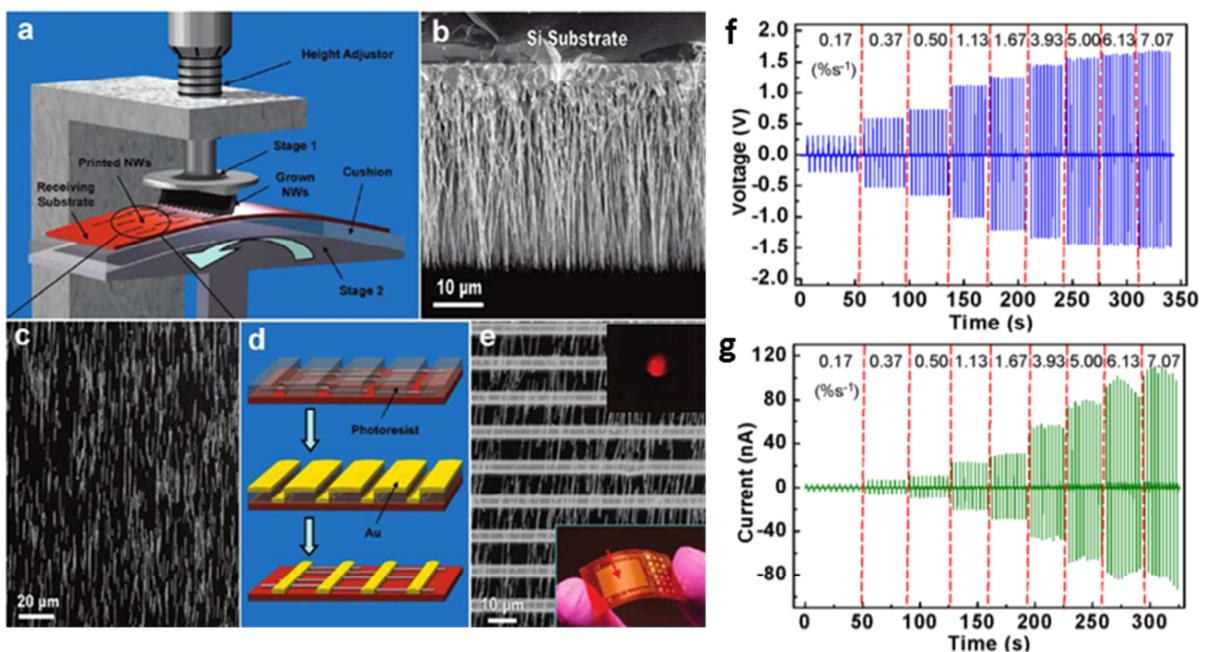


Figure I-17. Procédé de fabrication et de caractérisation d'un NG flexible type LING. (a) Montage expérimental du transfert des NFs ZnO verticaux sur un substrat flexible pour faire des couches de nanofils de ZnO alignés horizontalement. (b & c) Images MEB des nanofils de ZnO élaborés par la méthode PVD sur un substrat en Si & transférés sur un substrat flexible. (d) Procédé de fabrication d'électrodes d'Au sur un réseau de nanofils de ZnO horizontaux. (e) Image MEB des nanofils de ZnO reliés par des électrodes d'Au. (f & g) Tension et courant générés par le dispositif soumis à différents taux de déformation [36].

I.3 Généralités sur le PVDF

Après avoir présenté le ZnO à travers ses propriétés et ses applications, cette partie sera consacrée à un autre matériau piézoélectrique, il s'agit du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et son copolymère le poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) (PVDF-TrFE). Ce sont des polymères ferroélectriques très répandus grâce à leur flexibilité mécanique [37], leur faible température de cristallisation, leur ferroélectricité, leur large facteur de couplage électromécanique et leurs propriétés piézoélectriques [38]. Grâce à leurs propriétés très prometteuses, ces deux matériaux ont été largement étudiés et utilisés dans différents domaines tels que : les actionneurs, les capteurs et les récupérateurs d'énergie [41,42]. Les paragraphes suivants traitent de manière *non exhaustive* les propriétés importantes de polymère à base de PVDF et nous donnerons quelques exemples de leurs applications dans les différents domaines.

I.3.1 Propriétés du PVDF et son copolymère PVDF-TrFE

I.3.1.1 Propriétés cristallines et piézoélectriques

Selon la structure de la maille, le PVDF possède plusieurs phases cristallines, mais seules les phases α et β sont les plus couramment observées (Figure I-18)[41].

La phase β : c'est la phase piézoélectrique polaire principale, obtenue classiquement par étirage de la phase α , ou par recristallisation à partir de l'état fondu du polymère sous hautes température et pression.

La phase α : c'est la phase apolaire la plus courante. Elle est non piézoélectrique et elle est obtenue par cristallisation à partir de l'état fondu du polymère.

La phase γ : une phase polaire souvent obtenue par ajout d'un solvant polaire ou recuit à haute température de la phase α .

La phase δ : c'est une phase polaire qui possède un moment dipolaire. Elle est souvent obtenue par une haute polarisation de la phase α .

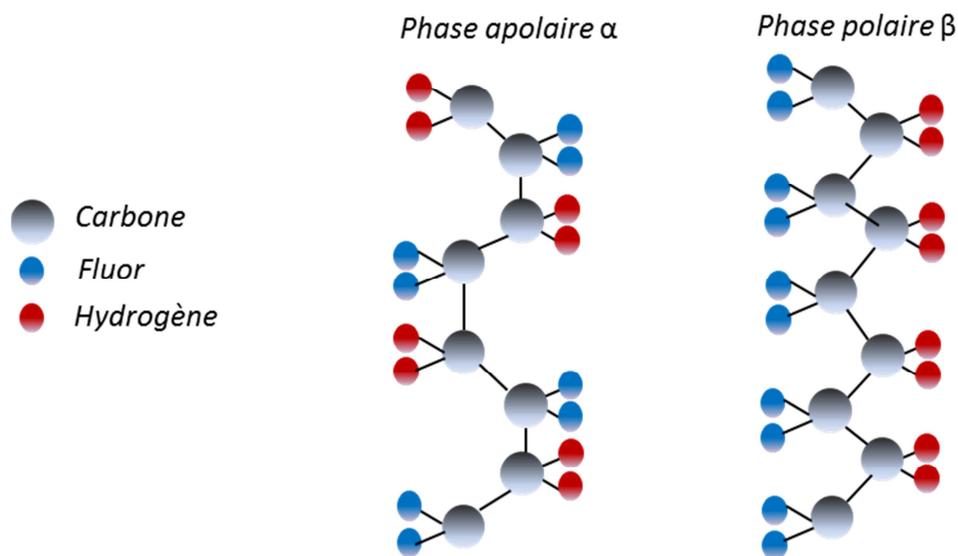


Figure I-18. Modèle des phases α et β de PVDF.

Le PVDF est un matériau semi-cristallin, il est constitué de régions ordonnées de monomères (cristallites) entourées par des régions amorphes. La phase amorphe est formée de chaînes moléculaires désordonnées ; tandis que la phase cristalline est formée de régions ordonnées plus compactes avec des structures polaires (dont la phase β) et des structures non-polaires (phase α) [42]. Un grand nombre des propriétés intéressantes du PVDF, en particulier pour son utilisation comme capteur ou actionneur, sont liées à son fort moment dipolaire qui est dû à l'électronégativité des atomes de fluor, par rapport à celles d'hydrogène et de carbone [43]. Si les chaînes de polymère sont emballées dans des cristaux pour former des dipôles parallèles, le cristal possède un moment dipolaire net tel qu'il se présente dans les phases polaires β , γ et δ . Dans la chaîne dipolaire antiparallèle, le moment dipolaire net disparaît comme c'est le cas dans la phase non-polaire α [44]. La phase β est celle qui possède le moment dipolaire le plus élevé par cellule unitaire ($8 \cdot 10^{-30}$ C·m) par rapport aux autres phases [45], et c'est cette phase qui donne au PVDF ses propriétés piézoélectriques. Donc, la phase polaire β a suscité beaucoup d'intérêt technologique en raison de sa capacité à fournir la plus grande réponse piézoélectrique et pyroélectrique [44]. Contrairement aux matériaux céramiques où le mécanisme piézoélectrique est régi par une réorientation dipolaire, la piézoélectricité du PVDF est considérée comme dominée par les

longues chaînes entrelacées qui sont attirées ou repoussées lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Différentes stratégies ont été développées pour obtenir la phase électro-active du PVDF, principalement en mettant l'accent sur le développement des procédures de traitement spécifiques et l'inclusion de charges spécifiques. Comme cela a été résumé par Martins *et al* [46], la phase β est souvent obtenue soit par étirage mécanique à partir de la phase α ; soit à partir d'une masse fondue dans des conditions particulières telle que l'hypertension ; ou encore par l'addition de charges de nucléation (tels que le BaTiO₃, le sel ionique hydraté, le TiO₂ ...) ou des nanoparticules (la ferrite, le palladium, l'or ...).

Une autre façon d'obtenir le PVDF dans sa phase électro-active est d'utiliser des copolymères à base de PVDF. Ils sont développés et synthétisés dans le but d'améliorer la cristallinité du matériau. Un copolymère de PVDF communément utilisé est le PVDF-TrFE, il possède un coefficient piézoélectrique plus élevé que celui de PVDF [47,50,51]. Les différents paramètres de ces deux polymères sont résumés dans le Tableau I-7.

Propriété	PVDF	P(VDF-TrFE)
Densité (10^3 kg/m^3)	1,78	1,82
ϵ_{33}	12	9,4
$d_{31} (10^{-12} \text{ C/N})$	20	25
$d_{33} (10^{-12} \text{ C/N})$	-20 à -30	-30 à -40
$k_{31} (\%)$	0,12	0,2
Module de Young (GPa)	3	1,5

Tableau I-7. Tableau comparatif entre les propriétés du polymère PVDF et de son copolymère PVDF-TrFE [49].

I.3.1.2 Propriétés Pyroélectriques

La pyroélectricité est la propriété d'un matériau où tout changement de température entrainera une variation de polarisation électrique [50]. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire. Les changements de température modifient légèrement les positions des atomes au sein de la structure cristalline, de telle sorte que la polarisation du matériau change [51].

L'histoire de pyroélectricité remonte à 1824 quand Brewster a discuté des propriétés pyroélectriques en utilisant le terme "pyroélectricité" pour la première fois [52]. Au début du 20e siècle, Curie, Röntgen, Lippman et Schrödinger ont également publié des articles sur la pyroélectricité. En 1945, la première théorie quantique de l'effet pyroélectrique primaire pour le cas des cristaux ioniques a été formulée par Max Born [53]. En 1962, Cooper décrit la première analyse détaillée du comportement d'un détecteur infrarouge rapide en utilisant le BaTiO₃ [54]. En 1971, Wada *et al* [55] et Bergman *et al* [56] ont découvert que les films de PVDF polarisé présentaient également la propriété pyroélectrique.

La formule qui relie le coefficient pyroélectrique à la polarisation électrique est donnée par l'équation :

$$\Delta P = \gamma \cdot \Delta T, \quad \gamma = \frac{\partial P_s}{\partial T} \quad (I-12)$$

Avec : ΔP la polarisation électrique,

γ le coefficient pyroélectrique,

P_s la polarisation spontanée.

I.3.1.3 Propriétés ferroélectriques

La ferroélectricité est définie comme étant la propriété de certains cristaux non conducteurs ou diélectriques présentant une polarisation électrique spontanée dont son sens peut être inversé par l'application d'un champ électrique approprié [57]. Un matériau ferroélectrique possède un moment diélectrique permanent [58]. Cela signifie que, même

en absence du champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives d'où l'existence d'un moment dipolaire permanent [59]. Depuis la découverte de la piézoélectricité dans le PVDF [60], la ferroélectricité n'a été trouvée que dans un petit nombre de polymères cristallins. Le PVDF se distingue par sa structure très compacte et son moment dipolaire permanent.

I.3.2 Polarisation

Les dipôles générés par l'effet piézoélectrique dans un matériau sont orientés de façon aléatoires, une polarisation est donc nécessaire pour aligner les dipôles dans la même direction. Sans polarisation, l'effet piézoélectrique local sera annulé à l'échelle macroscopique. La polarisation électrique consiste à appliquer une tension très élevée pour orienter les dipôles le long de ce champ électrique.

Chaque chaîne de PVDF a un couplage de charges positives et négatives qui forme un dipôle. Les atomes de fluor sont négativement chargés et couplés avec les atomes d'hydrogène chargés positivement. Les dipôles sont rigidement fixés au squelette de carbone et leur orientation dépend de la structure cristalline du polymère. Cette orientation des dipôles détermine lesquelles des structures cristallines de PVDF sont piézoélectriques ou non [61].

La phase β a un arrangement très polaire de l'hydrogène et de fluor. Toutes les chaînes de la phase β alignent les atomes d'hydrogène et de fluor chargés et produisent une polarisation nette de la cellule unitaire. Mais la charge nette ainsi formée est nulle parce que les dipôles sont disposés de façon aléatoire. Cependant, lorsqu'un grand potentiel électrique est appliqué au matériau, les dipôles s'alignent et produisent une charge nette positive. Un exemple des alignements dipolaires est présenté sur la Figure-19. En revanche, la phase α est électriquement inactive parce que les dipôles sont désorganisés dans la cellule unitaire [62].

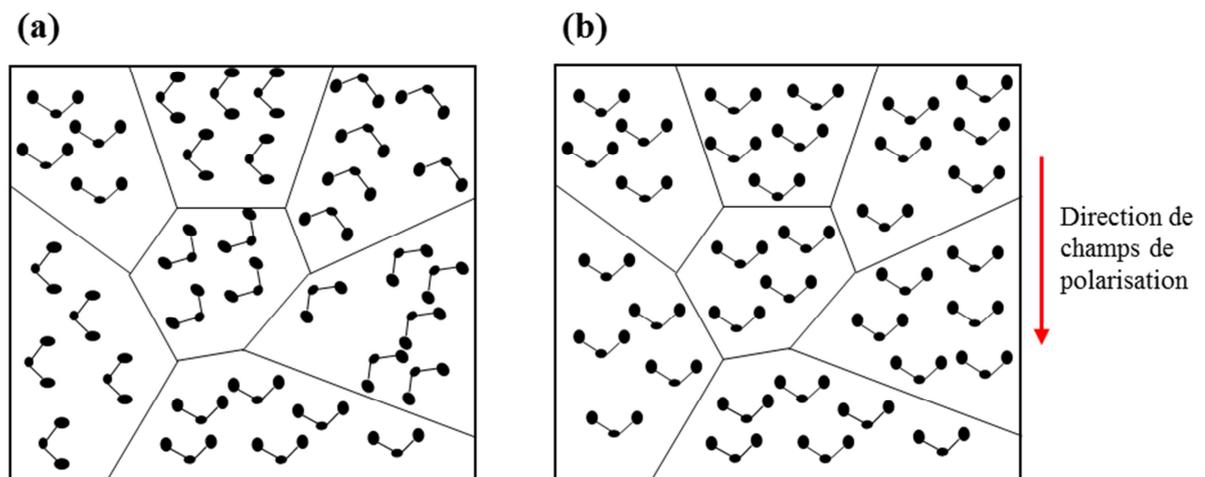


Figure-19. Illustration schématique de l'effet de polarisation sur les dipôles dans la phase β : (a) non polarisé, (b) polarisé.

Il existe plusieurs méthodes de polarisation des polymères, parmi elles nous pouvons citer : polarisation par effet corona, polarisation thermique et polarisation par faisceau d'électrons.

1.3.2.1 Polarisation par effet corona

Le principe de cette méthode (Figure I-20) consiste à lier une des surfaces de l'échantillon à polariser à une électrode reliée à la masse en laissant l'autre surface libre face à une pointe portée à un potentiel élevé (≈ 20 kV). La décharge de corona se produit lorsqu'un courant, continu ou alternatif, se crée entre l'électrode et la pointe portées à un haut potentiel et séparées par un fluide neutre, en général l'air. Par ionisation de ce fluide, un plasma est alors créé et les charges électriques se propagent en traversant des ions aux molécules de gaz neutres [63–66]. Les charges s'accumulent sur la surface libre de l'échantillon créant une différence de potentiel entre la surface libre et la surface connectée à la masse.

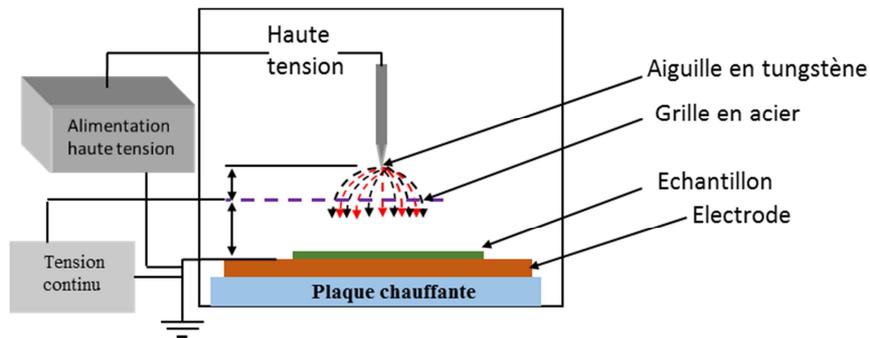


Figure I-20. Schéma simplifié de polarisation par effet corona [67].

I.3.2.2 Polarisation thermique

La polarisation thermique (Figure I-21) est réalisée par l'application d'un champ électrique élevé (plus que le champ coercitif du matériau en question), à des températures souvent élevées [68,69]. Cette méthode est relativement facile à mettre en œuvre par rapport à la méthode par effet corona, car elle nécessite seulement l'application d'une tension intermédiaire ; de plus, elle permet d'obtenir une polarisation uniforme. Mais, il y a des risques de claquage électrique, en particulier pour les couches minces où l'épaisseur n'est pas uniforme en raison des imperfections, des impuretés ou des vides. Cette méthode est souvent utilisée par les laboratoires de recherche.

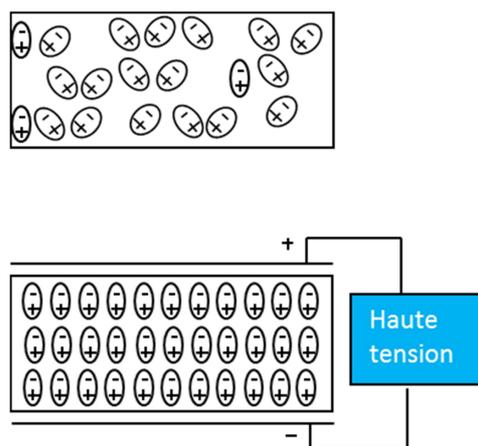


Figure I-21. Schéma simplifié de polarisation thermique.

I.3.2.3 Polarisation par faisceau d'électrons

Dans cette méthode de polarisation, un seul côté de l'échantillon est métallisé et relié à la masse, tandis que l'autre côté non métallisé est soumis à une irradiation d'électrons [65,70]. Les électrons pénètrent dans le polymère et forment une zone de charges comme le montre la Figure I-22. La zone de charges génère un champ électrique, qui oriente les dipôles vers l'électrode inférieure.

En faisant varier l'énergie du faisceau d'électrons, il est possible de contrôler la profondeur de polarisation. Il est également possible d'effectuer une polarisation locale avec une résolution spatiale de quelques microns à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé avec un microscope électronique à balayage [71]. L'irradiation électronique peut néanmoins conduire à des dégradations chimiques et structurales.

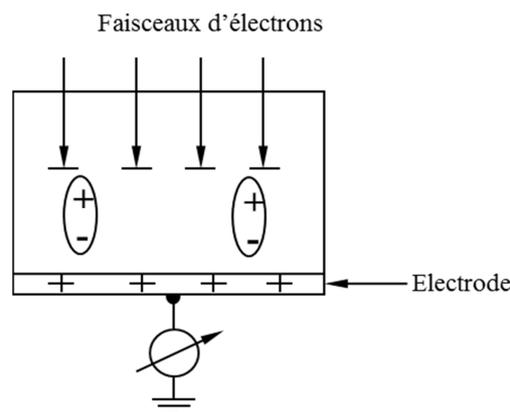


Figure I-22. Schéma simplifié du principe de polarisation par faisceau d'électrons.

I.3.3 Applications du PVDF et du PVDF-TrFE dans les dispositifs de récupération d'énergie

I.3.3.1 Nanogénérateurs piézoélectriques

Un nanogénérateur utilisant une nanofibre unique de PVDF a été rapporté en 2010 par Cheng *et al* [72] dans leurs travaux de recherche. Ils ont utilisé la méthode de l'électrospinning en champ proche (Near Field Electrospinning - NFE) pour synthétiser une nanofibre de PVDF alignée entre deux électrodes conductrices (Figure I-23), espacées de 600

μm , et le dispositif final fournit un courant maximal de 0,5 nA, et un voltage de 5 mV. Dans un autre article de l'état de l'art [73], publié par la même équipe de recherche, des nanofibres alignées de PVDF ont été utilisées en tant que nanogénérateur. Les 50 nanofibres ont été déposées parallèlement sur 10 paires d'électrodes imprimées sur un substrat flexible. Le dispositif final a fourni un courant maximal de 35 nA, et un voltage de 0,2 mV. Le faible potentiel est dû à la faible distance entre les électrodes et l'important courant est grâce aux 500 sections connectées en parallèle. Cette méthode (NFE) d'élaboration des nanofibres de PVDF est une consommatrice du temps dû au fait de déposer les fibres une par une tout en contrôlant l'alignement.

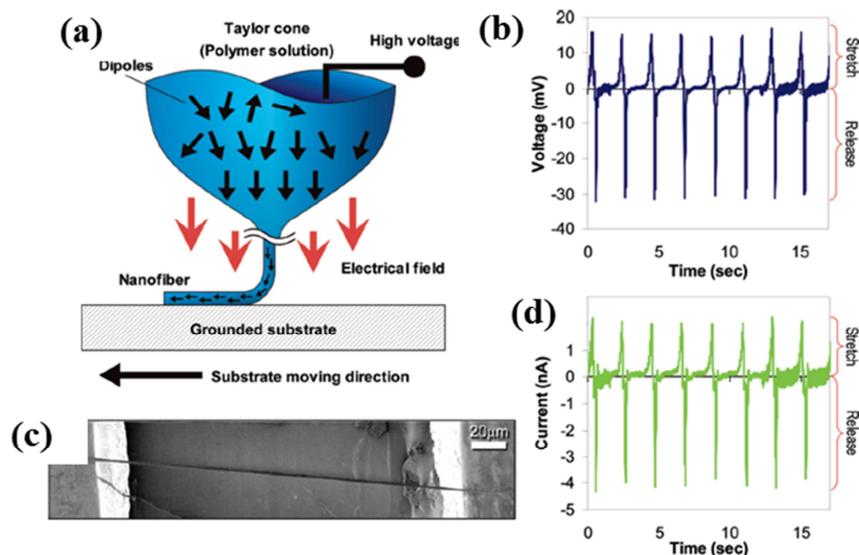


Figure I-23. Nanogénérateur Piézoélectrique à base de PVDF : (a) dépôt de nanofibre de PVDF par méthode d'electrospinning en champ proche, (b) image MEB du NG à base d'une seule nanofibre de PVDF et (c & d) voltage et courant de sortie sous une contrainte de flexion appliquée à 2 Hz [72].

L'équipe de recherche de V. Bhavanasi [74] a amélioré le rendement d'un NG à base d'un film de PVDF-TrFE en ajoutant à celui-ci une couche d'oxyde de graphène (GO) (Figure I-24). Le film en bicouche présente une performance assez remarquable. Il délivre une tension et une puissance meilleure que ceux délivrés par un film de PVDF-TrFE seul. La tension délivrée est de l'ordre de 4 V et une puissance de sortie avoisine 88 mW/cm^3 . L'abonnement des

performances est essentiellement dû à l'effet électrostatique et à l'amélioration du module de Young grâce à la présence de l'oxyde de graphène [75].

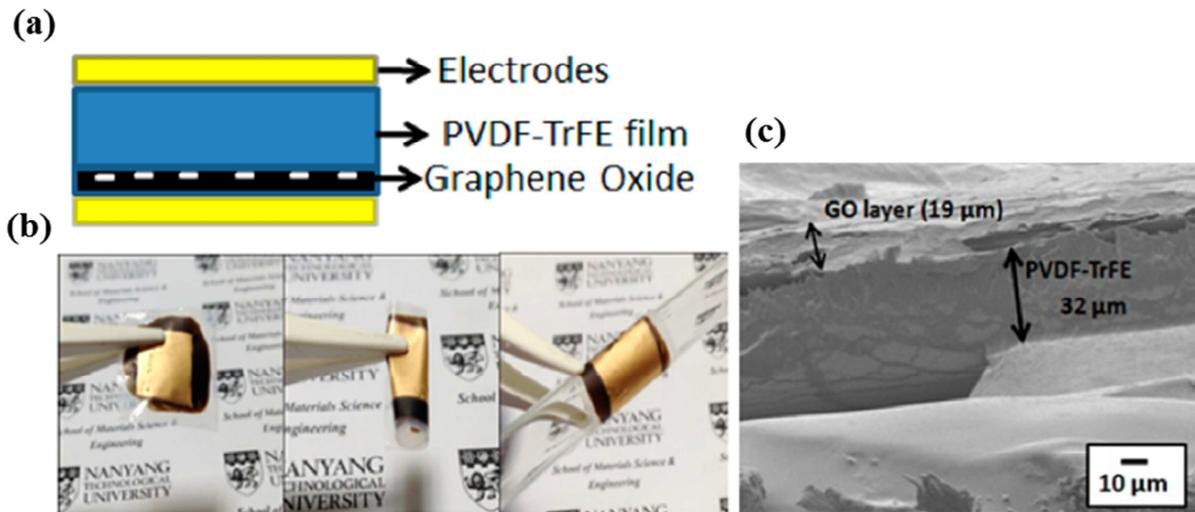


Figure I-24. (a) Schéma du nanogénérateur à base de bicouche PVDF-TrFE /oxyde de graphène. (b) Photographie du dispositif de récupération d'énergie. (c) Image MEB d'une coupe transversale de la bicouche GO/PVDF-TrFE.

1.3.3.2 Nanogénérateurs pyroélectriques

Cuadras *et al* [76] ont rapporté, une cellule pyroélectrique constituée du PZT sérigraphié et d'un film de PVDF commercial. Cette cellule est proposée comme source de récupération d'énergie thermique qui sert à alimenter les capteurs autonomes à faible puissance. Les cellules sont électriquement modélisées comme une source de courant en parallèle avec l'impédance de sortie. Les fluctuations d'échauffement et de refroidissement thermique générées par les courants d'air ont été directement appliquées aux convertisseurs pyroélectriques. Le courant généré et les charges sont respectivement de l'ordre de 10^{-7} A, 10^{-5} C pour les fluctuations de température entre 300 K à 360 K pendant une période de temps de l'ordre de 100 secondes. Ces résultats sont en cohérence avec le modèle théorique. Le courant généré a été stocké dans une capacité de 1 μ F et une énergie maximale de 0,5 mJ a été atteinte.

I.3.3.3 Nanogénérateurs triboélectriques

Les nanogénérateurs triboélectriques ont été employés comme un moyen efficace pour récupérer l'énergie mécanique afin d'alimenter les petits appareils électroniques [77,78]. La densité de charges triboélectriques générées sur les surfaces de contact entre deux matériaux distincts est un facteur critique pour renseigner la puissance de sortie. Grâce à son moment dipolaire important, le PVDF a été intensivement utilisé dans les nanogénérateurs triboélectriques.

P. Bai et al [79] ont proposé un NG triboélectrique à base de couche mince polarisée de PVDF (Figure I-25). La puissance électrique peut être améliorée ou affaiblie selon la direction de polarisation du PVDF : direct ou inverse. La tension de sortie générée par ce dispositif varie entre 72 V et 215 V sous une force de contact constante de 50 N.

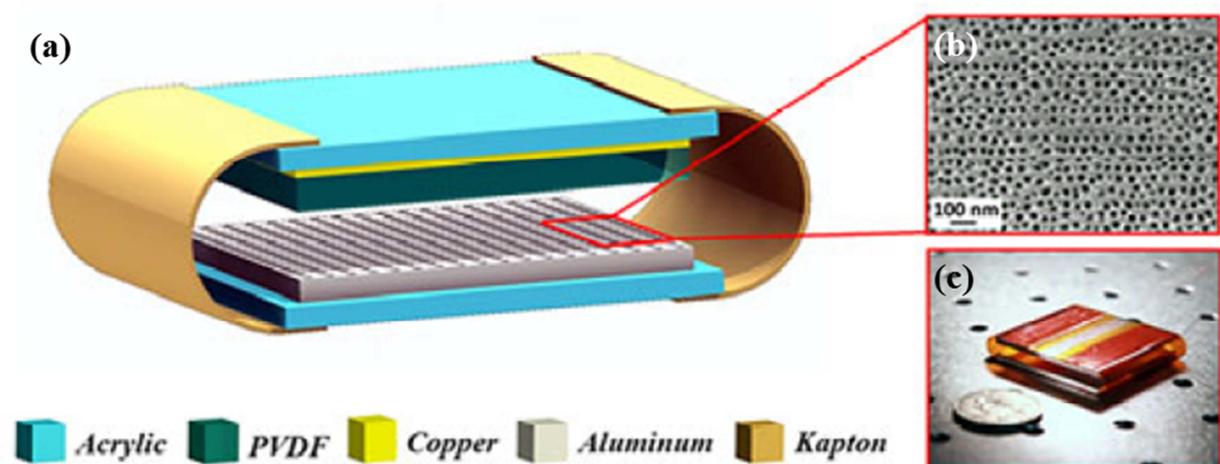


Figure I-25. (a) Représentation schématique du NG triboélectrique avec une structure à double couche. (b) Image MEB de nanopores sur des feuilles d'aluminium. (c) Photographie du dispositif.

I.3.3.4 Nanogénérateurs hybrides

Yang et al [80] ont conçu un NG d'énergie hybride en multicouche flexible qui est en mesure de récupérer l'énergie thermique, l'énergie mécanique et l'énergie solaire. Ce NG est composé d'une couche de PVDF polarisée utilisée pour récolter les énergies thermiques et

mécaniques, et une cellule solaire à hétérojonction pour récupérer l'énergie solaire. La cellule solaire est composée d'un réseau de nanofils de ZnO élaboré sur un substrat souple de Polyester (PET) et d'une couche de poly(3-hexylethiophène) (P3HT). La densité d'énergie délivrée par ce NG est de $0,5 \mu\text{j}/\text{cm}^3$. En utilisant une batterie Lithium pour le stockage, l'énergie récupérée a pu alimenter quatre LEDs (Figure I-26).

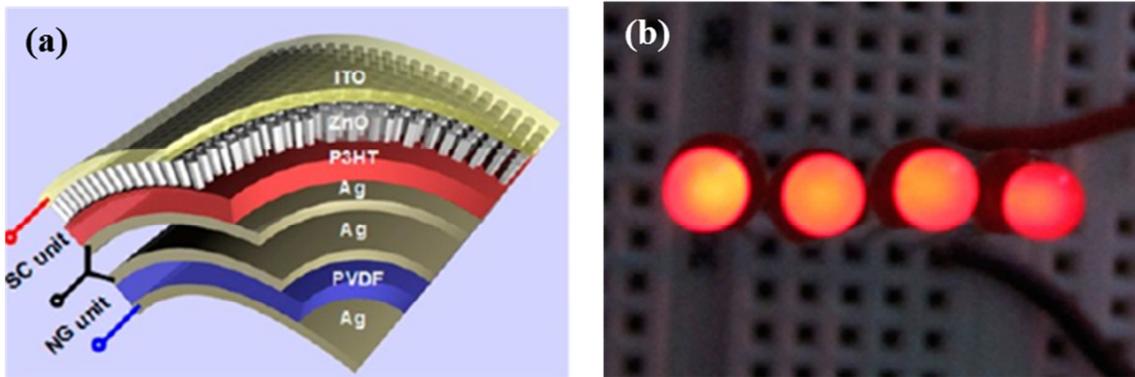


Figure I-26. (a) Schéma démonstratif du design de nanogénérateur hybride, (b) image optique des quatre diodes alimenté par une batterie Lithium, qui as été chargée par le nanogénérateur hybride.

I.4 Conclusion

Le présent chapitre met l'accent sur la présentation de deux matériaux étudiés dans cette thèse, à savoir le ZnO et le PVDF-TrFE. Leurs propriétés physiques intéressantes et leur faible coût aussi bien en matière première qu'en synthèse, les rendent candidats très prometteurs dans la fabrication des dispositifs pour la récupération d'énergie. Ces générateurs constituent une ressource d'énergie propre, moins encombrante et ils sont dotés de nombreuses qualités techniques. Leurs applications et leurs modes de fonctionnement ont été largement étudiés dans la littérature pour mieux appréhender les avantages qu'ils présentent.

Pour le sujet de cette thèse, un intérêt particulier a été accordé aux générateurs d'électricité à base de ZnO et de PVDF-TrFE. Chacun de ces deux matériaux possède ses propres atouts. Le ZnO est un matériau piézoélectrique, biocompatible et a besoin de faible force de déformation sous sa forme de nanofil donc il est possible de réaliser des dispositifs implantables autoalimentés. Le PVDF-TrFE possède non seulement des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques intéressantes, mais aussi une grande flexibilité mécanique et un faible coût de fabrication, donc il est le candidat idéal pour réaliser des dispositifs flexibles dans le cadre de la récupération d'énergie.

I.5 Références

- [1] R. F. Mould, "Pierre Curie, 1859–1906," *Curr. Oncol.*, vol. 14, no. 2, pp. 74–82, Apr. 2007.
- [2] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, and J. Přívratská, *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics: Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [3] G. Lippmann, "Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques," *J Phys Theor Appl*, vol. 10, no. 1, pp. 381–394, 1881.
- [4] T. Hahn and International Union of Crystallography, Eds., *Space-group symmetry*, 5. ed., Reprinted with corrections. Dordrecht: Springer, 2005.
- [5] J. Yoo, K. Yoon, S. Hwang, S. Suh, J. Kim, and C. Yoo, "Electrical characteristics of high power piezoelectric transformer for 28 W fluorescent lamp," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 90, no. 1–2, pp. 132–137, May 2001.
- [6] C. A. and editors of the volumes iii/17b-22a-41b, "Zinc oxide (ZnO) crystal structure, lattice parameters," in *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 1–5.
- [7] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, Jun. 2004.
- [8] L. E. Greene *et al.*, "General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1231–1236, juillet 2005.
- [9] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, and K. Edamoto, "Angle-resolved photoemission study of the valence band structure of ZnO( [http://ej.iop.org/images/0953-8984/17/8/005/toc_cm189429ieqn1.gif] 10°)," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 8, p. 1271, 2005.
- [10] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 10, pp. 5447–5451, May 1998.
- [11] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu, "Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 8, pp. 4491–4496, février 2009.
- [12] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, and Z.-W. Yin, "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 203, no. 1–2, pp. 186–196, mai 1999.
- [13] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.-H. Fischer, "Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 19, pp. 3518–3520, May 2002.
- [14] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, and T. Z. Fahidy, "On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 19, p. L71, 1998.

- [15] A. A. Vives, Ed., *Piezoelectric Transducers and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [16] A. K. Batra, A. Bandyopadhyay, A. K. Chilver, and M. Thomas, "Modeling and Simulation for PVDF-based Pyroelectric Energy Harvester," *Energy Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 1–7, May 2013.
- [17] "Wireless MEMS sensor for monitoring pulmonary artery pressure," *MEMS Journal -- The Largest MEMS Publication in the World*. [Online]. Available: <http://www.memsjournal.com/2010/06/wireless-mems-sensor-for-monitoring-pulmonary-artery-pressure-.html>. [Accessed: 01-Sep-2016].
- [18] "Kebaili Corporation Website."
- [19] F.-R. Fan, Z.-Q. Tian, and Z. Lin Wang, "Flexible triboelectric generator," *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 328–334, Mar. 2012.
- [20] "Energy harvesting wireless sensor node operates from 1.2 μ W source." [Online]. Available: <http://www.newelectronics.co.uk/electronics-news/energy-harvesting-wireless-sensor-node-operates-from-1-2w-source/88633/>. [Accessed: 01-Sep-2016].
- [21] S. Sanctis, R. C. Hoffmann, S. Eiben, and J. J. Schneider, "Microwave assisted synthesis and characterisation of a zinc oxide/tobacco mosaic virus hybrid material. An active hybrid semiconductor in a field-effect transistor device," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 785–791, Mar. 2015.
- [22] Y. Zeng, X. Pan, B. Lu, and Z. Ye, "Fabrication of flexible self-powered UV detectors based on ZnO nanowires and the enhancement by the decoration of Ag nanoparticles," *RSC Adv*, vol. 6, no. 37, pp. 31316–31322, 2016.
- [23] P. Rai and Y.-T. Yu, "Synthesis of floral assembly with single crystalline ZnO nanorods and its CO sensing property," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 748–754, Jan. 2012.
- [24] J. W. Cho, "Morphology and electrical properties of high aspect ratio ZnO nanowires grown by hydrothermal method without repeated batch process," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 8, p. 83905, août 2012.
- [25] J. B. Baxter, A. M. Walker, K. van Ommering, and E. S. Aydil, "Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, p. S304, 2006.
- [26] L. Li *et al.*, "High-yield synthesis of single-crystalline zinc oxide nanobelts and their applications in novel Schottky solar cells," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 29, pp. 8247–8249, Jul. 2011.
- [27] M. Saito and S. Fujihara, "Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 2, p. 280, 2008.
- [28] S. Dalola *et al.*, "Seebeck effect in ZnO nanowires for micropower generation," *Procedia Eng.*, vol. 25, pp. 1481–1484, 2011.
- [29] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays," *Science*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006.

- [30] Z. L. Wang, "Energy harvesting for self-powered nanosystems," *Nano Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, Jul. 2008.
- [31] S. Xu, Y. Wei, J. Liu, R. Yang, and Z. L. Wang, "Integrated Multilayer Nanogenerator Fabricated Using Paired Nanotip-to-Nanowire Brushes," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 4027–4032, Nov. 2008.
- [32] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, "Self-powered nanowire devices," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, pp. 366–373, May 2010.
- [33] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, "Self-Powered System with Wireless Data Transmission," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2572–2577, Jun. 2011.
- [34] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, and Z. L. Wang, "Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3086–3090, Jun. 2012.
- [35] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, "Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves," *Science*, vol. 316, no. 5821, pp. 102–105, Apr. 2007.
- [36] G. Zhu, R. Yang, S. Wang, and Z. L. Wang, "Flexible High-Output Nanogenerator Based on Lateral ZnO Nanowire Array," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 3151–3155, août 2010.
- [37] S. Ebnesajjad, *Introduction to Fluoropolymers: Materials, Technology and Applications*. William Andrew, 2013.
- [38] H. Ohigashi, K. Koga, M. Suzuki, T. Nakanishi, K. Kimura, and N. Hashimoto, "Piezoelectric and ferroelectric properties of P (VDF-TrFE) copolymers and their application to ultrasonic transducers," *Ferroelectrics*, vol. 60, no. 1, pp. 263–276, Oct. 1984.
- [39] H.-J. Tseng, W.-C. Tian, and W.-J. Wu, "P(VDF-TrFE) Polymer-Based Thin Films Deposited on Stainless Steel Substrates Treated Using Water Dissociation for Flexible Tactile Sensor Development," *Sensors*, vol. 13, no. 11, pp. 14777–14796, Oct. 2013.
- [40] S. Abdalla, A. Obaid, and F. M. Al-Marzouki, "Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride): A high dielectric performance nano-composite for electrical storage," *Results Phys.*, vol. 6, pp. 617–626, 2016.
- [41] A. J. Lovinger, "Poly(Vinylidene Fluoride)," in *Developments in Crystalline Polymers—1*, D. C. Bassett, Ed. Springer Netherlands, 1982, pp. 195–273.
- [42] R. Betz, "The advantages of bioriented piezo-electric film," *Ferroelectrics*, vol. 75, no. 1, pp. 397–404, Sep. 1987.
- [43] E. Giannetti, "Semi-crystalline fluorinated polymers," *Polym. Int.*, vol. 50, no. 1, pp. 10–26, Jan. 2001.
- [44] A. Salimi and A. A. Yousefi, "Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 6, pp. 699–704, Sep. 2003.
- [45] H. M. G. Correia and M. M. D. Ramos, "Quantum modelling of poly(vinylidene fluoride)," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 1–3, pp. 224–229, avril 2005.

- [46] P. Martins, A. C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 683–706, avril 2014.
- [47] K. Omote, H. Ohigashi, and K. Koga, "Temperature dependence of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of "single crystalline" films of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 6, pp. 2760–2769, Mar. 1997.
- [48] I. Katsouras *et al.*, "The negative piezoelectric effect of the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride)," *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 1, pp. 78–84, Jan. 2016.
- [49] Z. Pi, J. Zhang, C. Wen, Z. Zhang, and D. Wu, "Flexible piezoelectric nanogenerator made of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) thin film," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 33–41, juillet 2014.
- [50] J. C. Joshi and A. L. Dawar, "Pyroelectric materials, their properties and applications," *Phys. Status Solidi A*, vol. 70, no. 2, pp. 353–369, avril 1982.
- [51] A. Hadni, "Applications of the pyroelectric effect," *J. Phys. [E]*, vol. 14, no. 11, p. 1233, 1981.
- [52] D. Brewster, *Observations on the pyro-electricity of minerals*. Edinburgh; London: William Blackwood ; T. Cadell, 1824.
- [53] M. Born, "On the Quantum Theory of Pyroelectricity," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 17, no. 2–3, pp. 245–251, avril 1945.
- [54] J. Cooper, "A Fast Response Total-Radiation Detector," *Nature*, vol. 194, no. 4825, pp. 269–271, avril 1962.
- [55] K. 'ichi Nakamura and Y. Wada, "Piezoelectricity, pyroelectricity, and the electrostriction constant of poly(vinylidene fluoride)," *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.*, vol. 9, no. 1, pp. 161–173, Jan. 1971.
- [56] J. G. B. Jr, J. H. McFee, and G. R. Crane, "PYROELECTRICITY AND OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, no. 5, pp. 203–205, Mar. 1971.
- [57] L. E. Cross, "Relaxor Ferroelectrics," in *Piezoelectricity*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 131–155.
- [58] D. A. Buck, "Ferroelectrics for Digital Information Storage and Switching," MIT Digital Computer Laboratory, Technical Report, Jun. 1952.
- [59] M. H. Park *et al.*, "Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO₂-Based Films," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 1811–1831, Mar. 2015.
- [60] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 7, pp. 975–976, Jul. 1969.
- [61] M. Wegener, "Polarization-electric field hysteresis of ferroelectric PVDF films: Comparison of different measurement regimes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 10, p. 106103, Oct. 2008.

- [62] S. Chen, X. Li, K. Yao, F. E. H. Tay, A. Kumar, and K. Zeng, "Self-polarized ferroelectric PVDF homopolymer ultra-thin films derived from Langmuir–Blodgett deposition," *Polymer*, vol. 53, no. 6, pp. 1404–1408, Mar. 2012.
- [63] S. N. Fedosov, A. E. Sergeeva, T. A. Revenyuk, and A. F. Butenko, "Application of Corona Discharge for Poling Ferroelectric and Nonlinear Optical Polymers," *ArXiv07050177 Cond-Mat*, May 2007.
- [64] M. H. Mahmood and H. L. Saadon, "Study of the electro-optic effect in new organic nonlinear optical polymeric materials," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 23, p. 235302, 2012.
- [65] S. Bauer, "Poled polymers for sensors and photonic applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 10, pp. 5531–5558, Nov. 1996.
- [66] P. T. Dao, D. J. Williams, W. P. McKenna, and K. Goppert-Berarducci, "Constant current corona charging as a technique for poling organic nonlinear optical thin films and the effect of ambient gas," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, no. 5, pp. 2043–2050, Mar. 1993.
- [67] A. Nahata, J. Shan, J. T. Yardley, and C. Wu, "Electro-optic determination of the nonlinear-optical properties of a covalently functionalized Disperse Red 1 copolymer," *JOSA B*, vol. 10, no. 9, pp. 1553–1564, Sep. 1993.
- [68] J. M. Wooten, D. M. Bevly, and J. Y. Hung, "Piezoelectric Polymer-Based Collision Detection Sensor for Robotic Applications," *Electronics*, vol. 4, no. 1, pp. 204–220, Mar. 2015.
- [69] R. S. Dahiya, M. Valle, G. Metta, L. Lorenzelli, and S. Pedrotti, "Deposition, processing and characterization of P(VDF-TrFE) thin films for sensing applications," in *2008 IEEE Sensors*, 2008, pp. 490–493.
- [70] B. Gross, R. Gerhard-Multhaupt, A. Berraisoul, and G. M. Sessler, "Electron-beam poling of piezoelectric polymer electrets," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 4, pp. 1429–1432, Aug. 1987.
- [71] D. Schilling, K. Dransfeld, E. Bihler, K. Holdik, and W. Eisenmenger, "Polarization profiles of polyvinylidene fluoride films polarized by a focused electron beam," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 1, pp. 269–275, Jan. 1989.
- [72] C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y.-K. Fuh, and L. Lin, "Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 726–731, Feb. 2010.
- [73] J. Chang and L. Lin, "Large array electrospun PVDF nanogenerators on a flexible substrate," in *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, 2011, pp. 747–750.
- [74] V. Bhavanasi, V. Kumar, K. Parida, J. Wang, and P. S. Lee, "Enhanced Piezoelectric Energy Harvesting Performance of Flexible PVDF-TrFE Bilayer Films with Graphene Oxide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 1, pp. 521–529, Jan. 2016.
- [75] H. Arezki *et al.*, "Electronic properties of embedded graphene: doped amorphous silicon/CVD graphene heterostructures," *J. Phys. Condens. Matter*, 2016.

- [76] A. Cuadras, M. Gasulla, and V. Ferrari, "Thermal energy harvesting through pyroelectricity," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 158, no. 1, pp. 132–139, Mar. 2010.
- [77] Z. L. Wang, J. Chen, and L. Lin, "Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2250–2282, Jul. 2015.
- [78] A. S. M. I. Uddin and G.-S. Chung, "A self-powered active hydrogen gas sensor with fast response at room temperature based on triboelectric effect," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 231, pp. 601–608, août 2016.
- [79] P. Bai *et al.*, "Dipole-moment-induced effect on contact electrification for triboelectric nanogenerators," *Nano Res.*, vol. 7, no. 7, pp. 990–997, Jun. 2014.
- [80] Y. Yang, H. Zhang, G. Zhu, S. Lee, Z.-H. Lin, and Z. L. Wang, "Flexible Hybrid Energy Cell for Simultaneously Harvesting Thermal, Mechanical, and Solar Energies," *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 785–790, Jan. 2013.

Chapitre II Elaboration et caractérisation des micro et nanostructures de ZnO et de PVDF-TrFE

II.1 Elaboration des nanofils de ZnO	57
II.1.1 Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO	57
II.1.1.1 L'approche « top-down »	58
II.1.1.2 L'approche « bottom-up »	59
II.1.2 Croissance hydrothermale des nanofils de ZnO	64
II.1.2.1 Phase 1 : Nucléation	64
II.1.2.2 Phase 2 : Croissance des nanofils de ZnO	65
II.1.2.3 Influence du temps de croissance sur la morphologie des nanofils	68
II.1.3 Caractérisation structurale des nanofils de ZnO	70
II.1.3.1 Microstructure des nanofils de ZnO	70
II.1.3.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	71
II.2 Elaboration et caractérisation des microfibrilles de PVDF-TrFE par méthode d'électrospinning	72
II.2.1 La méthode d'électrospinning	72
II.2.1.1 Principe de fonctionnement de l'électrospinning	72
II.2.1.2 Paramètres influençant l'électrospinning	73
II.2.2 Elaboration des microfibrilles non alignées de PVDF-TrFE	77
II.2.3 Elaboration des microfibrilles de PVDF-TrFE alignées	79
II.2.4 Caractérisation structurale des microfibrilles de PVDF-TrFE	83
II.2.4.1 Characterization par diffraction des rayons X	83
II.2.4.2 Characterization par spectroscopie FTIR	84
II.3 Conclusion	86
II.4 Références bibliographiques	87

La croissance contrôlée des nanostructures semi-conductrices telles que les nanofils, les nanoparticules et les nano-tiges, est le point clé pour l'avancement et le développement de la prochaine génération de technologies de pointe. Différentes stratégies de synthèse notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique par phase vapeur (PVD), le dépôt par ablation laser pulsé (PLD), la synthèse par la voie de chimie douce (hydrothermale et électrochimie), ont été développées et largement exploitées pour l'élaboration des nanostructures. Les nanostructures de ZnO peuvent être synthétisées par toutes les méthodes citées ci-dessus. Mais la méthode la plus utilisée pour la croissance des nanostructures de ZnO est le procédé hydrothermal. Il s'agit d'une méthode de chimie douce facile à mettre en œuvre et peu coûteuse dont le procédé se déroule à basse température. Cette méthode a été choisie dans nos travaux de thèse pour la croissance des nanofils de ZnO et elle sera détaillée dans ce chapitre.

Ce chapitre se décline en deux parties principales. Dans la première partie, nous présenterons les différentes méthodes de synthèse de nanostructures de ZnO. Ensuite, une intention particulière sera attribuée à la méthode de synthèse hydrothermale. Il s'agit de la méthode que nous avons utilisée pour l'élaboration de nos nanofils de ZnO employés dans les dispositifs de la récupération d'énergie. Nous clôturons la première partie de ce chapitre par les résultats expérimentaux de la croissance des nanofils ainsi que leurs caractérisations structurales.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux microfibrilles de PVDF-TrFE. Tout d'abord, nous présenterons la méthode utilisée dans la fabrication des microfibrilles de PVDF-TrFE. Ensuite, nous détaillerons le procédé expérimental de la fabrication des microfibrilles de PVDF-TrFE et leurs caractérisations morphologiques et structurales.

II.1 Elaboration des nanofils de ZnO

II.1.1 Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO

Depuis la découverte des nano-rubans en 2001, les différentes nanostructures du ZnO obtenues par différents procédés d'élaboration ont été largement étudiées. Le contrôle avec précision des différents paramètres de croissance entre autres la pression, la température et le temps de synthèse, a permis d'observer une large variété de nanostructures inhabituelles (Figure II-1), telles que : les nano-rubans [1], les nano-anneaux [1], les nano-ressorts [1], les nano-hélices [2], les nanofils [3], ou encore les nanotubes [4].

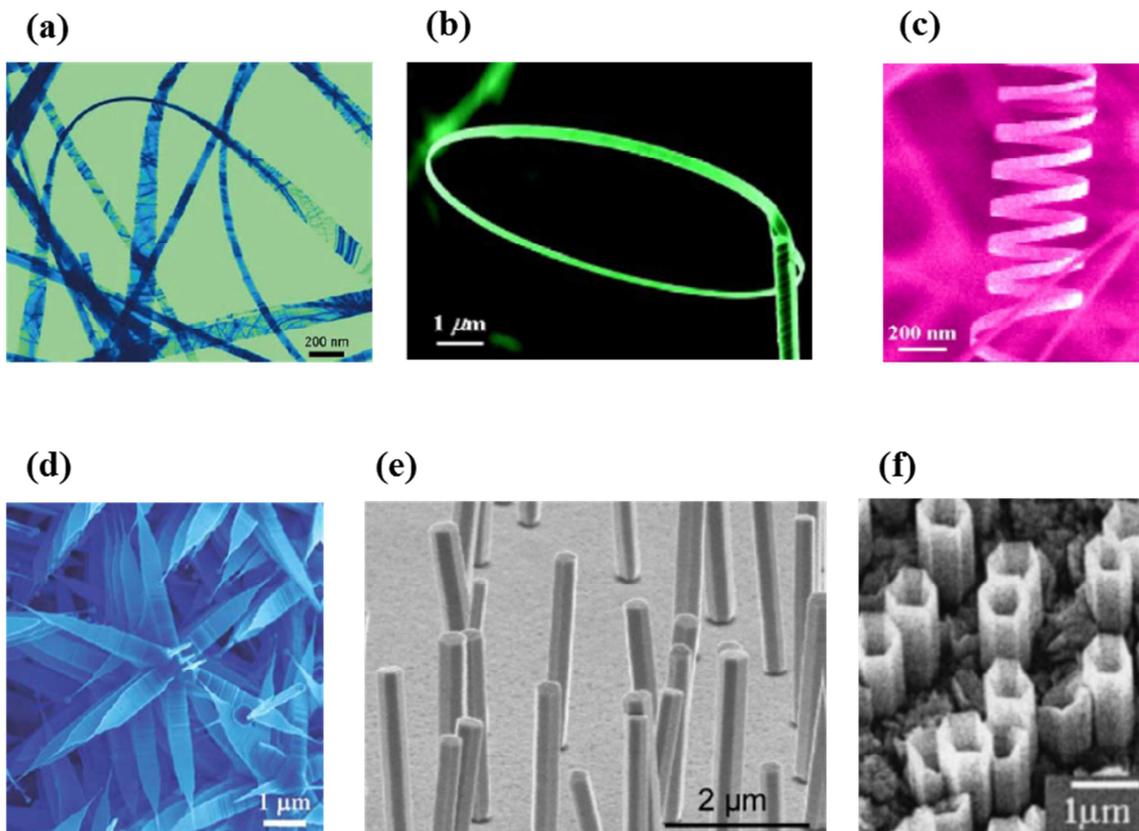


Figure II-1. Nanostructures de ZnO [1-4], obtenues par différentes méthodes de croissance : (a) nano-rubans, (b) nano-anneaux, (c) nano-ressorts, (d) nano-hélices, (e) nanofils, (f) nanotubes [1-4].

Les techniques d'élaboration des nanostructures de ZnO se classifient en deux approches : l'approche dite « *top-down* » et l'approche dite « *bottom-up* » (Figure II-2). La première approche consiste à enlever de la matière à partir d'un objet de grande taille pour obtenir un objet ayant de plus petites dimensions et la forme désirée. La deuxième approche consiste à réaliser des objets à l'échelle nanométrique à partir d'un précurseur moléculaire ou atomique par voie chimique et l'auto-assemblage d'atomes ou de molécules. Cette dernière approche imite la voie naturelle de la cristallisation des minéraux.

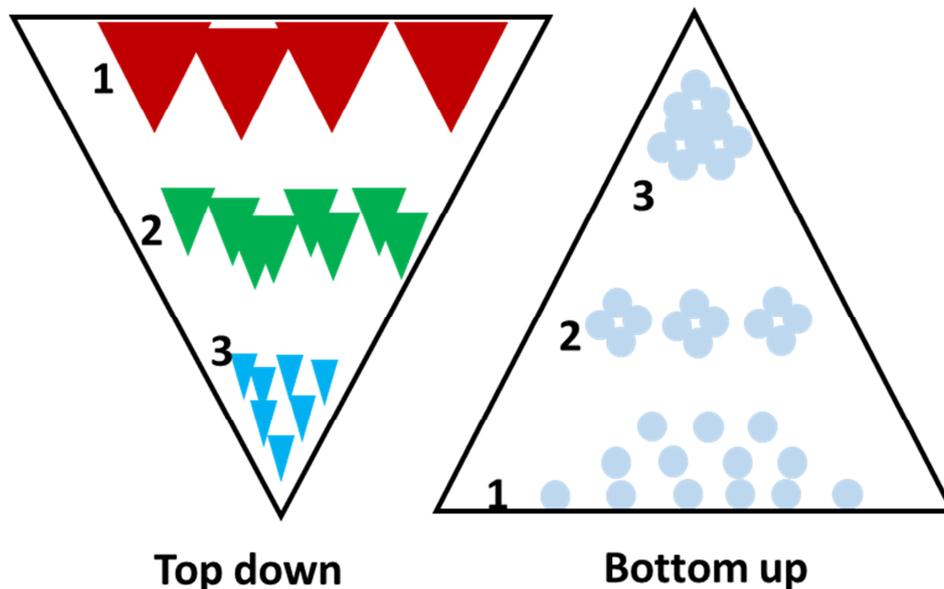


Figure II-2. (a) Approches Top down, et (b) bottom up.

II.1.1.1 L'approche « top-down »

L'approche *top-down* peut être utilisée pour fabriquer des nanofils de ZnO, en utilisant des techniques de gravure avec ou sans masque afin de créer des structures aux dimensions nanométriques. Parmi les méthodes les plus utilisées, la technique de lithographie [5] est couramment employée pour obtenir des nanostructures de ZnO à partir d'une couche mince de ZnO. Pour ce faire, une résine est d'abord déposée sur le film de ZnO, puis insolée à l'aide d'un faisceau d'électrons. La résine est ensuite enlevée en la trempant dans une solution

appelée le 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, nous obtiendrons des nanofils de ZnO.

II.1.1.2 L'approche « bottom-up »

Il existe plusieurs méthodes *bottom up* [6], parmi ces méthodes nous pouvons citer : l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE, molecular beam epitaxy) [7], le dépôt en phase vapeur [8], l'électrodéposition [9], la méthode hydrothermale [10], etc.

a. L'épitaxie par faisceau moléculaire « MBE »

La MBE est une technique de dépôt de monocristaux, en envoyant un ou plusieurs faisceaux moléculaires sur un substrat préalablement choisi afin de pouvoir réaliser une croissance épitaxiale. C'est une technique de dépôt sous ultravide (UHV) qui permet de contrôler l'épaisseur déposée de façon très précise. La croissance est dite « épitaxiale » car elle est pratiquée sur un substrat monocristallin présentant une surface orientée selon une direction cristallographique choisie et un minimum de désaccord de maille avec le dépôt, ce qui privilégie la croissance d'une direction cristallographique particulière du dépôt. Cette technique est largement utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteur, notamment les transistors pour les téléphones cellulaires.

b. Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase vapeur comprend deux techniques : PVD (Physical Vapor Deposition) [8,9] et CVD (Chemical Vapor Deposition) [10,11].

La méthode PVD est une méthode de dépôt sous vide, elle consiste à évaporer un précurseur dans une zone du réacteur ensuite le transporter vers une zone de température

inférieure, à l'aide d'un gaz porteur pour se condenser et former des nanostructures sur le substrat. Parmi les méthodes PVD les plus utilisées, nous citons l'exemple de la pulvérisation cathodique. Son principe est de créer un plasma d'un gaz neutre (par ex. azote, argon) sous vide, entre une anode (substrat) connectée à la terre et une cathode (cible) reliée à un potentiel négatif. Les ions positifs du plasma bombardent la cathode et lui arrachent des atomes qui vont être déposés sur l'anode (substrat) sous forme d'une couche mince. Cette méthode permet d'obtenir des couches bien adhérentes sur le substrat.

La méthode CVD consiste en une réaction chimique entre une phase gazeuse contenant le précurseur et un substrat solide. Le dépôt chimique en phase vapeur nécessite l'application des températures élevées afin de fournir une énergie d'activation suffisante au déclenchement de la réaction chimique. Plusieurs méthodes d'élaboration dérivent de ce procédé, parmi les plus couramment rencontrées dans la littérature, nous pouvons citer la méthode VLS (Vapor-Liquid-Solid) [15], qui est une technique largement utilisée pour la croissance de nanostructures unidimensionnelles. La croissance d'un cristal par adsorption directe d'une phase gazeuse sur une surface solide est généralement très lente. Grâce à l'introduction d'un catalyseur métallique (Au, Cu...) sous forme de gouttelettes à partir desquelles la croissance du cristal peut se produire de façon accélérée. Par conséquent, le mécanisme VLS peut être décrit en trois étapes : premièrement, la préparation des gouttelettes liquides de catalyseur sur un substrat en le chauffant jusqu'à la température de fusion du catalyseur ; ensuite, l'introduction des molécules constituant les nanostructures de ZnO sous forme de vapeur, qui seront adsorbées sur la surface du liquide dans laquelle les molécules se diffusent dans la gouttelette en créant un alliage ; enfin, lorsque le seuil de saturation est atteint dans la gouttelette, cela conduit à une croissance cristalline axiale à l'interface liquide/solide (Figure II-3). Les caractéristiques physiques des nanofils synthétisés par cette technique dépendent, d'une manière contrôlable, de la taille et des propriétés physiques de l'alliage liquide. Les avantages du procédé VLS sont sa plus petite énergie de réaction par rapport à la croissance en phase vapeur-solide normal, et sa croissance contrôlée par le fait que les nanofils ne poussent que dans les zones activées par les gouttelettes de catalyseurs métalliques.

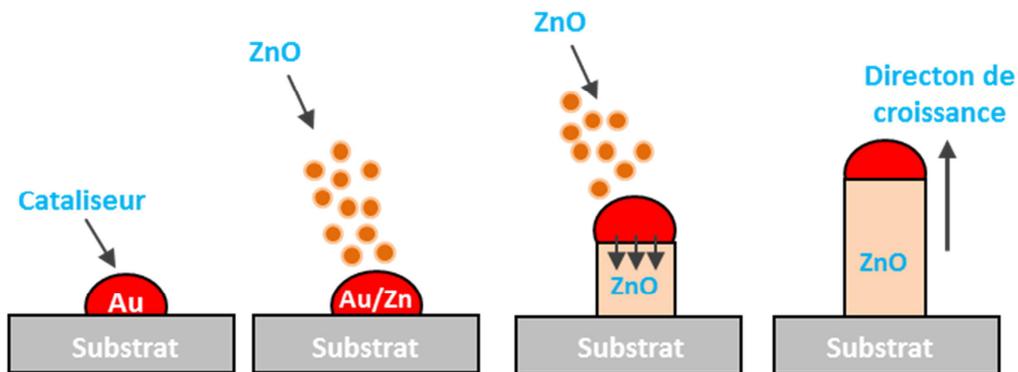


Figure II-3. Croissance de nanofils de ZnO par approche VLS.

Depuis les années 70, une autre méthode à phase vapeur a été développée, il s'agit de la méthode MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Phase Deposition). Cette méthode est basée sur la réaction de flux gazeux organométallique à la surface d'un substrat chauffé à haute température. Elle est réalisée sous vide et offre l'avantage d'apporter un meilleur contrôle de dépôt et une meilleure qualité cristalline du matériau obtenu, car le milieu de dépôt est plus propre et mieux contrôlé (sous vide et non à l'atmosphère ambiante).

c. Les méthodes de chimie douce

Il existe d'autres méthodes moins onéreuses et plus faciles à mettre en œuvre fonctionnant à basse température (généralement $< 100^{\circ}\text{C}$) dénommées synthèse par voie chimie douce, où la croissance des nanostructures de ZnO s'effectue en solution aqueuse telles que : l'électrodéposition [9,16,17], la voie hydrothermale [16–18], la méthode sol-gel [19,20].

* La méthode d'électrodéposition

La méthode d'électrodéposition ou dépôt électrolytique consiste à plonger trois électrodes dans une solution d'électrolytique contenant des ions de Zn^{2+} et saturé en dioxygène (Figure II-4). La première électrode est l'électrode de travail qui est généralement

un substrat conducteur sur lequel se produira la croissance des nanostructures de ZnO. La deuxième électrode est appelée contre électrode (généralement en platine), elle sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. La dernière électrode s'appelle l'électrode de référence, c'est une électrode commerciale, lorsque nous immergeons un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiel apparaît. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. Une réaction va se dérouler sur la surface de l'électrode de travail, elle s'écrit comme suit :

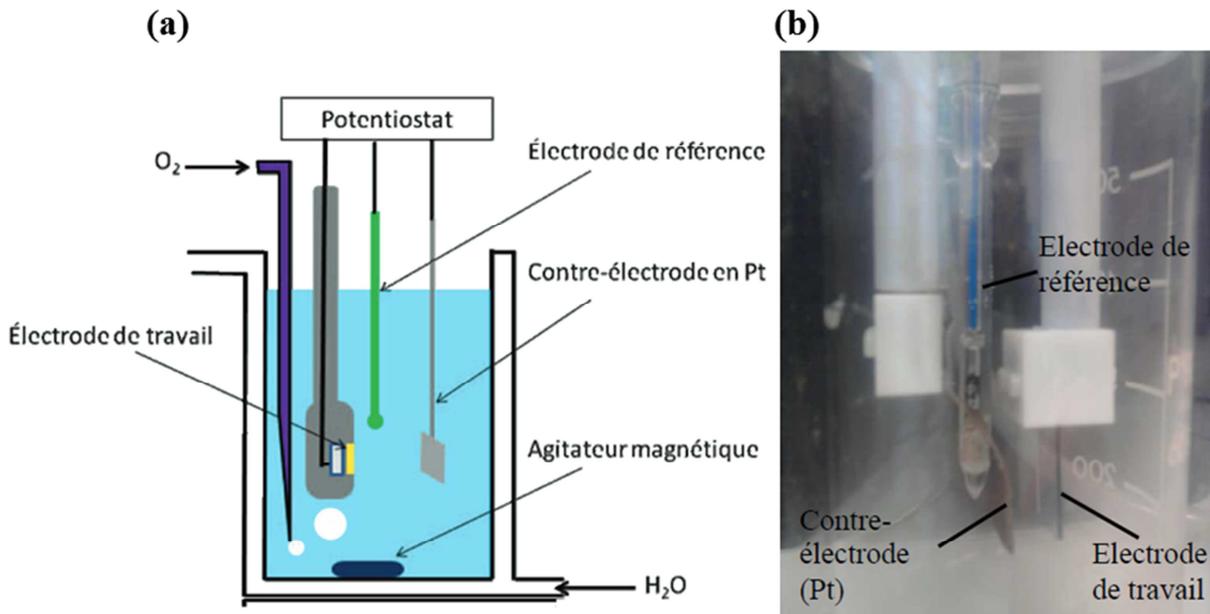


Figure II-4. Synthèse des nanofils de ZnO par électrodéposition : (a) Schéma du montage électrochimique à trois électrodes. (b) Photographie optique du montage électrochimique (Source : les travaux précédents de l'équipe de recherche [22,23]).

* La voie hydrothermale

Traditionnellement, la voie hydrothermale est une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression (d'où

l'utilisation de l'autoclave dans l'industrie). C'est une méthode de chimie douce à basse température et qui se déroule en solution aqueuse. Ces dernières années, cette méthode est largement utilisée par les laboratoires de recherche pour synthétiser les différentes nanostructures de ZnO avec ou sans autoclave, grâce à son faible coût d'investissement et sa simplicité à mettre en œuvre. Afin d'obtenir des réseaux de nanofils de ZnO ayant la morphologie et la microstructure bien contrôlées, la méthode hydrothermale comporte généralement deux étapes : la première étape appelée *nucléation*, consiste à déposer une couche tampon (appelée aussi couche de nucléation ou couche de germination) contenant des nanocristallites de ZnO. La seconde étape concerne la croissance des nanofils.

Le dépôt de la couche tampon peut être réalisé par différentes techniques telles que le dépôt par laser pulsé (PLD), le dépôt par pulvérisation cathodique, le dépôt de couches minces atomiques (ALD, Atomic Layer Deposition). Le dépôt de la couche tampon peut aussi être réalisé par des méthodes moins onéreuses telles que les méthodes du dépôt par spin-coating ou dip-coating, où la solution est préparée à partir d'un sel de zinc (ZnAc_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ...) dissout dans un solvant organique (EtOH, MeOH, ...). La méthode de dip-coating [23], consiste à plonger le substrat une ou plusieurs fois dans une solution de précurseur en le retirant à une vitesse bien définie afin d'avoir un film fin et homogène sur la (les) surface(s) du substrat. La méthode de spin-coating, quant à elle, consiste à utiliser la force centrifuge d'un spin-coateur pour étaler la solution sur le substrat pour former une couche mince homogène. Ces deux méthodes sont les plus simples dans leur procédé et de loin les plus économiques par rapport aux autres procédés.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons utilisé la méthode hydrothermale pour la synthèse des nanofils de ZnO. Nous détaillons dans les paragraphes suivants les différentes étapes pour synthétiser nos nanofils de ZnO.

II.1.2 Croissance hydrothermale des nanofils de ZnO

II.1.2.1 Phase 1 : Nucléation

C'est une phase très importante dans le processus d'élaboration des nanofils de ZnO, qui doit être effectuée avec beaucoup d'attention car l'homogénéité du réseau de nanofils en dépend crucialement. Cette phase se déroule en trois étapes :

a. Nettoyage de substrat

Le substrat en silicium métallisé (Si/Pt, Si/Au,...) d'une taille d'environ 1 cm x 1 cm, est placé en bain ultrasonique contenant une solution de tensioactif pendant 10 minutes. Ensuite, il a été rincé à l'eau distillée (qualité milli-Q, $R > 18 \text{ M}\Omega$), suivi d'un séchage par flux d'air chaud, puis un passage au four à 200°C pendant 10 minutes afin d'éliminer les éventuels résidus de solvant du nettoyage. Enfin, le substrat est mis sous un Plasma Cleaner pendant 10 minutes pour une surface parfaitement propre.

b. Préparation de la couche tampon

La couche tampon a été préparée avec de l'acétate de zinc déshydraté ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Norma Pur Analytical Reagent 99%) en solution dans l'éthanol absolu (EtOH_{abs} , VWR AnalaR Norma Pur 99,9%) à 0,01M. Le dépôt de couche tampon a été réalisé avec la méthode dip-coating. Pour ce faire, nous avons plongé le substrat verticalement dans un bain contenant la solution de couche tampon pendant 10 minutes, puis retirée avec une vitesse contrôlée. Cette étape est répétée trois fois afin d'assurer une recouvrance homogène de la couche tampon sur le substrat (Figure II-5). Nous précisons qu'un recuit à 350°C pendant 1-2 minutes a été réalisé entre chaque dépôt par dip-coating afin d'assurer une bonne adhérence entre chaque dépôt.

c. Recuit de la couche tampon

Le substrat recouvert de la couche tampon est placé ensuite dans un four à 350°C pendant 20 min sous atmosphère ambiante. L'éthanol s'évapore et l'acétate de zinc se décompose et crée des sites de nucléation en formant des nanocristallites de ZnO.

L'équation ci-dessous explique le procédé de décomposition de l'acétate de zinc pour former des germes de ZnO.

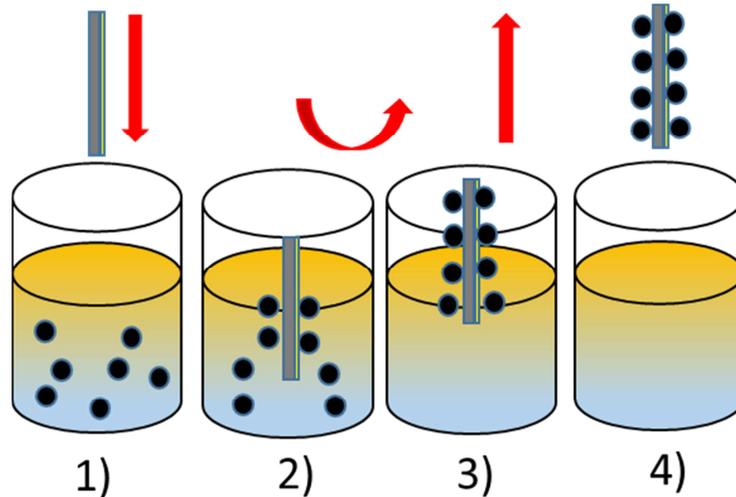
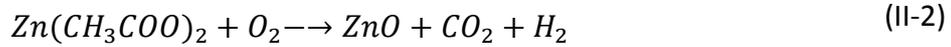
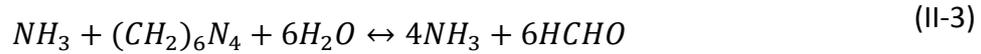


Figure II-5. Illustration de dépôt de la couche tampon par méthode dip-coating.

II.1.2.2 Phase 2 : Croissance des nanofils de ZnO

Pour un procédé de croissance hydrothermale classique, le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Acros Organics 98%) et l'hexaméthylène tétramine (HMTA) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, Sigma-Aldrich ACS Reagent 99%) sont couramment utilisés. Dans le cadre de cette thèse, la solution de croissance a été préparée à partir de deux solutions séparées : une de 50 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, et une autre de 25 mM de HMTA. Ensuite, les deux solutions ont été mélangées à température ambiante pour obtenir la solution de croissance qui a une concentration finale de 25 mM pour $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, et 12,5 mM pour HMTA.

Le substrat avec la couche tampon a ensuite été immergé face vers le bas dans une bonbonne en téflon contenant la solution de croissance préchauffée à 90°C dans une étuve conventionnelle. Les différentes réactions chimiques qui ont lieu durant le procédé de la croissance des nanofils de ZnO peuvent être décrites par les équations suivantes [23,24] :



Toutes ces réactions sont en équilibre et peuvent être contrôlées en faisant varier les principaux paramètres tels que la concentration du précurseur, la température et le temps de la croissance [26]. Le nitrate de zinc fournit des ions Zn^{2+} , requis pour la formation des nanofils de ZnO. Les molécules d'eau dans la solution fournissent des ions O^{2-} . Même si la fonction exacte de l'HMTA pendant la croissance de nanofils de ZnO n'est pas encore entièrement élucidée, il est généralement considéré comme une base faible, qui serait hydrolysé lentement dans l'eau pour produire progressivement des OH^- . Cette étape est importante dans le procédé de synthèse des nanofils de ZnO, car si le HMTA s'hydrolyse trop rapidement et produit une quantité trop importante d' OH^- dans une courte durée, les ions Zn^{2+} dans la solution seront précipités trop rapidement en raison du pH élevé de la solution. La réaction de précipitation de Zn^{2+} en hydroxyde consommerait rapidement une majeure partie des ions Zn^{2+} qui ne seront plus disponibles pour la croissance des nanofils. C'est pourquoi, dans le cadre de notre thèse, nous avons choisi le ratio 2 : 1 entre le nitrate de zinc et l'HMTA au lieu d'équimolaire que nous pouvons constater souvent dans la littérature.

Après la croissance des nanofils de ZnO, le substrat est récupéré à partir de la bonbonne et rincé plusieurs fois dans l'eau déminéralisée pour éliminer les résidus des réactions intermédiaires et séché dans une étuve à 80°C pendant 15 minutes. La Figure II-6 illustre les différentes étapes de la croissance des nanofils de ZnO par voie hydrothermale. La Figure II-7 montre l'image photographique d'un échantillon synthétisé à 90°C pour un temps de croissance de 2h sur un substrat en Si doré (Si/Au) par méthode hydrothermale, et l'image MEB observée sur cet échantillon qui montre une morphologie typique de nos échantillons : un réseau de nanofils de ZnO assez homogène, le diamètre varie entre 35 à 40 nm et la longueur des nanofils est d'environ 0,5 μm .

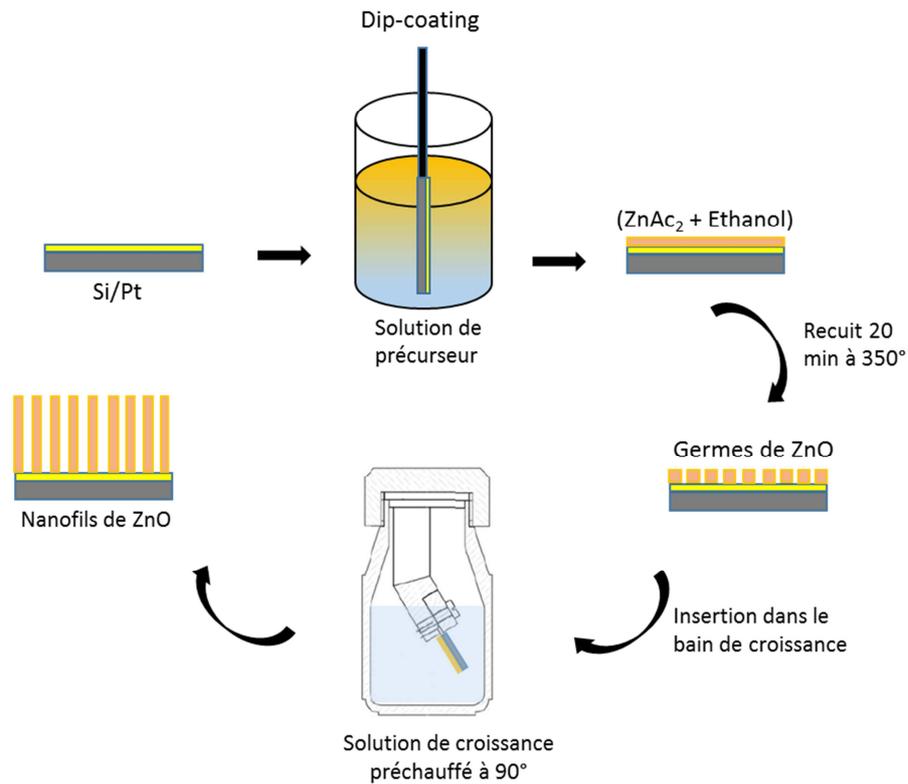


Figure II-6. Schéma illustratif du procédé de croissance des nanofils de ZnO par voie hydrothermale à deux phases.

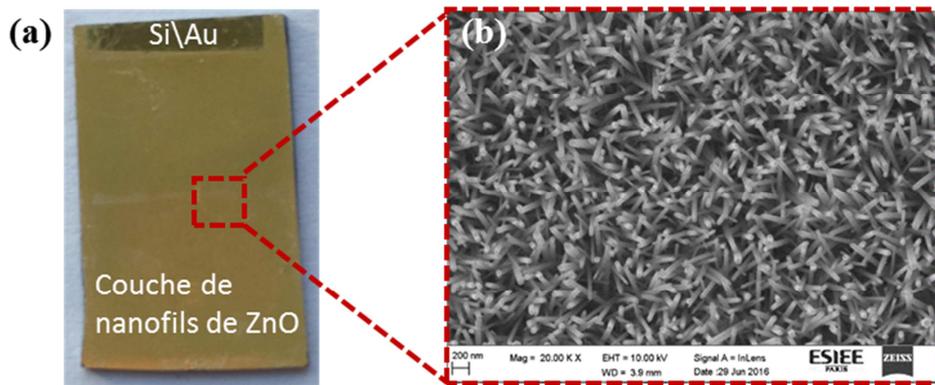


Figure II-7. (a) Photographie d'un échantillon de nanofils de ZnO sur un substrat Si/Au obtenu avec une croissance de 2h à $T = 90^{\circ}\text{C}$. (b) Image MEB du même échantillon montre la morphologie des nanofils de ZnO.

II.1.2.3 Influence du temps de croissance sur la morphologie des nanofils

Afin d'étudier l'impact de la durée de croissance sur la propriété morphologique des nanofils de ZnO, nous avons synthétisé une série d'échantillons, avec différents temps de croissance, dans une solution aqueuse identique préalablement chauffée à 90° et contenant 25 mM de nitrate de zinc et 12,5 mM de HMTA. La Figure II-8 illustre les images MEB (vue de dessus et vue en coupe transversale) de cinq échantillons de nanofils de ZnO obtenus pour un temps de croissance respectivement de 1h, 2h, 4h, 6h et 8h.

Nous constatons d'une part, que la longueur et le diamètre des nanofils de ZnO sont proportionnels à la durée de leur croissance. En effet, plus la durée de croissance est longue, plus la longueur et le diamètre des nanofils de ZnO sont importants, comme l'illustre la Figure II-9(a). Ceci montre que la longueur des nanofils de ZnO pourrait être contrôlée en ajustant simplement la durée de croissance. D'autre part, nous constatons que le rapport d'aspect est aussi proportionnel à la durée de croissance comme le confirme la Figure II-9(b). Cela est dû au fait que la longueur des nanofils augmente plus rapidement (de 0,4 à 3,5 μm) que leur diamètre (de 40 à 80 nm) lorsque le temps de croissance passe de 1h à 8h. Quant à la densité surfacique des nanofils, elle est inversement proportionnelle au temps de croissance (Figure II-9(b)). Ce phénomène est aussi visible sur les images MEB.

Ces phénomènes de variation des paramètres géométriques des nanofils de ZnO en fonction du temps de croissance peuvent être expliqués comme suit : à l'état initial, la densité de nanofils est très grande et le diamètre du nanofil est relativement faible ; en augmentant la durée de croissance, les nanofils de ZnO croissent lentement dans la direction latérale tout en gardant une croissance axiale relativement rapide [22]. D'ailleurs, due à la forte densité du début de la croissance et à la légère croissance latérale au cours du temps, un phénomène de fusion entre les nanofils voisins, en particulier au niveau de leurs pieds, peut se produire. De plus, comme nous pouvons constater sur les images de vue en coupe transversale, certains nanofils possèdent une longueur plus petite que la longueur moyenne. C'est surtout pour les échantillons de 6h et 8h. Ce qui explique la diminution de la densité des nanofils avec le temps de croissance (Figure II-9(b)).

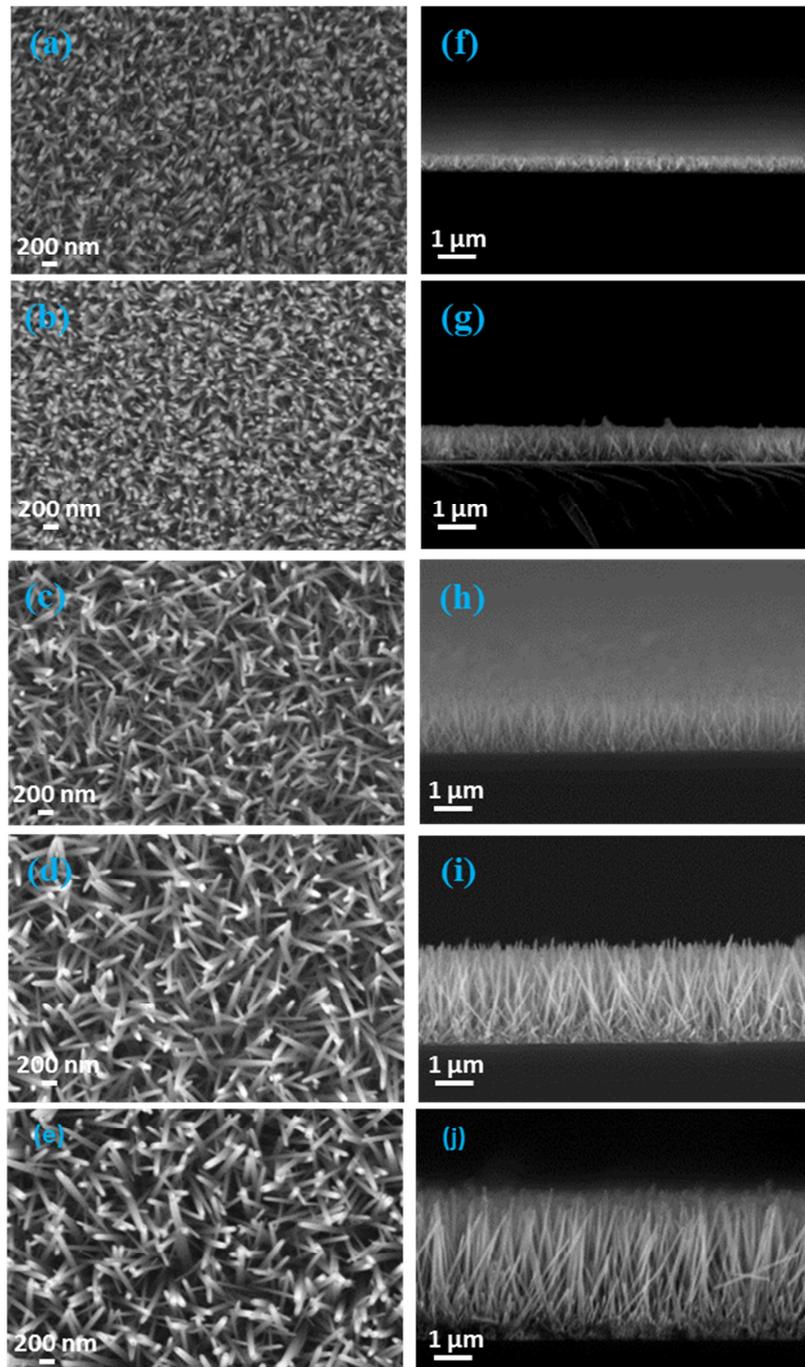


Figure II-8. Images MEB de nanofils de ZnO en fonction de la durée de croissance : (a, f) 1h, (b, g) 2h, (c, h) 4 h, (d, i) 6 h, (e, j) 8 h. Les images (a-e) sont des vues de dessus et les images (f-j) sont des vues en coupe transversale.

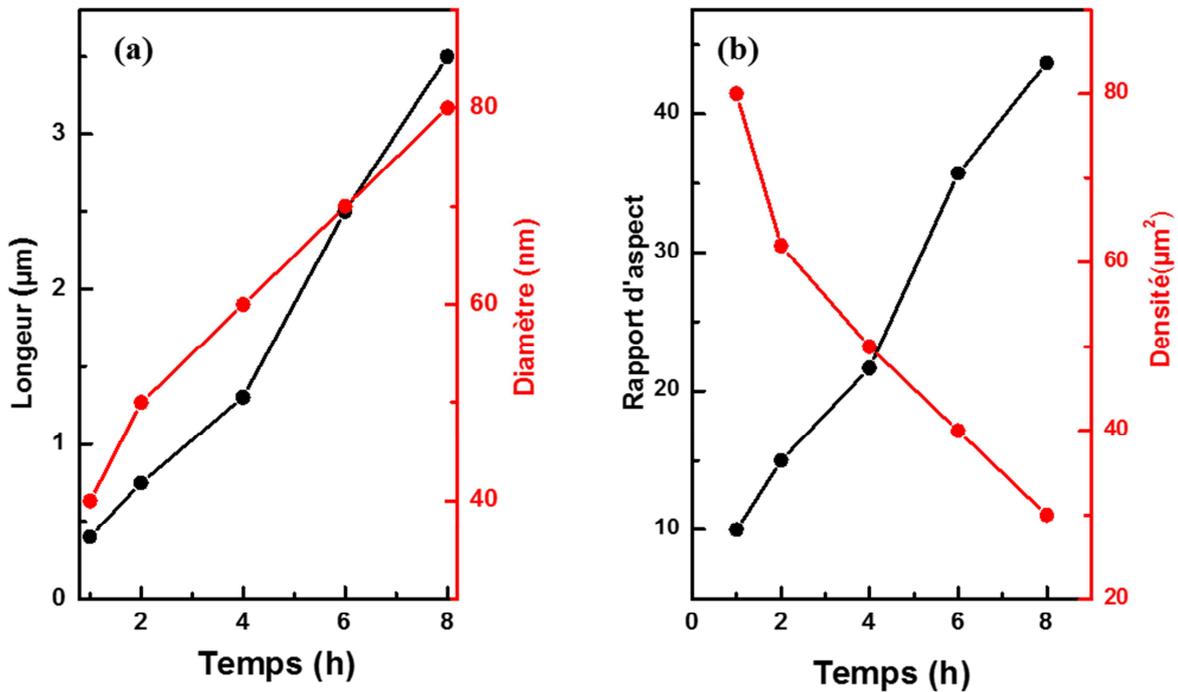


Figure II-9. La longueur et le diamètre (a), le rapport d'aspect et la densité superficielle (b) de nanofils de ZnO en fonction de la durée de croissance.

II.1.3 Caractérisation structurale des nanofils de ZnO

II.1.3.1 Microstructure des nanofils de ZnO

Les propriétés structurales des nanofils de ZnO ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). La Figure II-10(a) présente un diffractogramme de rayons X typique d'un échantillon de nanofils de ZnO sur un substrat en silicium doré. Nous pouvons clairement identifier, à l'aide des raies caractéristiques, que les nanofils synthétisés se cristallisent selon la phase hexagonale compacte B4 (type Würtzite). Nous constatons également que la raie (002) est très intense par rapport aux autres raies attribuées au ZnO, ce qui indique que nos nanofils de ZnO ont une croissance préférentielle selon l'axe c de la structure cristalline hexagonale. Ce résultat révèle que nos nanofils possèdent une meilleure orientation pour une meilleure performance de la piézoélectricité. Une analyse au HRTEM (microscopie électronique de transmission à haute résolution) réalisée dans les précédents travaux (Figure

II-10(b)) [10], montre une excellente monocristallinité de nos nanofils obtenus par la méthode hydrothermale et confirme une croissance préférentielle suivant l'axe *c*.

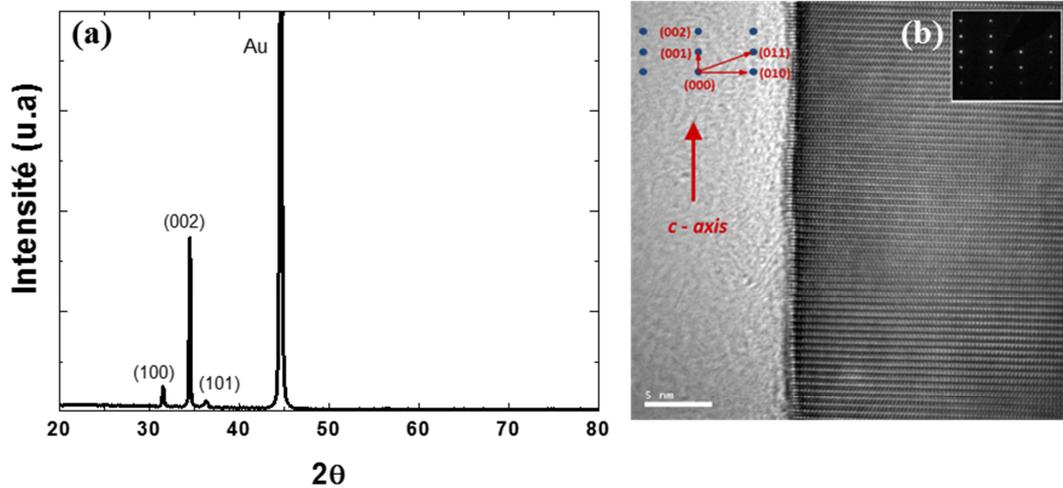


Figure II-10. Diffractogramme de rayons X d'un réseau de nanofils de ZnO sur un substrat de silicium doré, (b) analyse par HRTEM d'un échantillon de nanofils de ZnO.

II.1.3.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

La Figure II-11(a) montre un spectre typique d'absorption UV-Visible pour les nanofils de ZnO obtenus via la méthode hydrothermale dont le temps de croissance est de 4h, sur lequel nous voyons bien la transition du gap de ZnO située à environ 372 nm. Ce qui correspond à une énergie de gap de 3,34 eV (Figure II-11(b)).

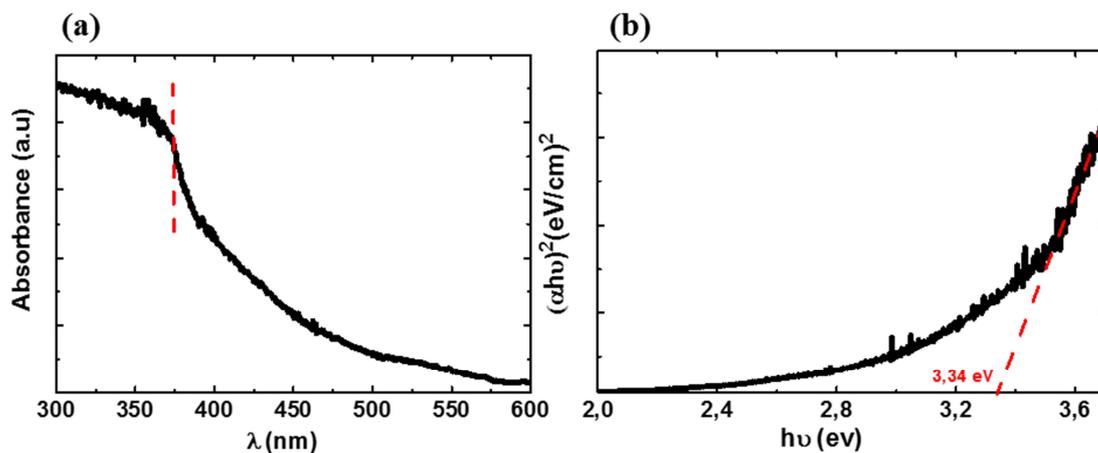


Figure II-11. Spectre UV-Visible des nanofils de ZnO.

II.2 Elaboration et caractérisation des microfibres de PVDF-TrFE par méthode d'électrospinning

II.2.1 La méthode d'électrospinning

La méthode d'électrospinning est un procédé d'électrofilage simple et polyvalent pour générer des fibres à partir d'une variété de matériaux tels que : les polymères, les composites, et les céramiques [27,28]. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie. Son principe est basé sur l'utilisation de la force électrostatique pour élaborer des fibres de diamètres très fins (variant de l'ordre du nanomètre jusqu'à quelques micromètres) à partir d'une solution à base de polymères ou de polymères à l'état fondu. Techniquement parlant, il s'agit d'une méthode de filage assez simple à mettre en œuvre. En effet, le dispositif est composé d'une alimentation de haute tension de polarité négative ou positive, d'une seringue équipée d'une aiguille métallique, d'un pousse-seringue et d'un collecteur (Figure II-12). Le collecteur peut être de différentes formes : plate, circulaire ou tubulaire selon l'application visée, il peut être statique ou rotatif.

II.2.1.1 Principe de fonctionnement de l'électrospinning

Pendant le procédé d'électrospinning, une solution à base de polymère est injectée avec un débit constant à partir de la buse de l'aiguille. Cette dernière est alimentée de façon positive, tandis que le collecteur est relié à la terre (Figure II-12) [29]. Quand une tension suffisamment élevée est appliquée entre l'aiguille et le collecteur, le corps de liquide se charge. La goutte de polymère qui perle à la pointe de l'aiguille due au mouvement de pousse-seringue est déformée par le champ électrostatique et forme un cône appelé *cône de Taylor*. Le fluide est soumis principalement à deux forces : la force exercée par le champ électrostatique et la force de résistance à la déformation liée à la tension de surface du fluide sachant que la solution à base de polymère visqueuse ayant une tension de surface

assez élevée. Lorsque le champ électrique est suffisamment important pour surmonter la tension superficielle du fluide, ce dernier s'étire vers le collecteur pour former des fibres micro et nanométriques.

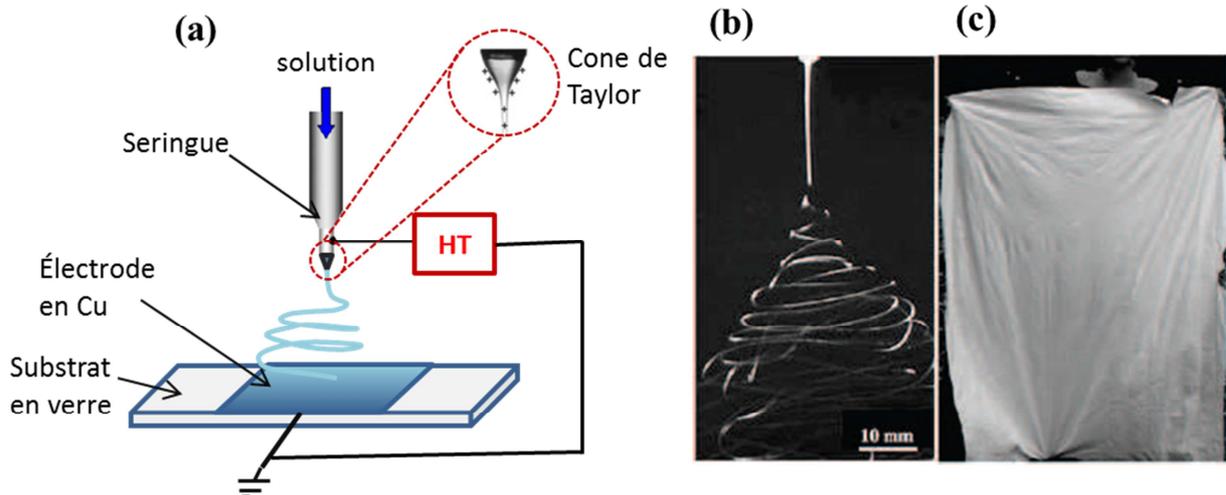


Figure II-12. (a) Schéma du procédé d'électrospinning. (b) Image prise par caméra rapide du jet de microfibrilles depuis le cône de Taylor. (c) Image optique d'un tapis de microfibrilles [29].

II.2.1.2 Paramètres influençant l'électrospinning

a. Humidité

L'humidité est un paramètre important à ne pas négliger dans le procédé d'électrospinning. Des travaux de recherche ont montrés que lorsque l'humidité augmente, il y a une apparition de petits pores circulaires à la surface des fibres. Pour des taux d'humidité proche de 100%, cela conduit à la coalescence de ces pores en provoquant la rupture des fibres. Dans le cas contraire, pour une humidité trop faible, le solvant volatil dans la solution de polymère peut s'évaporer trop rapidement à la sortie de l'aiguille et/ou sur le trajet. Si cette évaporation trop rapide se produit à la pointe de l'aiguille, cela peut empêcher le déroulement correct du processus de l'électrospinning [30]. Par conséquent, pour que le procédé d'électrospinning puisse se dérouler convenablement afin d'obtenir des fibres régulières, une humidité entre 20 et 30% est conseillée [31].

b. Température

Pour étudier l'influence de la température sur les nanofibres, des travaux de recherche ont été menés sur des nanofibres de Polyamide-6 (PA-6). L'étude consistait à chauffer la solution destinée au filage ainsi que l'enceinte de filage entre 30°C et 60°C. Cette étude a montré que l'augmentation de la température conduisait à une réduction du diamètre des filaments obtenus par électrospinning [32]. Les Figures II-13(a) et (b) présentent des nanofibres de PA-6 obtenues à 30°C et à 60°C, respectivement. Nous voudrions souligner qu'une température trop élevée peut aussi provoquer un séchage rapide de la solution.

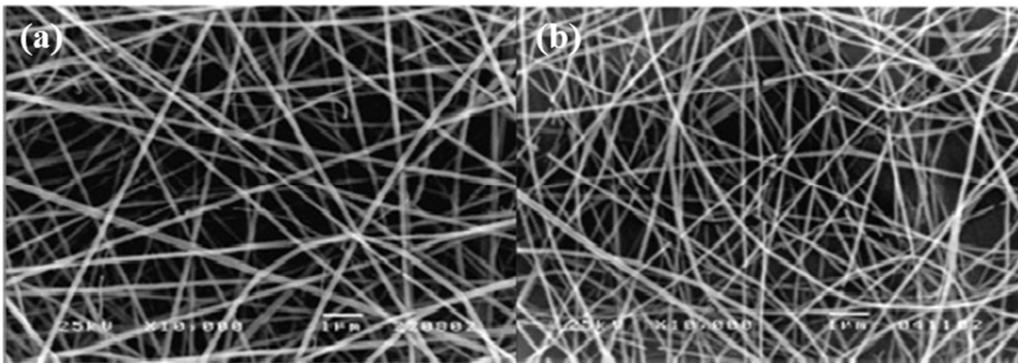


Figure II-13. Des nanofibres de PA-6 électrofilées à 30°C (a), et à 60°C (b) [32].

c. Tension appliquée

Des travaux de recherche ont mis en évidence que lorsque la tension appliquée est importante, on éjecte une plus grande quantité de solution de polymère, ce qui a pour effet de produire des filaments de diamètre important [33]. Dans d'autres cas rapportés dans la littérature, les auteurs démontrent qu'un champ électrique plus important provoque un plus grand étirement du jet par le biais de forces coulombiennes plus intenses, et donc des filaments de plus petits diamètres seront produits. En contrepartie de cette réduction de diamètre, les auteurs soulignent que la probabilité de formation de filaments perlés augmente aussi avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique [34–38].

Yordem *et al* [39], dans leurs travaux de recherche, ont vérifié l'influence de la tension appliquée en faisant varier d'autres paramètres : la concentration de la solution de polymère, la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur. Leurs travaux ont montrés que la tension appliquée est un facteur négligeable lorsque la concentration en polymère est assez importante. Cependant, la tension a été jugée comme un paramètre déterminant lorsque la concentration est convenable et pour une distance aiguille / collecteur fixée raisonnablement. Leurs expériences montrent que ce sont les effets interactifs des différents paramètres mis en jeu qui gouvernent les propriétés morphologiques des fibres électrofilées dans le procédé d'électrospinning.

d. Tension de surface

La tension de surface de la solution à base de polymère joue un rôle important dans le procédé d'électrospinning. C'est en surmontant la tension de surface qui s'oppose à la formation du jet chargé, que l'on déforme la goutte de solution à l'extrémité de l'aiguille pour permettre la réalisation de l'électrofilage. En général, une tension de surface trop élevée rebute le processus d'électrospinning, en provoquant des instabilités au niveau du jet de solution et l'apparition de filaments perlés. Une tension de surface convenable de la solution de polymère permet de filer avec un champ électrique moins important tout en limitant la formation des «perles» de polymère dans les nanofibres [40,41]. Par contre, une trop faible tension de surface ne permet pas la formation de filament, ce sont des gouttes qui seront projetées directement sur le collecteur due à la trop faible résistance de la goutte à la sortie de l'aiguille.

e. Conductivité de la solution

Une solution qui a une grande conductivité possède une capacité de transport de charges plus importante que les solutions à faible conductivité, ce qui augmente la force d'étirage sur le jet lors du filage. Des solutions hautement conductrices provoquent des instabilités du jet en présence d'un champ électrique fort. Des solutions moins conductrices ou isolantes

permettent un électrofilage plus stable avec une homogénéité de fibres. En ce qui concerne le diamètre des fibres, dans leurs travaux d'élaboration des microfibres d'acrylique, Baumgarten *et al.* [42] ont montrés que le rayon de la fibre est inversement proportionnel à la racine cubique de la conductivité de la solution.

f. Viscosité

La viscosité de la solution joue un rôle déterminant durant l'électrofilage et influe notamment sur le diamètre mais aussi sur la morphologie des microfibres. Il a été constaté dans de nombreuses études que pour des solutions de faible viscosité, il est impossible de procéder à l'électrofilage ; et à l'inverse pour une viscosité élevée, il est difficile d'obtenir des fibres régulières en raison de l'instabilité du jet de polymère. Il existe donc une plage de viscosité dans laquelle nous pouvons obtenir des fibres convenables par electrospinning. Cette plage de viscosité est cependant différente selon la nature du polymère. La Figure II-14 représente des photos MEB de fibres de polymère PEO (oxyde de polyéthylène) [41]. Nous remarquons que les filaments se forment avec beaucoup de perles à trop faible viscosité, et cela diminue avec l'augmentation de la viscosité [42,45].

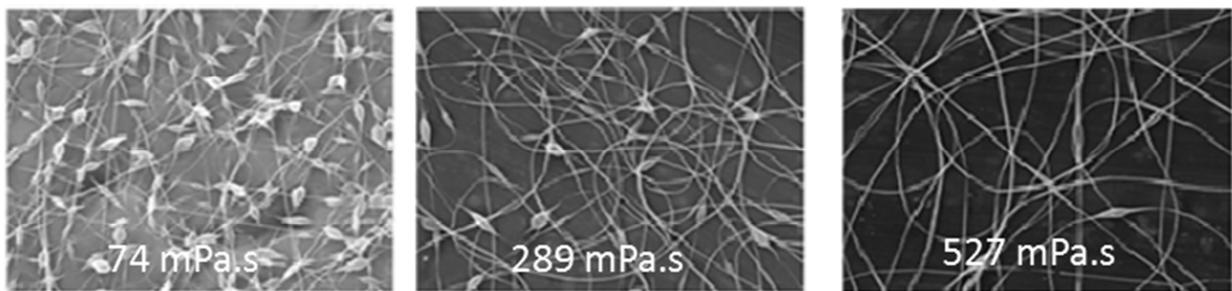


Figure II-14. Morphologie des nanofibres de PEO en fonction de plusieurs valeurs de viscosité de solution polymère [41].

II.2.2 Elaboration des microfibres non alignées de PVDF-TrFE

Pour élaborer des microfibres de PVDF-TrFE piézoélectriques, la poudre de PVDF-TrFE (70/30) a été achetée chez PIEZOTECH. Une quantité de 1,3 g de PVDF-TrFE a été dissoute dans un mélange de 3 mL de DMF (Diméthylformamide, VWR, AnalaR NORMAPUR) et 7 mL d'acétone (VWR, AnalaR NORMAPUR) et chauffée à 60°C pendant 30 min sous agitation magnétique afin d'obtenir une solution homogène. La solution visqueuse transparente a été transférée dans une seringue Hamilton de 1 mL pour le procédé d'électrospinning.

Afin d'effectuer l'électrofilage des microfibres de PVDF-TrFE, un dispositif expérimental a été mis en place, ce dernier est constitué de : un pousse-seringue (Longer pump TSC2-60) pour fournir un flux continu de polymère ; une alimentation haute tension (Heinzinger LNC 30000) dont la borne positive est connectée à l'aiguille de la seringue et la terre est connectée au collecteur. Le pousse seringue est mis en marche à un débit contrôlé, et une haute tension est appliquée à l'aiguille de la seringue (Figure II-15). La distance entre l'aiguille et le collecteur est maintenue à 10 cm. Une cage en plexiglass a été mise en place pour une isolation électrique au niveau de la sécurité pour les expérimentateurs, mais aussi pour un meilleur contrôle de l'environnement (humidité et température).

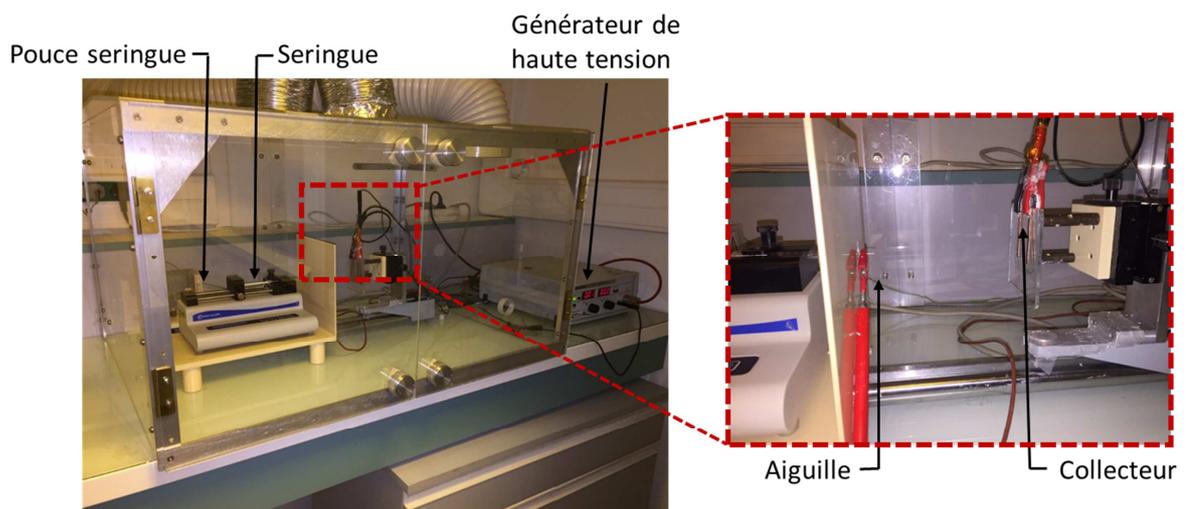


Figure II-15. Montage expérimental de l'électrospinning utilisé dans ce travail (Laboratoire ESYCOM-UPEM).

La morphologie et le diamètre des nanofibres dépendent de plusieurs paramètres cités précédemment tels que la tension appliquée, la viscosité de la solution, etc. Afin d'optimiser les paramètres donnant la meilleure morphologie des microfibres, une série de tests a été réalisée. Les principaux tests sont résumés dans le Tableau II-1. Il est à noter que la température a été maintenue à environ 30°C pendant toute l'expérience afin de maintenir le taux d'humidité entre 20-30% à l'intérieur de la cage. Pour ce faire, une lampe chauffante IR à 100 W a été installée à l'intérieur de la cage.

Nom	Voltage (kV)	Concentration de polymère	Débit (mL)	Distance (cm)
Cas n°1	15 kV	PVDF-TrFE = 1,5 g Acétone = 7 mL DMF = 3 mL	1 mL/h	10 cm
Cas n°2	15 kV	PVDF-TrFE = 1,3 g Acétone = 7 mL DMF = 3 mL	1 mL/h	10 cm
Cas n°3	12 kV	PVDF-TrFE = 1,3 g Acétone = 7 mL DMF = 3 mL	1 mL/h	10 cm

Tableau II-1. Résumé des paramètres optimisés de l'électrospinning.

Sur la Figure II-16(a) (Cas numéro 1), nous remarquons que les fibres déposées sur le collecteur contiennent des grosses gouttes de polymère, cela est dû à une trop importante viscosité de solution qui rend difficile l'obtention de fibres régulières en raison de l'instabilité du jet de polymère. En diminuant la quantité de polymère utilisé (Cas numéro 2), nous remarquons que les fibres présentent des perles (Figure II-16(b)). L'apparition des perles dans les fibres est un problème assez commun dans le procédé d'électrospinning, cela est dû au champ électrique trop important qui provoque un grand étirement du jet par le biais de forces coulombiennes plus intenses, et donc des filaments de plus petits diamètres seront produits. En revanche, la formation de filaments perlés se produit avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique. Afin d'améliorer la qualité des fibres, nous avons essayé de

diminuer la tension appliquée. En diminuant la tension à 12 kV, un changement remarquable dans la forme des microfibrilles a été observé : nous obtenons des microfibrilles avec une forme régulière et sans présence de perles (Figure II-16(c)&(d)). La Figure II-16(e) est une photographie optique qui montre l'aspect général d'une couche de microfibrilles électrofilées pendant 30 min avec les conditions optimales.

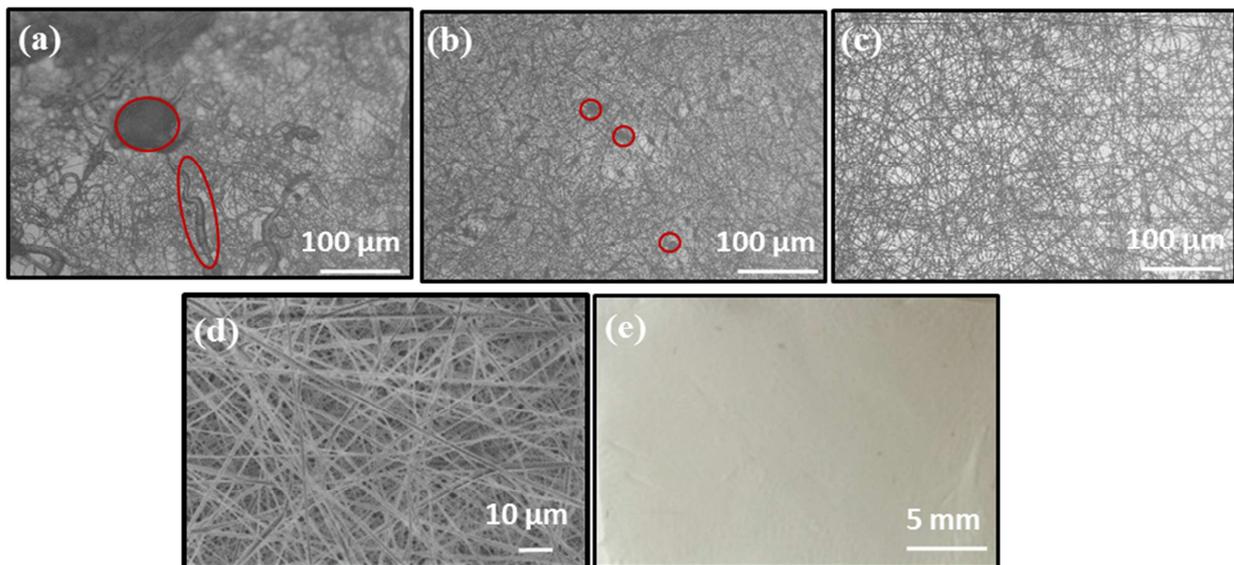


Figure II-16. Images de différentes morphologies des microfibrilles de PVDF-TrFE en vrac. (a), (b) & (c) Images de microscope optique des microfibrilles obtenues sous des conditions non optimisées. (d) Image MEB des microfibrilles obtenues avec des conditions de synthèse optimisées. (e) Photographie optique d'une couche composée des microfibrilles électrofilées.

II.2.3 Elaboration des microfibrilles de PVDF-TrFE alignées

En général, le jet de solution à la fin du *cône de Taylor* se divise en plusieurs microfibrilles qui se sont déposées aléatoirement sur le collecteur, mais des fibres alignées peuvent être obtenues en contrôlant la trajectoire du jet. Puisque l'électrospinning est basé sur la manipulation du jet de liquide utilisant un champ électrique et que les fibres sont préférentiellement déposées sur la partie conductrice du collecteur, il est donc relativement facile de contrôler le dépôt de fibres en régulant le champ électrique sur le collecteur. Dans

notre étude, nous avons utilisé deux électrodes conductrices en cuivre parallèles, avec un espace entre elles, installées sur un support isolant.

Lorsque les deux électrodes conductrices parallèles sont placées face à l'aiguille avec un espacement entre elles, les lignes de champ électrique dans le voisinage des électrodes parallèles sont divisées en deux fractions pointant vers les deux électrodes. Comme le jet de solution est influencé par le profil de champ électrostatique, il s'étire à travers l'espace que les lignes de champ créent vers les électrodes. Il en résulte des fibres électrofilées alignées entre les électrodes comme celles représentées sur la Figure II-17.

La Figure II-17(a) illustre la configuration schématique utilisée pour notre expérience d'électrospinning. Elle est essentiellement la même que la configuration classique utilisée pour l'élaboration des microfibres non alignées, sauf que dans ce cas, nous avons utilisé un collecteur contenant une paire d'électrodes avec un gap au milieu. Un tel collecteur pourrait être fabriqué en associant un support isolant (par ex. le verre) et deux bandes d'un conducteur électrique (silicium fortement dopé, Cu, Al,...). La Figure II-17(b) montre l'orientation des lignes de champ électrique entre l'aiguille et le collecteur. La Figure II-17(c) illustre les forces électrostatiques agissant sur une fibre électrofilée entre les deux électrodes. La fibre peut être considérée comme une chaîne d'éléments chargés positivement et reliés par l'intermédiaire d'un milieu viscoélastique. En général, la fibre chargée devrait connaître deux ensembles de forces électrostatiques : la première (F_1) provenant de la division du champ électrique et la deuxième (F_2) provient de l'interaction entre les charges de fibre et les charges induites sur les surfaces des deux électrodes. La force électrostatique F_1 devrait être dans la même direction que les lignes de champ électrique et doit tirer les deux extrémités de la fibre vers les deux électrodes. Une fois que la fibre chargée est déplacée dans le voisinage de l'électrode, elle va induire des charges opposées sur les surfaces des électrodes, les deux extrémités de la fibre la plus proche des électrodes devraient générer la force électrostatique la plus forte (F_2), qui étirera la nanofibre à travers l'espace pour la positionner perpendiculairement au bord de l'électrode.

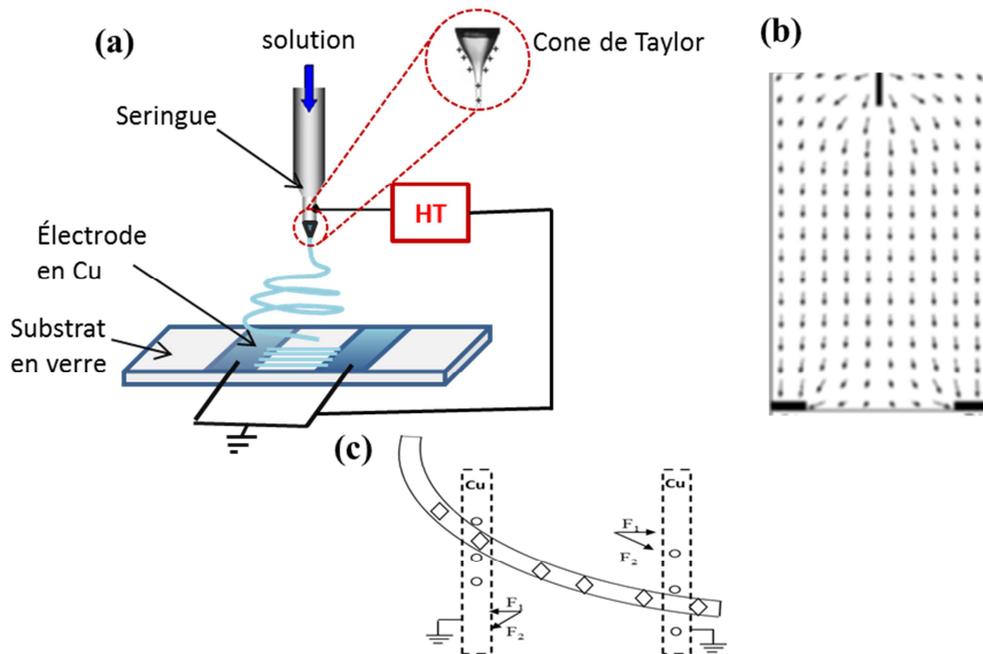


Figure II-17. (a) Illustration schématique du procédé utilisé pour l'électrospinning des microfibres alignées de PVDF-TrFE. Le collecteur est composé d'un substrat en verre et deux électrodes conductrices séparées d'un gap. (b) Les lignes de champ électrique entre l'aiguille et le collecteur. (c) Analyse de la force électrostatique d'une microfibre chargée à travers le gap. La force électrostatique (F_1) résulte du champ électrique et la force (F_2) issue de l'interaction entre les charges positives des nanofibres et des charges négatives sur les deux électrodes.

Dans ce cas de figure, nous avons gardé la même concentration de polymère (1,3 g de PVDF-TrFE, 7 mL d'acétone, 3 mL de DMF), et tout en faisant varier les autres paramètres afin d'avoir des fibres homogènes et alignées dans la même direction, nous avons résumé quelques paramètres dans le Tableau II-2. Dans le cas numéro 1 (Figure II-18 (a)), la plupart des microfibres ne sont pas alignées, cela est dû au fait que la distance aiguille - collecteur est très grande pour que le champ électrique puisse orienter toutes les fibres entre les électrodes du collecteur. En diminuant la distance à 10 cm (Cas numéro 2), les microfibres commencent à s'orienter dans la même direction (Figure II-18(b)). En augmentant un peu la tension (à 12 kV au lieu de 10 kV) et en élargissant un peu le gap des électrodes en Cu (à 2

cm au lieu de 1 cm) (cas numéro 3), on observe une meilleure orientation des fibres (Figure II-18(c)), perpendiculaire aux électrodes.

Nom	Voltage (kV)	Débit (mL)	Distance (cm)	Gap (cm)
Cas n°1	10 kV	1 mL/h	15 cm	1 cm
Cas n°2	10 kV	1 mL/h	10 cm	1 cm
Cas n°3	12 kV	1 mL/h	10 cm	2 cm

Tableau II-2. Résumé les paramètres optimisés de l'électrospinning.



Figure II-18. Images au microscope optique de différentes morphologies des microfibres de PVDF-TrFE : (a) microfibres non alignées, (b) amélioration dans l'alignement et (c) microfibres bien alignées.

La Figure II-19 montre des microfibres de PVDF-TrFE alignées parallèlement recueillies sur le substrat en verre et entre les deux électrodes en cuivre avec les conditions optimisées du procédé électrospinning. Nous remarquons deux zones différentes : une zone contenant des microfibres alignées parallèlement dans le gap (sur la partie isolante du collecteur) et une autre zone contenant des nanofibres en désordre sur les électrodes (partie conductrice). A partir des images MEB de plusieurs échantillons, nous avons déterminé statistiquement la valeur moyenne du diamètre des fibres qui est d'environ 1,2 μm .

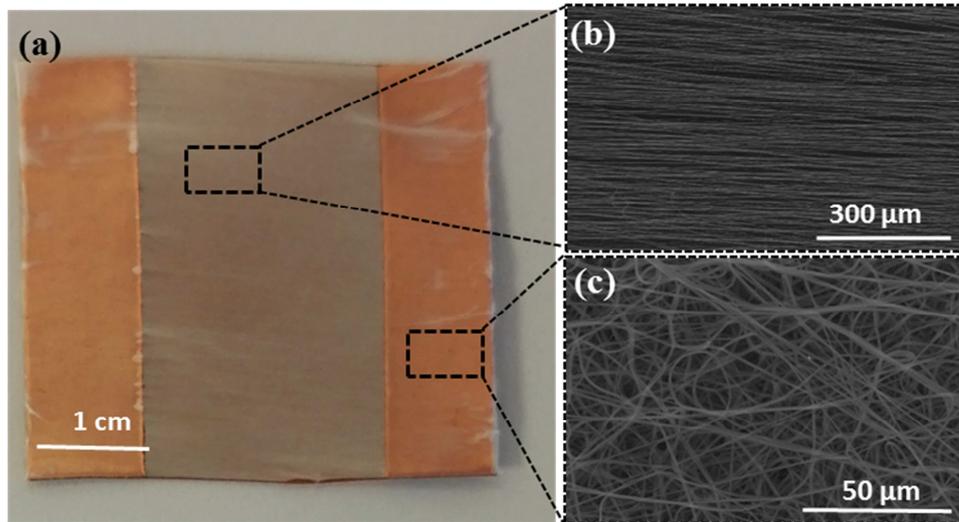


Figure II-19. (a) Photographie d'un échantillon de microfibrilles alignées entre deux électrodes en cuivre. (b) Image MEB des microfibrilles de PVDF-TrFE alignées dans le gap. (c) Une autre image MEB prise sur l'électrode en cuivre.

II.2.4 Caractérisation structurale des microfibrilles de PVDF-TrFE

II.2.4.1 Characterization par diffraction des rayons X

Afin de vérifier les phases cristallines de microfibrilles de PVDF-TrFE que nous avons élaborées par le procédé d'électrospinning à partir des poudres polymères PVDF-TrFE piézoélectrique, la DRX a été effectuée sur nos échantillons. Pour rappel, nous avons évoqué que le PVDF-TrFE (comme PVDF) possède trois principales phases cristallines α , β , et γ dont la phase β a la plus grande activité piézoélectrique. Le diffractogramme nous a montré clairement que nos microfibrilles PVDF-TrFE sont bien en phase β (Figure II-20(a)). Dans le but d'améliorer la cristallinité, un post-recuit à 135°C pendant 48h a été effectué sur un de nos échantillons. Le diffractogramme des microfibrilles avec recuit a été reporté sur la même figure pour comparaison (Figure II-20(b)). Dans les deux cas, le pic sur le diffractogramme est centré sur 20° indiquant la phase piézoélectrique β de PVDF-TrFE. Le pic à une meilleure résolution sur sa base pour l'échantillon avec recuit, ce qui explique une légère amélioration de la cristallinité des microfibrilles PVDF-TrFE par ce traitement thermique.

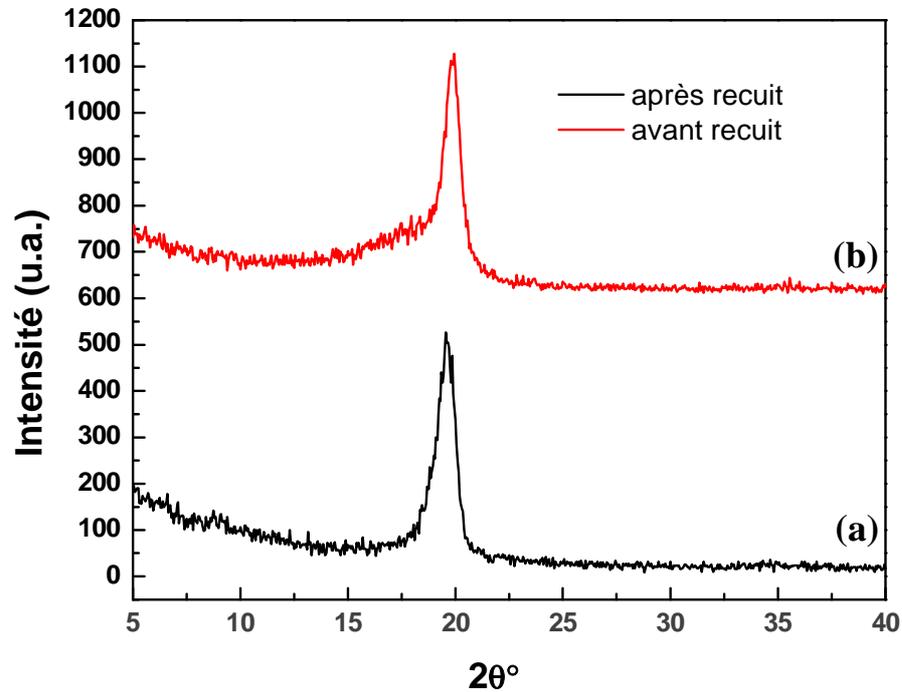


Figure II-20. Diffractogrammes de rayons X des microfibres de PVDF-TrFE obtenues par le procédé d'électrospinning : (a) avant (noir), (b) après (rouge) recuit.

II.2.4.2 Characterization par spectroscopie FTIR

La propriété piézoélectrique du PVDF-TrFE vient de sa phase cristalline β . Les pics d'absorption caractéristiques de la phase cristalline β du PVDF-TrFE sont les même que ceux du PVDF. La Figure II-21 montre le spectre FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) de nos fibres de PVDF-TrFE. Nous observons bien les pics d'absorption caractéristiques de la phase β du PVDF-TrFE à 492, 506 et 847 cm^{-1} , ce qui confirme nos résultats de DRX.

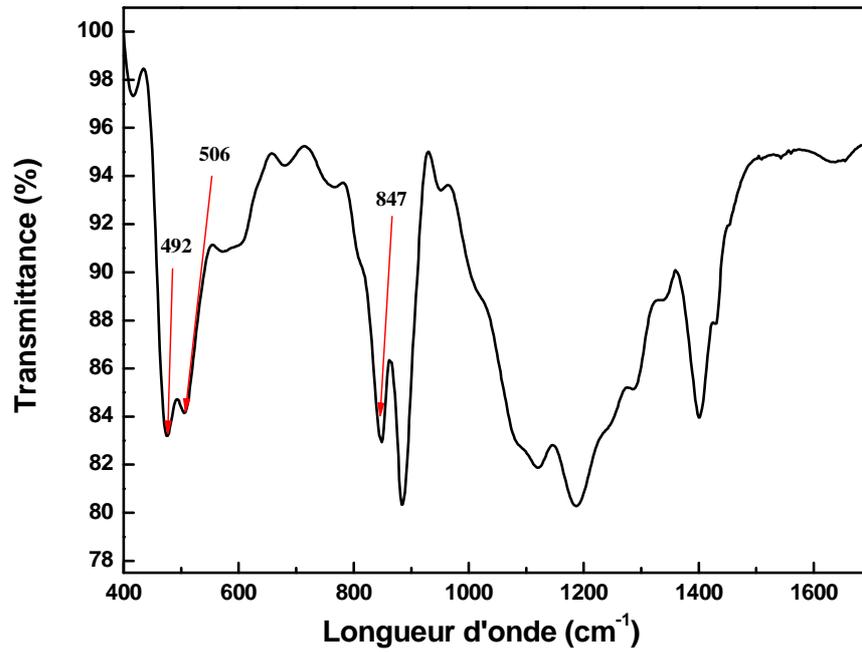


Figure II-21. Spectre de transmission FTIR confirme la présence de la phase β du PVDF-TrFE dans nos microfibrilles obtenues par le procédé d'électrospinning.

II.3 Conclusion

La méthode hydrothermale est l'une des méthodes de synthèse les plus simples à mettre en œuvre et les plus économiques. Dans la première partie de ce chapitre, la croissance des nanofils de ZnO par voie hydrothermale en deux phases a été détaillée. Dans un premier temps, une couche tampon déposée sur un substrat a permis la formation des germes de ZnO. Ensuite, le substrat a été plongé dans une solution aqueuse contenant du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et du HMTA, ce qui a permis la croissance des nanofils de ZnO. Ainsi, nous avons pu obtenir des nanofils de ZnO homogènes avec une orientation préférentielle selon l'axe c , et un facteur d'aspect qui varie entre 10 et 42 pour diverses conditions d'élaboration notamment sur le temps de croissance.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons développé la méthode d'électrospinning, un procédé de fabrication simple et fiable pour produire deux types de microfibres de PVDF-TrFE piézoélectriques. Le premier type est la couche de microfibres en vrac et le deuxième type est avec des microfibres alignées. Après avoir optimisé les conditions du procédé d'élaboration à savoir : la tension appliquée, la distance entre l'aiguille et le collecteur, la concentration du polymère..., les microfibres de PVDF-TrFE homogènes et sans perles ont pu être obtenues sur le collecteur, ainsi que les microfibres alignées entre des électrodes conductrices en cuivre avec un grand degré d'alignement. Les caractérisations par DRX et FTIR ont permis de confirmer que nos microfibres de PVDF-TrFE présentent essentiellement la phase cristalline piézoélectrique - phase β .

II.4 Références bibliographiques

- [1] Z. L. Wang, "Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications," *Chin. Sci. Bull.*, vol. 54, no. 22, pp. 4021–4034, Nov. 2009.
- [2] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide," *Mater. Today*, vol. 7, no. 6, pp. 26–33, Jun. 2004.
- [3] Z. L. Wang, "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 64, no. 3–4, pp. 33–71, Apr. 2009.
- [4] M. H. Oliveira *et al.*, "Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air," *Carbon*, vol. 52, pp. 83–89, Feb. 2013.
- [5] K. Keem *et al.*, "A fabrication technique for top-gate ZnO nanowire field-effect transistors by a photolithography process," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 5–8, pp. 1622–1626, May 2007.
- [6] Z. L. Wang, "Oxide nanobelts and nanowires--growth, properties and applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 1, pp. 27–55, Jan. 2008.
- [7] Y. Jian-Feng *et al.*, "Growth and properties of ZnO nanotubes grown on Si(1 1 1) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 280, no. 1–2, pp. 206–211, Jun. 2005.
- [8] H. Qi, E. R. Glaser, J. D. Caldwell, and S. M. Prokes, "Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays Using Bilayered Metal Catalysts," *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. e260687, Jul. 2012.
- [9] T. Brouri and Y. Leprince-Wang, "Schottky junction study for electrodeposited ZnO thin films and nanowires," *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, vol. 68, no. 1, Oct. 2014.
- [10] C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, and Y. Leprince-Wang, "Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method," *Appl. Phys. A*, vol. 115, no. 3, pp. 953–960, Jun. 2014.
- [11] S. Blackwell, R. Smith, S. D. Kenny, J. M. Walls, and C. F. Sanz-Navarro, "Modelling the growth of ZnO thin films by PVD methods and the effects of post-annealing," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 13, p. 135002, 2013.
- [12] G. Jimenez-Cadena, E. Comini, M. Ferroni, A. Vomiero, and G. Sberveglieri, "Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 694–698, Nov. 2010.
- [13] L. V. Podrezova, S. Porro, V. Cauda, M. Fontana, and G. Cicero, "Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis," *Appl. Phys. A*, vol. 113, no. 3, pp. 623–632, Nov. 2013.

- [14] H. Wan and H. E. Ruda, "A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 21, no. 10, pp. 1014–1019, Oct. 2010.
- [15] W. J. Zhao, P. H. Tan, J. Liu, and A. C. Ferrari, "Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl₃: Raman Determination of Fermi Level, Layer Decoupling and Stability," *ArXiv Prepr. ArXiv10121836*, 2010.
- [16] K. Laurent, "Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-----Bi-2O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique," phdthesis, Université Paris-Est, 2008.
- [17] 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," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 123–128, Sep. 2002.
- [18] S. Baruah and J. Dutta, "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 1, p. 13001, 2009.
- [19] S.-N. Bai and S.-C. Wu, "Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method, using sol-gel prepared ZnO seed films," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 4, pp. 339–344, Apr. 2011.
- [20] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, Oct. 2010.
- [21] J. N. Hasnidawani, H. N. Azlina, H. Norita, N. N. Bonnia, S. Ratim, and E. S. Ali, "Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 211–216, Jan. 2016.
- [22] C. C. César, "Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO," phdthesis, Université Paris-Est, 2013.
- [23] S. Guillemin *et al.*, "Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 37, pp. 21694–21703, Sep. 2015.
- [24] L. E. Greene *et al.*, "General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1231–1236, juillet 2005.
- [25] J.-H. Tian *et al.*, "Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 24, p. 245601, Jun. 2011.
- [26] H. Zhitao, L. Sisi, C. Jinkui, and C. Yong, "Controlled growth of well-aligned ZnO nanowire arrays using the improved hydrothermal method," *J. Semicond.*, vol. 34, no. 6, p. 63002, 2013.
- [27] G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, and I. G. Loscertales, "A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 5, pp. 1154–1155, Feb. 2003.

- [28] D. Li and Y. Xia, "Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 555–560, Apr. 2003.
- [29] R. S. F. K. T. W. E. T.-C. Lim, and M. Z, *An Introduction To Electrospinning And Nanofibers*, vol. 3. 2005.
- [30] M. Nasir, H. Matsumoto, M. Minagawa, A. Tanioka, T. Danno, and H. Horibe, "Preparation of PVDF/PMMA Blend Nanofibers by Electro Spray Deposition: Effects of Blending Ratio and Humidity," *Polym. J.*, vol. 41, no. 5, pp. 402–406, Mar. 2009.
- [31] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process," *Macromolecules*, vol. 37, no. 2, pp. 573–578, Jan. 2004.
- [32] C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, and P. Supaphol, "Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 205, no. 17, pp. 2327–2338, Nov. 2004.
- [33] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 423–432, Mar. 2005.
- [34] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, and D. C. Martin, "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films," *Polymer*, vol. 40, no. 26, pp. 7397–7407, Dec. 1999.
- [35] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, "Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers," *Macromolecules*, vol. 35, no. 22, pp. 8456–8466, Oct. 2002.
- [36] J. S. Lee *et al.*, "Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 4, pp. 1638–1646, Aug. 2004.
- [37] A. R. Boccaccini and S. Harding, *Myocardial Tissue Engineering*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [38] D. S. Katti, K. W. Robinson, F. K. Ko, and C. T. Laurencin, "Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: optimization of fabrication parameters," *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 70, no. 2, pp. 286–296, Aug. 2004.
- [39] O. S. Yördem, M. Papila, and Y. Z. Menceloğlu, "Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology," *Mater. Des.*, vol. 29, no. 1, pp. 34–44, 2008.
- [40] A. K. Haghi and M. Akbari, "Trends in electrospinning of natural nanofibers," *Phys. Status Solidi A*, vol. 204, no. 6, pp. 1830–1834, Jun. 2007.
- [41] H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," *Polymer*, vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592, Jul. 1999.

- [42] P. K. Baumgarten, "Electrostatic spinning of acrylic microfibers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 71–79, May 1971.
- [43] C. S. Ki, D. H. Baek, K. D. Gang, K. H. Lee, I. C. Um, and Y. H. Park, "Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution," *Polymer*, vol. 46, no. 14, pp. 5094–5102, Jun. 2005.
- [44] X. Geng, O.-H. Kwon, and J. Jang, "Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution," *Biomaterials*, vol. 26, no. 27, pp. 5427–5432, Sep. 2005.
- [45] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning Process and Application of Electrospun Fibers," *ResearchGate*, vol. 35, no. 2–3, pp. 151–160, Aug. 1995.

Chapitre III Conception des dispositifs de la récupération d'énergie à bases des microfibres piézoélectriques de PVDF-TrFE

III.1 Microgénérateur à base de microfibres de PVDF-TrFE alignées	92
III.1.1 Conception du microgénérateur	92
III.1.2 Essais expérimentaux	94
III.1.2.1 Description du banc d'essais expérimental	95
III.1.2.2 Tests des performances du microgénérateur flexible	97
III.2 Microgénérateur à base de microfibres de PVDF-TrFE non alignées	106
III.2.1 Conception du microgénérateurs	106
III.2.2 Essais expérimentaux	108
III.2.2.1 Description du banc de tests	108
III.2.2.2 Tests des performances du microgénérateur	108
III.3 Conclusion	112
III.4 Références	113

Ce chapitre est consacré à la conception et à l'élaboration des dispositifs de récupération d'énergie à base de microfibres de PVDF-TrFE. Deux types de dispositifs ont été réalisés : (1) microgénérateur flexible à base de microfibres de PVDF-TrFE alignées et (2) microgénérateur flexible à base des microfibres de PVDF-TrFE en vrac. Pour chaque type de dispositif, nous présenterons d'abord le processus complet de leur fabrication ; ensuite, nous présenterons les bancs de tests spécialement conçus pour les microgénérateurs flexibles, ainsi que la description détaillée du procédé des essais expérimentaux. Enfin, nous discuterons les différents résultats expérimentaux obtenus sur les différents tests effectués pour les deux types de microgénérateurs.

III.1 Microgénérateur à base de microfibres de PVDF-TrFE alignées

III.1.1 Conception du microgénérateur

Avant d'entamer une batterie de tests et de mesures, nous avons fabriqué au sein de notre laboratoire un microgénérateur flexible à base de microfibres alignées de PVDF-TrFE. Le processus de fabrication du microgénérateur se décline selon les points majeurs suivant :

- Un morceau de Kapton de dimensions 2 cm x 2,5 cm (100 μ m d'épaisseur, Goodfellow) a été utilisé comme substrat.
- Une électrode interdigitée en or a été fabriquée sur le substrat de Kapton par procédé de lithographie optique à l'aide d'un masque. La distance entre les deux électrodes est de 400 μ m (Figure III-1(a)).
- Les microfibres électrofilées pendant 30 minutes (*cf.* Chapitre II section II.2.3) ont été soigneusement transférées sur l'électrode interdigitée (Figure III-1(b)).
- Deux fils en cuivre ont été connectés aux deux sorties de l'électrode interdigitée en utilisant une pâte d'argent.
- Une couche de 0,5 mm de PDMS a été déposée sur le dispositif pour une protection diélectrique (Figure III-1(c)).
- Le dispositif avec la couche de PDMS a été mis dans un dessiccateur soumis à vide primaire pour évacuer les micro-bulles d'air induites lors de la préparation de la solution de PDMS. Le séchage de la couche de PDMS a été effectué dans une étuve à une température de 70°C pendant 2h.

La Figure III-1 illustre le microgénérateur (MG) à ses différentes étapes de fabrication ainsi que l'image MEB qui montre la morphologie des microfibres alignées de PVDF-TrFE obtenues par le procédé d'électrospinning (Figure III-1 (d)).

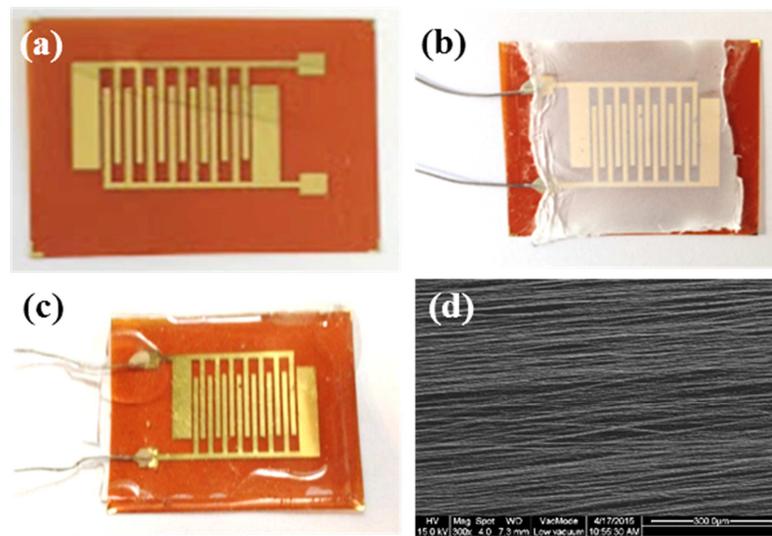


Figure III-1. (a) Substrat de Kapton avec électrodes interdigitées en or. (b) Microfibres de PVDF-TrFE sur un substrat de Kapton, avec les sorties des électrodes interdigitées connectées. (c) L'ensemble du dispositif encapsulé avec du PDMS. (d) Image MEB des microfibres de PVDF-TrFE alignées.

Une fois la fabrication du MG achevée, nous avons procédé à sa polarisation à différentes valeurs de voltage. La polarisation du MG est nécessaire pour aligner les dipôles à l'intérieur des microfibres de PVDF-TrFE dans la même direction. En effet, sans polarisation, l'effet piézoélectrique intrinsèque (local) sera annulé à l'échelle macroscopique [1]. Le processus de la polarisation électrique consiste à appliquer une très haute tension pour orienter les dipôles le long du champ électrique. Dans nos expériences, nous avons utilisé la méthode de polarisation thermique [2,3] à une température de 100°C à l'aide d'une plaque chauffante (Figure III-2). L'échantillon est placé au-dessus d'une plaque de verre et la température a été sondée sur la surface du verre. Le champ électrique a été varié entre 6 et 11 V/ μm . il est appliqué de façon continue et sans rupture pendant une heure. Un champ électrique uniforme est créé à l'intérieur de nos fibres PVDF-TrFE provoquant leur polarisation.

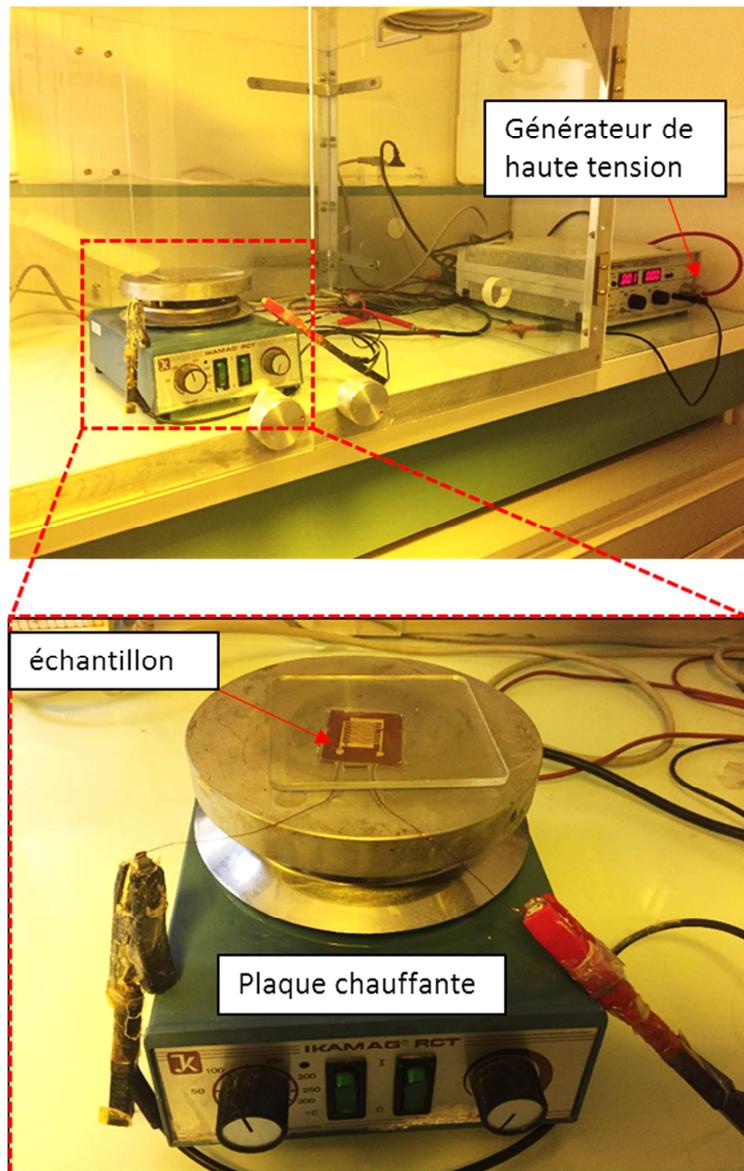


Figure III-2. Photographie illustrant le processus de polarisation thermique d'un échantillon de PVDF-TrFE.

III.1.2 Essais expérimentaux

Tous les essais expérimentaux des MGs flexibles à base de PVDF-TrFE pour leur performance en récupération d'énergie ont été réalisés à l'Institut de Nanoscience et Nanotechnologie de l'Université de Lanzhou en Chine, dirigé par Professeur Yong QIN,

durant un séjour de deux mois financé par une bourse de mobilité internationale de l'école doctorale SIE de l'Université Paris-Est.

III.1.2.1 Description du banc d'essais expérimental

Le banc d'essais est constitué de notre MG flexible, d'un préamplificateur de tension (Stanford Research Systems, Low Noise Voltage Preamplifier - SR560), d'un préamplificateur de courant (Stanford Research Systems, Low Noise Current Preamplifier - SR570) et d'un moteur linéaire comme source d'excitation mécanique. L'ensemble est commandé par ordinateur avec un système d'acquisition de données et une interface graphique développés sous LabVIEW pour visualiser et enregistrer les données de mesures. Pour une protection des nuisances électriques et subsidiairement électromagnétiques extérieures, l'ensemble du banc de test est placé dans une chambre Faraday.

Lors des essais expérimentaux, nous avons placé notre MG flexible entre un support fixe et un support mobile commandé par un moteur linéaire (Figure III-3(a)). Ce dernier effectue des mouvements linéaires induisant la compression et le relâchement du MG flexible. Pendant l'application de cette déformation (Figure III-3(b)) sur le MG, les fibres PVDF-TrFE vont agir comme un condensateur qui se charge et se décharge en entraînant un flux d'électrons à travers le circuit extérieur. Ainsi, ce comportement de charge et de décharge forme une source alternative d'énergie.

Le mouvement du moteur linéaire est composé de quatre périodes distinctes comme le montre la Figure III-3(c) :

(1) De t_0 à t_1 , le moteur linéaire fait un mouvement positif pour fléchir le MG flexible. Par conséquent, le courant augmente en valeur absolue, avec une pente négative. Il passe du point A au point B (Figure III-3(d)). Ensuite, il décroît et s'annule au point C, correspondant à l'arrêt du moteur.

(2) De t_1 à t_2 , le moteur marque une petite pause, le courant est nul durant cette intervalle de temps (qui correspond à l'intervalle entre C et D de la Figure III-3(d)).

(3) De t_2 à t_3 , le moteur recule en relâchant le MG, une certaine charge libre dans le circuit externe circule pour retourner à la surface des microfibres en générant une impulsion positive lors de la relaxation des fibres (pic entre D et E de la Figure III-3(d)).

(4) Enfin, le moteur marque à nouveau un temps de pause un peu plus long qui correspond à la période 4, avant de passer à la période suivante. Les deux pauses ont été volontairement différenciées en durée pour mieux distinguer la fin du cycle.

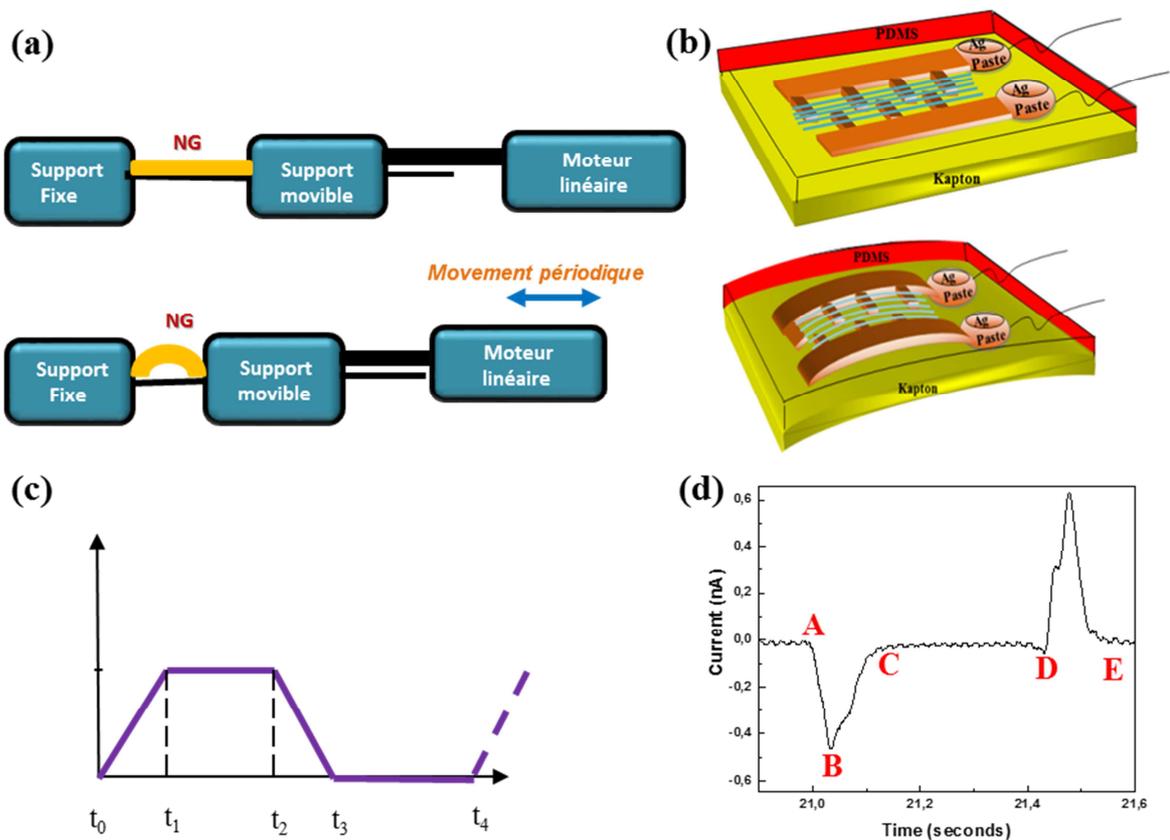


Figure III-3. (a) Schéma illustrant le mouvement du moteur linéaire : le MG est placé entre deux supports, le premier est fixe et le second mobile commandé par un moteur linéaire. (b) Schéma du MG de PVDF-TrFE en état d'équilibre et sous une contrainte de flexion. (c) Illustration schématique des 4 périodes d'un cycle effectué par le moteur linéaire. (d) Pics du courant généré par le MG de PVDF-TrFE flexible pendant un cycle de mouvement du moteur linéaire.

III.1.2.2 Tests des performances du microgénérateur flexible

a. Test de polarité

L'objectif de ce test est de différencier le signal utile généré par le MG du bruit de fond. L'idée consiste à observer la forme des signaux générés par le MG sous une déformation d'amplitude fixe. En effet, si en inversant la polarité, la forme du signal généré reste inchangée, il s'agit bien d'un bruit de fond et non pas d'un signal utile généré par le MG. A l'inverse, dans le cas d'un signal utile, étant donné que la réponse piézoélectrique induite par le MG a sa propre polarité qui dépend de la direction de polarisation électrique, les signaux électriques mesurés s'inversent quand la polarité des contacts est inversée. On rappelle que pour se débarrasser des bruits externes issus de perturbations rayonnées, toutes les mesures ont été effectuées dans une chambre de Faraday.

Les Figures III-4(a) et (b) donnent les résultats de mesures avec courant direct et courant inverse. La valeur crête à crête du courant mesuré en polarité directe (courant direct) avoisine 0,29 nA, alors qu'en polarisation inverse, elle avoisine 0,17 nA. Nous constatons une diminution du courant lors de l'inversion de polarisation. Cette asymétrie du courant lors du changement de la polarité a aussi été observée dans la littérature dans un dispositif similaire [3,4]. Nous supposons que cette réduction de la valeur du courant pourrait provenir de la résistance interne du MG lorsque la polarité de test est inverse au sens de l'orientation initiale des dipôles.

Les potentiels électriques direct et inverse sont représentés sur les Figures III-4(c) et (d). Contrairement au courant, la valeur du potentiel électrique crête à crête reste inchangée, d'environ 17 mV pour la polarité directe et inversée. Cela peut être expliqué par le fait que la mesure de potentiel n'est pas affectée par le flux de courant, mais par la différence de potentiel entre deux points de circuit électrique.

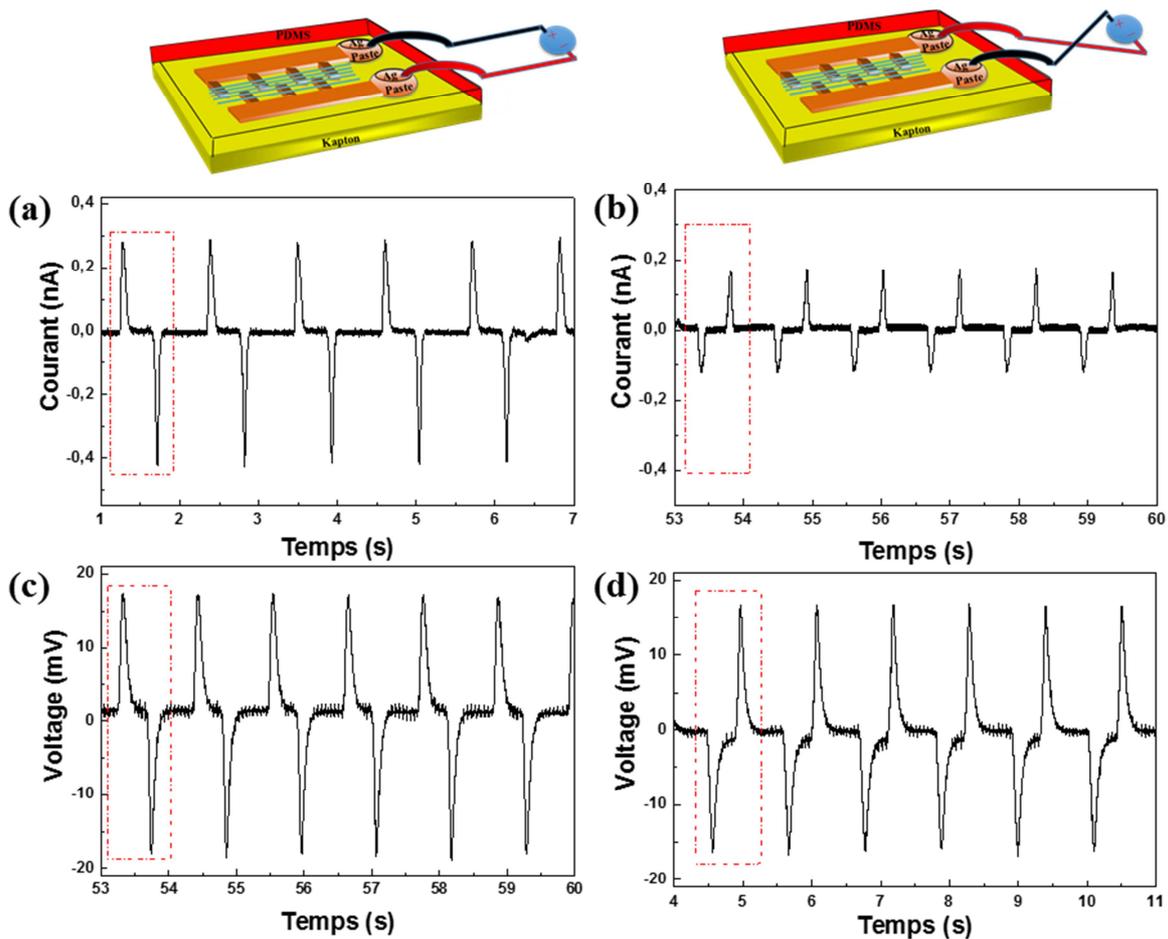


Figure III-4. (a) et (b) Le courant généré par le MG flexible mesuré pour les deux connexions directe et inverse, la réponse est inversée lorsque la polarité est changée. (c) et (d) Le potentiel électrique généré par le MG mesuré pour les deux connexions directe et inverse.

b. Courant et potentiel électrique générés en fonction de la fréquence d'excitation

Afin d'étudier l'influence de la fréquence de sollicitation (de déformation) générée par le moteur linéaire sur les performances de notre MG, Nous avons tout d'abord polarisé le MG avec un champ électrique de $8\text{V}/\mu\text{m}$, puis nous avons fixé la déformation induite à 0,22% et nous avons fait varier la fréquence d'excitation de 0,45 à 1,57 Hz avec un pas de variation de 0,225 Hz. C'est ainsi que nous avons pu observer la variation du potentiel et du courant générés par notre MG. Ces faibles fréquences ont été choisies en considérant les

mouvements du corps humain (par ex. la contraction musculaire, le battement du cœur, le choc des pas, corps en mouvement,...). Nous avons constaté qu'en faisant varier la fréquence dans l'intervalle indiqué ci-dessus, le potentiel augmente de 75 à 170 mV tandis que le courant croit de 0,6 à 2,9 nA. Ces augmentations sont en cohérence avec les lois de la piézoélectricité. En effet, lorsque la fréquence de sollicitation augmente, les charges générées par chaque cycle de mouvement mécanique ont moins de temps pour équilibrer le potentiel électrique, ce qui pourra conduire à une accumulation des charges. Ceci résulte des courants plus importants et proportionnels à la fréquence d'excitation. Quant au potentiel, d'après la loi d'Ohm et à charge constante, il est proportionnel au courant généré. Par conséquent, il augmente avec l'accroissement du courant. Les Figures III-5(a) et (b) illustrent la variation du courant et du potentiel électrique en fonction de la fréquence de sollicitation (déformation).

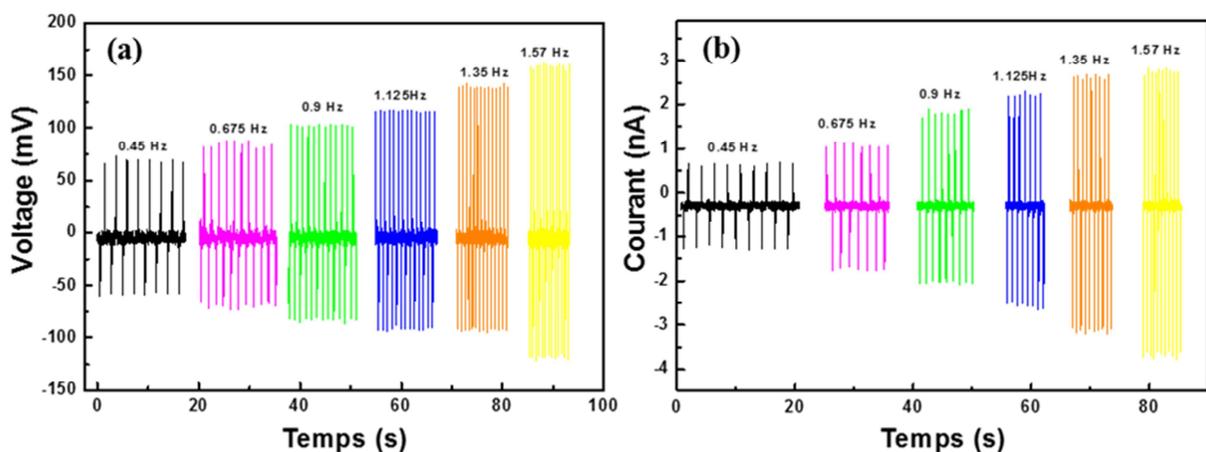


Figure III-5. Performance du microgénérateur en fonction de différentes fréquences : le potentiel électrique (a) et le courant de sortie (b) du microgénérateur sous différentes fréquences de sollicitation allant de 0,45 à 1,57 Hz (déformation = 0,22%, polarisation = $8\text{V}/\mu\text{m}$).

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence du champ de polarisation sur les performances de MG. Pour ce faire, nous avons fait varier la fréquence d'excitation du banc pour mesurer le potentiel électrique et le courant générés par le MG polarisé

respectivement à $6 \text{ V}/\mu\text{m}$, à $8 \text{ V}/\mu\text{m}$ et à $11 \text{ V}/\mu\text{m}$. Nous avons constaté que pour le MG polarisé à un champ plus important, l'augmentation du courant et du potentiel générés par le MG est plus significative lors de l'accroissement de la fréquence d'excitation. Les Figures III-6(a) et (b), montrent l'évolution du voltage et du courant générés en fonction de la fréquence de déformation pour un MG polarisé sous différents champs électriques. Nous pouvons remarquer qu'en augmentant la fréquence de déformation, l'évolution du potentiel/courant est quasi nulle pour la polarisation à $6 \text{ V}/\mu\text{m}$; alors qu'une faible augmentation a été observée pour la polarisation à $8 \text{ V}/\mu\text{m}$; tandis que la variation du courant /et de potentiel en fonction de la fréquence d'excitation est plus importante pour un MG polarisé à $11 \text{ V}/\mu\text{m}$. Ce résultat est directement dû à l'alignement des dipôles dans les microfibres, en effet, un faible champ électrique appliqué au MG n'est visiblement pas suffisant pour aligner tous les dipôles des chaînes de PVDF-TrFE, ce qui implique l'annulation de l'effet piézoélectrique local de certains dipôles à l'échelle macroscopique. A partir de $6 \text{ V}/\mu\text{m}$, nous constatons l'effet de polarisation. En utilisant un champ électrique au-dessus de $11 \text{ V}/\mu\text{m}$, nous observons un court-circuit du MG lors de sa polarisation.

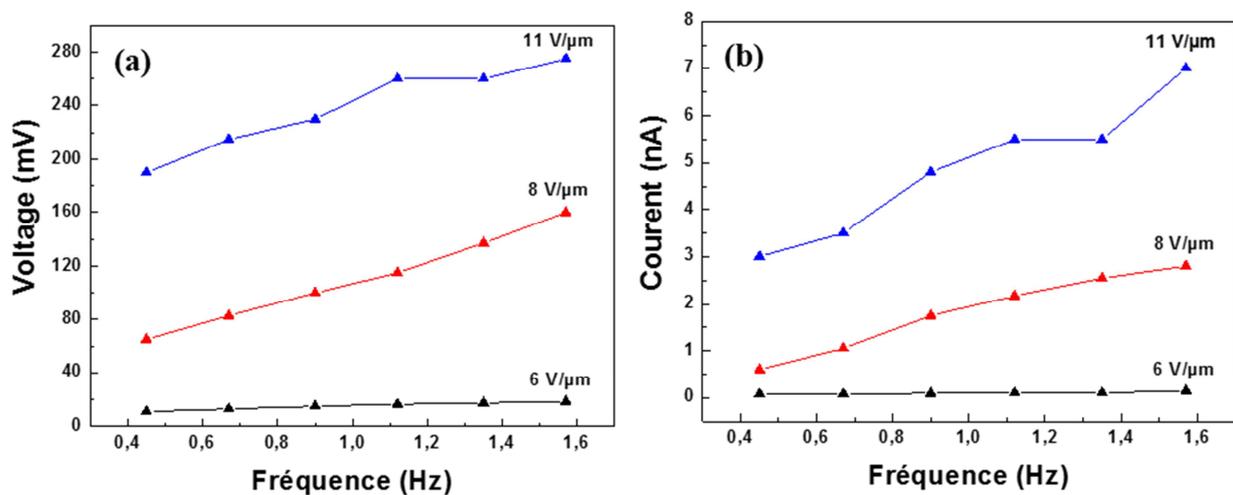


Figure III-6. La relation entre les pics de potentiel électrique de sortie (a) et du courant de sortie (b) en fonction de la fréquence, sous différentes polarisations (déformation = 0,22%).

c. Courant et potentiel électrique générés en fonction de la déformation appliquée

Nous notons que dans cette partie la déformation des microfibres a été calculée mathématiquement : sachant que le substrat de Kapton dont l'épaisseur h , a été courbé avec un rayon de courbure R . Les fibres fines de PVDF-TrFE ont une longueur L et un diamètre D . Parce que $R \gg h$ et $h \gg D$, la déformation des fibres de PVDF-TrFE peut être assimilée à une traction selon l'axe des fibres. Cette déformation est approximativement égale à celle de la surface extérieure du Kapton (Figure III-7).

Cette déformation peut être calculée par la relation : $\varepsilon = h / 2R$. L'épaisseur du substrat Kapton est de $100 \mu\text{m}$. Selon la formule ci-dessus et la valeur de h ($100 \mu\text{m}$) et R (varie entre 2,64 et 2,3), la déformation des nanofibres de PVDF-TrFE varie entre 0,07% -0,17%.

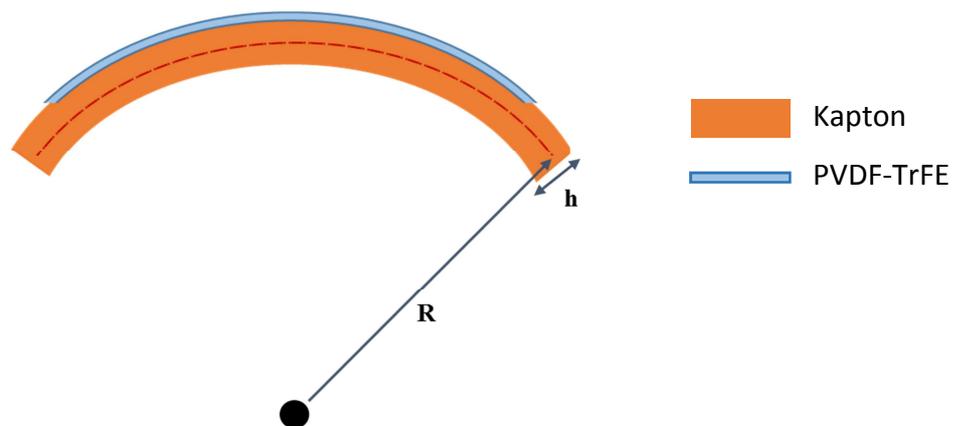


Figure III-7. Schéma démonstratif des déformations de traction dans une fibre piézoélectrique PVDF-TrFE lors de la déformation du substrat Kapton.

Dans cette partie, nous avons étudié d'une part, la variation du courant et du potentiel générés par le MG en fonction de la contrainte appliquée ; et d'autre part, l'influence du champ de polarisation sur les performances du MG. Pour étudier la variation du potentiel électrique et du courant en fonction de la déformation appliquée, l'idée consiste à faire varier la valeur de la déformation de 0,07 à 0,17% et d'observer et d'enregistrer les réponses

en courant et en potentiel électrique du MG. Les Figures III-8(a) et (b) illustrent les variations du courant et du potentiel en fonction de la déformation appliquée au MG. Nous constatons que le voltage et le courant sont proportionnels à la déformation appliquée.

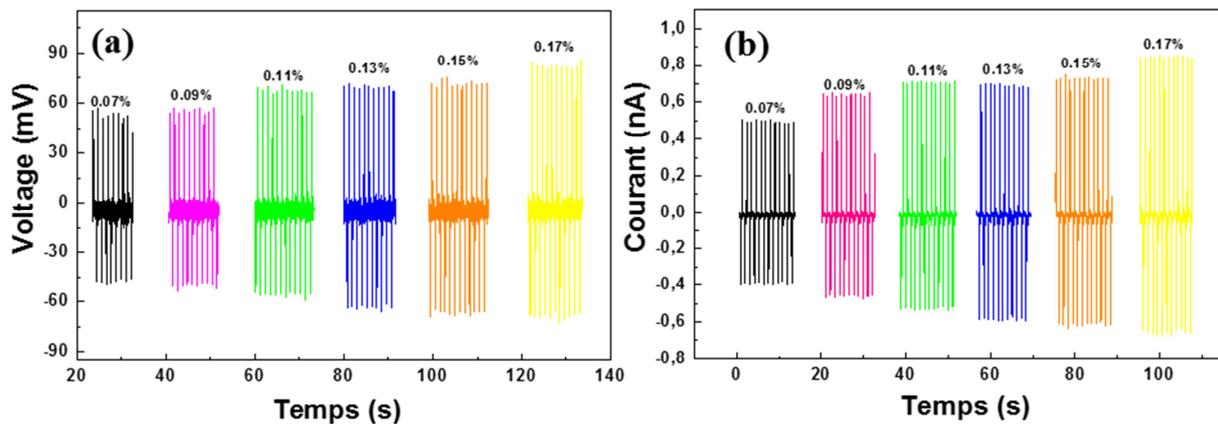


Figure III-8. Performance du MG sous l'impact de différentes déformations, sous une fréquence fixée à 0,9 Hz : le potentiel électrique (a) et le courant de sortie (b) du MG sous différentes déformations allant de 0,07 à 0,17% (polarisation = $8\text{V}/\mu\text{m}$).

Ensuite, nous avons mesuré le courant et le potentiel générés par le MG polarisé avec des champs électriques différents ($6\text{ V}/\mu\text{m}$, $8\text{ V}/\mu\text{m}$ et à $11\text{ V}/\mu\text{m}$) tout en faisant varier la déformation appliquée aux différents générateurs. Les Figures III-9(a) et (b) représentent la variation du courant et du potentiel en fonction de la déformation appliquée au MG. Nous constatons que le courant et le potentiel sont proportionnels à la déformation appliquée au MG. Nous constatons également que les valeurs du potentiel et du courant augmentent également avec la valeur du champ de polarisation, tout en veillant à ne pas trop augmenter la valeur du champ de polarisation pour ne pas court-circuiter le MG.

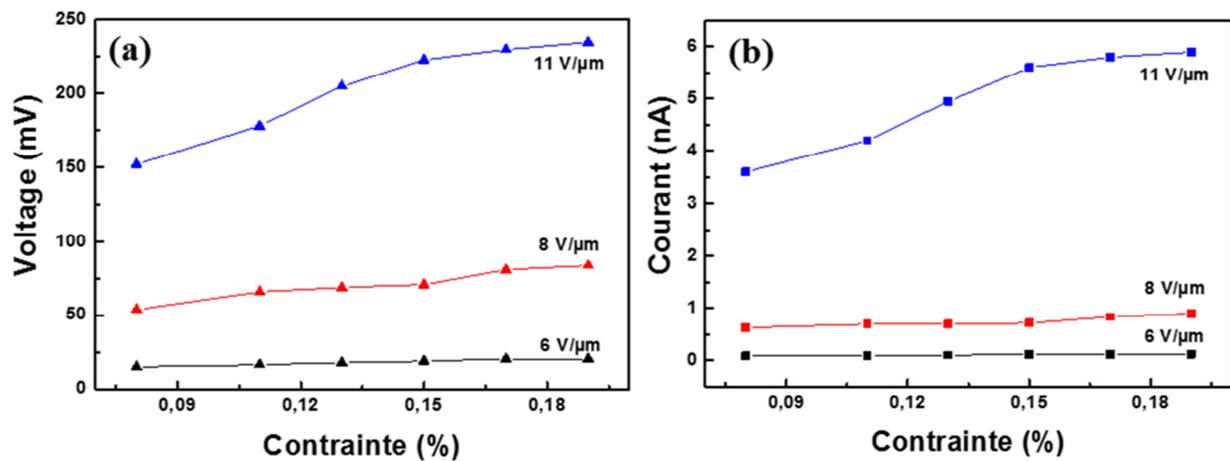


Figure III-9. Relation entre les pics de potentiel électrique de sortie (a) et les pics de courant de sortie (b) en fonction de la déformation appliquée, sous différentes polarisations (fréquence = 0,9 Hz).

d. Connexion en série et en parallèle de deux microgénérateurs

Dans l'objectif d'augmenter la puissance de sortie des microgénérateurs, nous avons connecté deux générateurs ensemble (en série et en parallèle). Ensuite, nous avons appliqué au générateur total une fréquence et une déformation fixées à 0,9 Hz et 0,22 % respectivement.

Dans un premier temps, les deux générateurs sont branchés en série afin d'augmenter le potentiel électrique de sortie par le MG équivalent. Dans un deuxième temps, les deux générateurs sont branchés en parallèle dans le but d'augmenter la valeur du courant généré par le MG équivalent. Les résultats des tests sont en parfaite concordance avec les lois de l'électricité (Figure III-10). En effet, dans le cas d'une configuration en série, le potentiel équivalent est approximativement égal à la somme des potentiels générés par les deux MGs séparément ; et dans le cas d'une configuration en parallèle, le courant équivalent est approximativement égal à la somme des courants générés par les deux MGs séparément. Nous souhaitons souligner que les deux MGs ne sont pas tout à fait identiques en ce qui concerne l'épaisseur de la couche active : le NG1 possède une épaisseur d'environ 35 μm des fibres de PVDF-TrFE ; or celle du NG2 n'a environ que 25 μm.

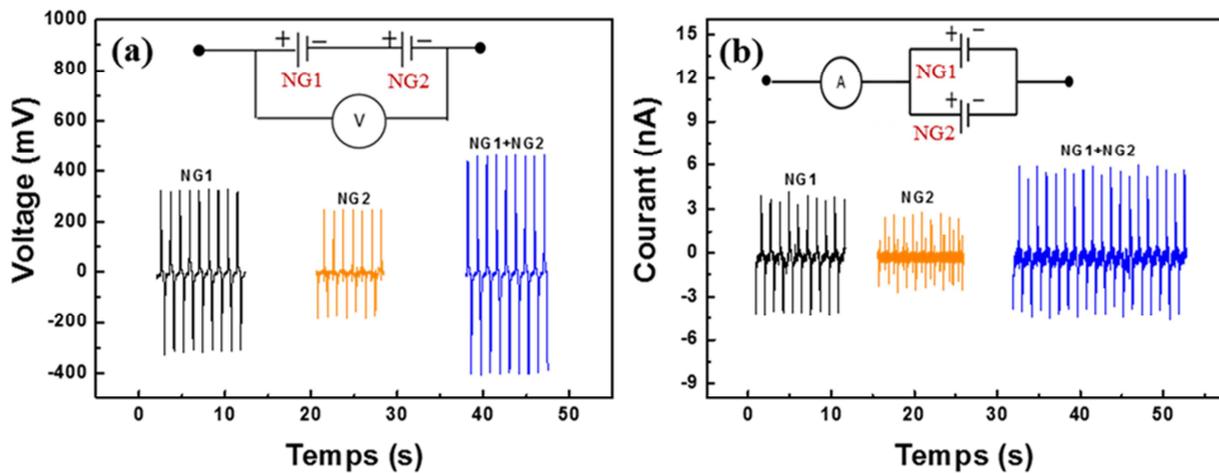


Figure III-10. (a) Le potentiel de sortie des deux MGs connectés en série. (b) Le courant de sortie des deux MGs connectés en parallèle (fréquence = 0,9 Hz, polarisation = 11 V/ μ m, déformation = 0,22 %).

e. Calcul de la puissance générée du MG

Après avoir étudié expérimentalement et tracé la variation du courant et de potentiel générés en fonction de la fréquence et de la déformation appliquée au MG, et ce pour différents générateurs polarisés avec des champs électriques différents, nous avons procédé au calcul de la puissance de sortie des MGs à base des fibres de PVDF-TrFE. En fait, la puissance est donnée par la formule suivante :

$$P(t) = R_L * I^2 \quad \text{(III-1)}$$

Avec I le courant généré par le MG et R_L l'impédance de charge. L'aspect résistif est dominant dans notre système donc l'impédance du préamplificateur d'une valeur de 100 M Ω (selon la fiche technique de l'appareil) peut être considérée comme une résistance pure.

La Figure III-11(a) représente la puissance de sortie du MG flexible polarisé respectivement à 6 V/ μ m, à 8 V/ μ m et à 11 V/ μ m, en fonction de la fréquence de déformation pour une déformation fixée à 0,22%. Nous remarquons que la puissance de sortie reste quasi-nulle pour un MG polarisé à 6 V/ μ m quel que soit la valeur de la fréquence appliquée. L'évolution de la puissance reste faible pour le MG polarisé à 8 V/ μ m. Par contre,

la puissance augmente d'une manière très significative avec la fréquence pour une MG polarisé à $11 \text{ V}/\mu\text{m}$. En effet, pour ce dernier cas, la valeur de la puissance passe de 0,9 à 5 nW lorsque la fréquence varie de 0,45 à 1,57 Hz.

Même constat pour la variation de la puissance de sortie en fonction de la déformation appliquée sous une fréquence fixée à 0,9 Hz. En effet, La valeur de la puissance délivrée est plus importante dans le cas d'un MG polarisé à $11 \text{ V}/\mu\text{m}$ et soumis à la plus importante valeur de la déformation. Nous constatons sur la Figure III-11(b) que pour une polarisation à $11 \text{ V}/\mu\text{m}$, la valeur de la puissance de sortie passe de 1,2 à 3,5 nW pour une déformation qui varie de 0,08 à 0,19%. Une déformation plus importante du MG génère une quantité plus importante de charges électriques donc un courant plus important.

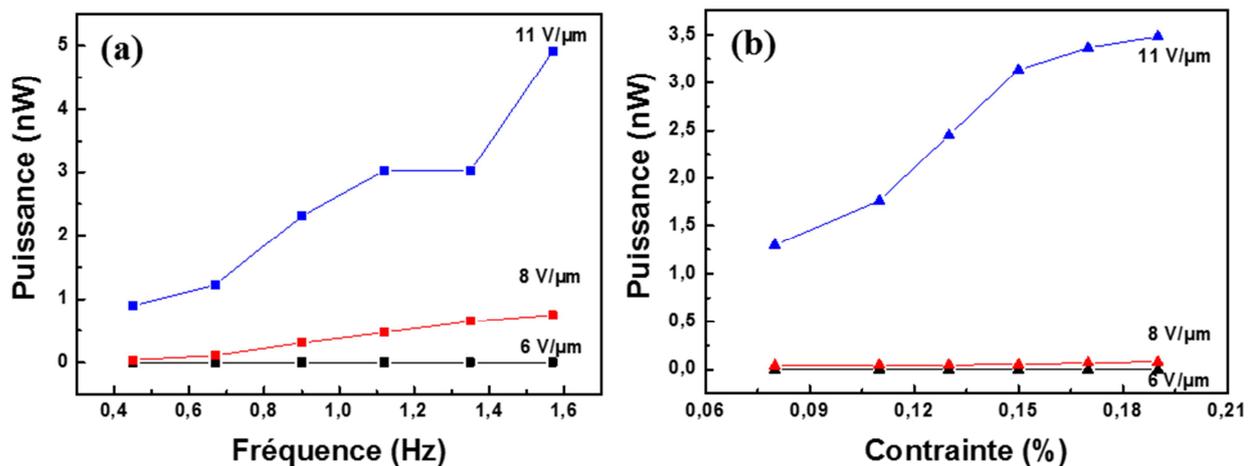


Figure III-11. (a) Influence de la fréquence sur la puissance de sortie du MG. (b) Influence de la déformation sur la puissance de sortie du MG.

III.2 Microgénérateur à base de microfibres de PVDF-TrFE non alignées

III.2.1 Conception du microgénérateurs

Comme dans le cas du MG flexible à base de microfibres alignées de PVDF-TrFE, avant d'entamer les essais expérimentaux, nous avons d'abord fabriqué un microgénérateur à base des microfibres non alignées de PVDF-TrFE. Sa fabrication est réalisée selon le protocole suivant:

- Choix du substrat : un morceau de Kapton de dimensions 2 cm x 2,5 cm (100 μm d'épaisseur, Goodfellow) a été utilisé comme substrat.
- Fabrication de l'électrode inférieure : une couche d'accrochage en Ti d'une épaisseur de 100 nm a d'abord été déposée par méthode de pulvérisation cathodique sur le substrat de Kapton, suivie d'une couche d'or d'une épaisseur de 500 nm. Pour la connectique, un fil conducteur en cuivre est relié à la couche d'Or par une pâte d'argent.
- Dépôt des microfibres de PVDF-TrFE : le substrat en Kapton doré est placé au centre du collecteur pour effectuer le procédé de l'électrospinning, pour obtenir directement une couche de microfibres en vrac sur le substrat. Nous avons utilisé le même processus expérimental expliqué dans le chapitre précédent. Après une durée de 30 min du procédé d'électrofilage, une couche épaisse de microfibres de PVDF-TrFE d'environ 300 μm d'épaisseur a été collectée. Cette couche a été ensuite taillée avec précaution sur le collecteur selon la dimension du Kapton.
- Dépôt de l'électrode supérieure : une couche en aluminium de 700 nm d'épaisseur a été évaporée sur la couche de microfibres à travers un masque (dimensions 2 cm x 1 cm). Un second fil a ensuite été connecté à cette électrode.
- Enrobage du dispositif : une couche de 0,5 mm de PDMS a été déposée sur le dispositif pour la protection diélectrique. Le dispositif avec la couche de PDMS a été mis dans un dessiccateur soumis à vide pour évacuer les micro-bulles d'air induites lors de la préparation de la solution en PDMS et le dépôt du PDMS. Pour

le séchage de la couche de PDMS, l'échantillon a été placé dans une étuve préchauffée à une température de 70°C pendant 2h. La Figure III-12 montre les étapes de fabrication du MG.

- Polarisation du dispositif : après le procédé de fabrication du MG, nous avons utilisé la même méthode de polarisation thermique que les précédents MGs. Afin d'aligner les dipôles dans la même direction, à l'intérieur de nos fibres. Pour ce faire, une tension de 3,3 kV (11 V/ μm) est appliquée entre les deux électrodes du MG d'une façon continue et sans rupture pendant une heure.

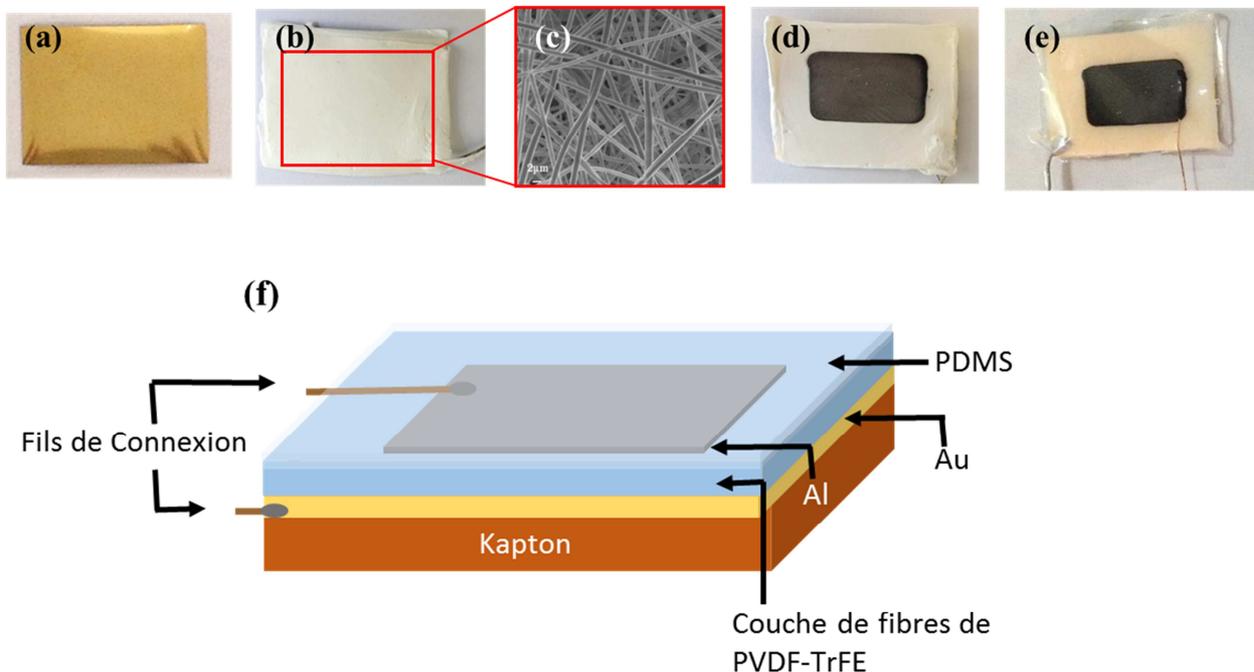


Figure III-12. Etapes de fabrication du MG à base des microfibres de PVDF-TrFE en vrac : (a) Substrat en Kapton doré ; (b) Couche des microfibres de PVDF-TrFE électrofilées sur le substrat Kapton/Au ; (c) Image MEB des microfibres PVDF-TrFE électrofilées ; (d) Evaporation d'électrode supérieure en aluminium (700 nm) à travers un masque (0,7 cm x 1 cm) ; (e) Dispositif final avec fils de connexion, entièrement protégé par une couche de PDMS ; (f) Schéma illustratif du MG à base des microfibres de PVDF-TrFE.

III.2.2 Essais expérimentaux

III.2.2.1 Description du banc de tests

Pour les MGs à base des microfibres de PVDF-TrFE en vrac, la récupération d'énergie se fait par une sollicitation en compression sur le MG. Le banc de tests est constitué d'un poids suspendu à un fil relié à un moteur linéaire qui est commandé par ordinateur ; d'un système d'acquisition des données et d'une interface graphique développée sous *Labview* pour visualiser et enregistrer les données ; d'un préamplificateur de tension (Stanford Research Systems, modèle SR560) et d'un préamplificateur de courant (Stanford Research Systems, modèle SR570). Le MG est placé en face du poids comme l'indique la Figure III-13. L'objet utilisé pèse 193,4 g et il est suspendu à une hauteur (H) qui varie de 3 à 9 mm. La hauteur de l'objet par rapport à l'emplacement du MG est contrôlée par le moteur linéaire.

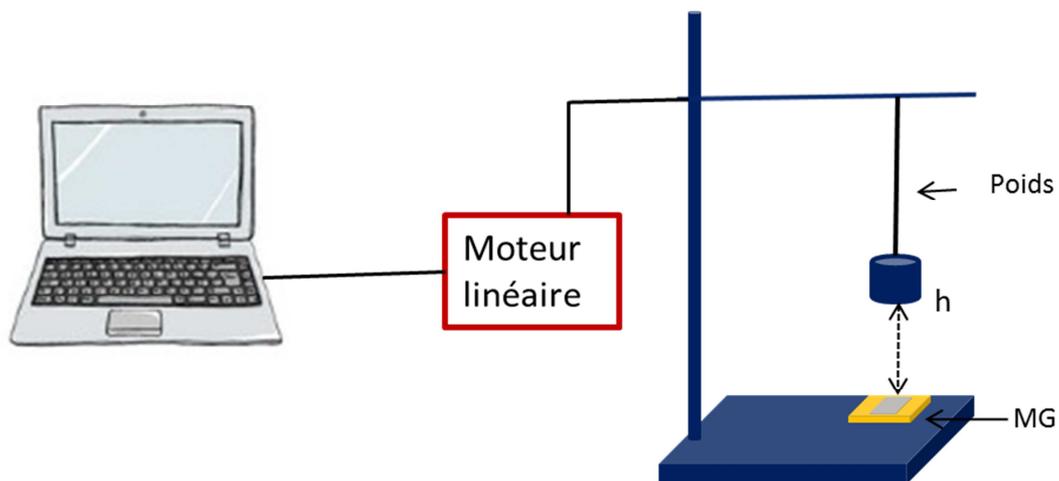


Figure III-13. Schéma du montage expérimental illustrant la méthode utilisée pour appliquer des forces induites par la chute libre d'un poids sur le MG.

III.2.2.2 Tests des performances du microgénérateur

a. Test de polarité

Les tests de polarité directe et inverse ont été réalisés dans l'objectif de distinguer les signaux générés par le MG des bruits appelés également les effets artificiels. Comme pour

les précédents essais réalisés sur les MGs à base des microfibres alignées, afin d'avoir une meilleure qualité de mesure et d'éliminer les perturbations rayonnée qui pourraient influencer les résultats de mesures, l'ensemble des tests expérimentaux présentés dans ce paragraphe sont réalisés dans une chambre de Faraday.

Nous avons fixé la fréquence à 1,2 Hz et maintenu la distance entre le poids et le MG à 3 mm. La chute libre du poids sur notre MG donne naissance à un courant. La Figure III-14(a) donne la valeur du courant en polarisation directe. Un courant crête à crête de 400 nA a été relevé. La Figure III-14(b) illustre la forme du courant obtenu pour une polarité inverse, sa valeur crête à crête est aussi de 400 nA. Ces résultats obtenus en polarité directe et inverse confirment que le signal mesuré est un signal utile généré par notre MG et non pas un bruit externe.

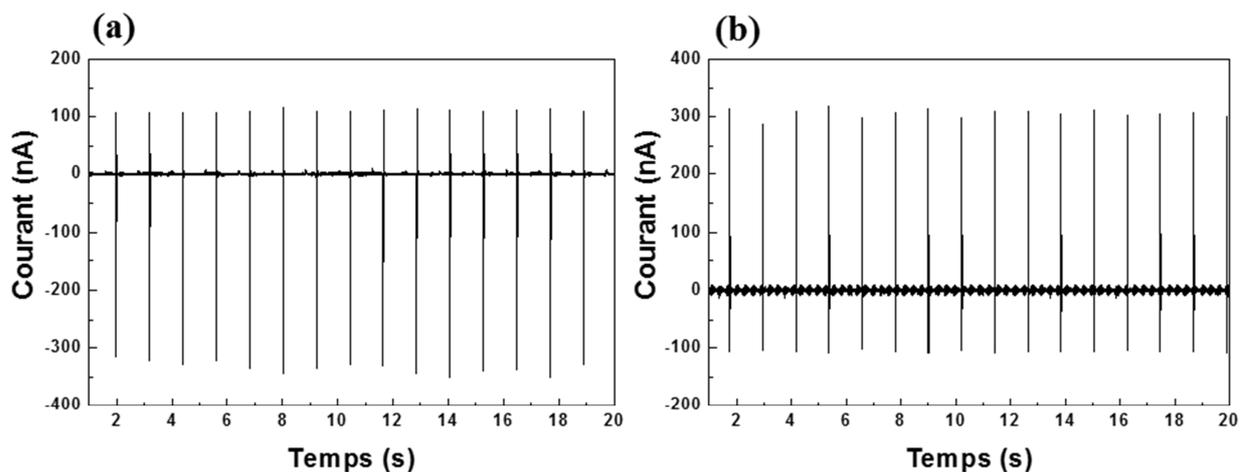


Figure III-14. Courant de court-circuit d'un MG à base des microfibres de PVDF-TrFE en vrac en polarité direct (a) et en polarité inverse (b).

b. Variation du potentiel électrique et du courant en fonction de la déformation appliquée

Dans ce test expérimental, le poids est fixé à 193,4 g, la variation de la force de compression sur le MG est obtenue en variant la distance entre le MG et le poids. Cette distance a été variée entre 3 et 9 mm avec un pas de 1 mm et elle est contrôlée par le moteur linéaire. Etant donné que le pas et la distance sont relativement faibles ; tout

changement de trajectoire du poids lors de sa chute libre durant les essais pourrait induire des erreurs relativement importantes sur les résultats de mesures. Par conséquent, pour garder le mouvement (la chute) vertical du poids lors de sa chute libre, il a été placé dans un tube vertical. En actionnant le moteur, le poids chute sur le MG induisant un potentiel électrique et un courant. Pour une meilleure exploration des résultats de tests, nous avons reproduit le même test plusieurs fois avec la même valeur de distance entre le poids et le MG.

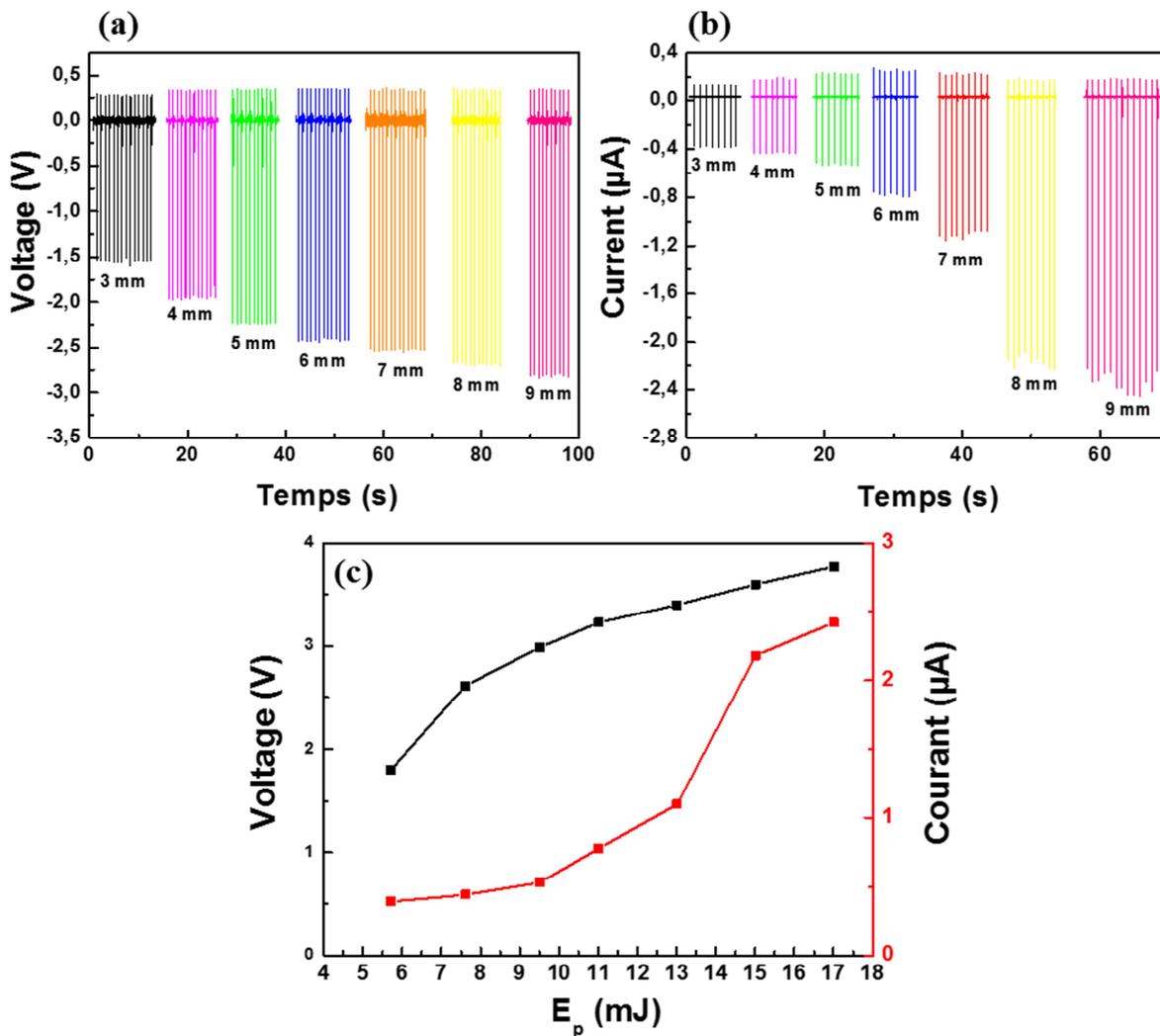


Figure III-15. (a) Le potentiel électrique de sortie du MG en fonction de la distance entre le poids et le MG. (b) Le courant de sortie généré par le MG en fonction de la distance entre le poids et le MG. (c) Allure du potentiel/ courant de sortie de MG, en fonction de l'énergie potentielle (fréquence = 1,2 Hz, polarisation = 11 V/µm).

Les Figures III-15(a) et (b) illustrent respectivement la variation du potentiel électrique et du courant en fonction de la hauteur « h ». Nous constatons que le potentiel électrique et le courant augmentent avec la distance entre le poids et le MG. Le courant atteint sa valeur maximale avoisinant 2,5 μA , pour une hauteur de chute maximale égale à 9 mm avec une fréquence de chute de 1,2 Hz. Quant au potentiel, sa valeur maximale est obtenue et égale à 2,8 V pour la même hauteur et la même fréquence de chute du poids.

La Figure III-15(c) montre l'évolution du potentiel électrique et du courant générés par le MG en fonction de l'énergie potentielle due aux différentes hauteurs. Elle est calculée selon la relation suivante :

$$E_p = m * g * h \quad (\text{III-2})$$

Avec : m la masse,

g la gravité,

h la hauteur entre le poids et le microgénérateur.

Nous observons que le potentiel ainsi que le courant de sortie augmentent en fonction de l'énergie potentielle du poids. En effet, en augmentant la hauteur du poids, ce dernier possède une plus importante énergie potentielle, et qui implique qu'une force plus importante sera appliquée sur le MG. Ceci conduira à un potentiel/courant de sortie plus important du MG.

III.3 Conclusion

L'électrofilage des microfibres de PVDF-TrFE a permis de les intégrer très facilement dans la fabrication de deux types de microgénérateurs flexibles : le premier type de MG a été fabriqué en utilisant des microfibres alignées parallèlement. Ce microgénérateur est sollicité en flexion et peut générer un potentiel maximal de 270 mV et un courant de 7 nA. Les réponses électriques (courant et potentiel électrique) en fonction de la fréquence et de la déformation appliquée ont été étudiées et ont montré que les pics d'impulsions générés augmentent aussi bien en fonction de la fréquence qu'avec la déformation appliquée. On pourra également noter que ces microgénérateurs peuvent être connectés en série pour augmenter le potentiel électrique de sortie, ou en parallèle pour augmenter le courant de sortie, cela nous permettra d'intégrer plusieurs dispositifs ensemble pour avoir la puissance de sortie adaptée au besoin pour alimenter des dispositifs utilisés (par ex. les capteurs). Le deuxième MG a été fabriqué avec des microfibres en vrac, il est sollicité en compression à l'aide d'un poids de masse de 193,4 g, dont la hauteur de chute est contrôlée. Ce microgénérateur délivre un potentiel qui peut atteindre jusqu'à 2,8 V et un courant d'environ 2,5 μ A pour une hauteur de chute de 9 mm. L'influence de la force appliquée sur la performance de ce microgénérateur a été étudiée, cela nous a démontré que le potentiel et le courant générés augmentent avec la force appliquée sur le MG.

III.4 Références

- [1] M. Li *et al.*, "Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 433–438, 2013.
- [2] N. Godbout and S. Lacroix, "Characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 338–348, 2003.
- [3] Z. Pi, J. Zhang, C. Wen, Z. Zhang, and D. Wu, "Flexible piezoelectric nanogenerator made of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) thin film," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 33–41, 2014.
- [4] J. Chang and L. Lin, "Large array electrospun PVDF nanogenerators on a flexible substrate," in *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, 2011, pp. 747–750.

Chapitre IV Modélisation numérique et tests expérimentaux des nanogénérateurs piézoélectriques à bases des nanofils de ZnO

IV.1 Méthodes de modélisation des systèmes physiques	115
IV.1.1 Méthodes analytiques	115
IV.1.2 Méthodes semi-numériques	116
IV.1.3 Méthodes numériques	116
IV.1.3.1 Modélisation numérique par éléments finis en 3D	116
IV.2 Modélisation et dimensionnement numérique d'un nanofil de ZnO	117
IV.2.1 Modélisation numérique d'un nanofil de ZnO en flexion	117
IV.2.1.1 Influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique	124
IV.2.2 Modélisation numérique d'un nanofil de ZnO en compression	126
IV.2.2.1 Influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique	127
IV.2.3 Modélisation d'un réseau de nanofils	128
IV.2.3.1 Potentiel généré sous une force statique	129
IV.2.3.2 Potentiel généré sous une pression périodique	129
IV.3 Nanogénérateur à base de nanofils de ZnO	130
IV.3.1 Conception du nanogénérateur	130
IV.3.2 Essais expérimentaux	134
IV.3.2.1 Présentation du banc de tests	134
IV.3.2.2 Tests des performances du nanogénérateur de ZnO sous vibration	136
IV.3.2.3 Tests des performances du nanogénérateur de ZnO sous une force compression	141
IV.4 Conclusion	143
IV.5 Références	144

Ce chapitre se décompose en deux parties. La première partie est consacrée à la modélisation et à l'étude des performances d'un nanofil de ZnO en flexion et en compression, par la méthode des éléments finis. Ensuite, l'influence des différents paramètres géométriques tels que : le rapport d'aspect, le rayon et la longueur du nanofil sur le potentiel piézoélectrique généré sera détaillée.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la conception d'un nanogénérateur d'électricité à base de nanofils verticaux de ZnO. Ce type de nanogénérateurs vise des applications aéronautiques. Le nanogénérateur peut récupérer l'énergie de vibration de l'avion et la convertir en électricité. L'énergie récupérée est destinée à alimenter des capteurs afin de les rendre autonomes. Une batterie de tests et d'essais expérimentaux réalisée au laboratoire pour évaluer les performances de notre nanogénérateur sera présentée et commentée.

IV.1 Méthodes de modélisation des systèmes physiques

Les sciences de l'ingénieur (physique, mécanique des solides et des fluides, thermodynamique, calculs des structures et des contraintes, calculs des champs électromagnétiques,...) permettent de décrire le comportement physique des systèmes grâce à des équations aux dérivées partielles. La méthode des éléments finis est l'une des méthodes numériques les plus utilisées actuellement pour résoudre, d'une manière efficace, ces équations, mais elle nécessite l'utilisation intensive de l'ordinateur. Le principal atout de cette méthode est qu'elle peut s'appliquer à la majorité des problèmes rencontrés dans la pratique : problèmes stationnaires ou non stationnaires, linéaires ou non linéaires, concernant des structures géométriques quelconques à une, deux ou trois dimensions. Elle permet la détermination, d'une façon locale et globale, de la variable représentant les phénomènes étudiés en tout point du domaine analysé. Elle permet aussi de déterminer la performance du dispositif étudié.

Dans la littérature, nous avons constaté que peu de travaux sont consacrés à la modélisation des nanofils de ZnO [1-4]. Face à ce constat et vue l'importance de la modélisation, dans l'étude des systèmes physiques, nous avons jugé utile de nous intéresser d'abord aux différentes méthodes de modélisation des systèmes physiques trouvées dans la littérature, ensuite d'en choisir une et de modéliser un nanofil de ZnO. La recherche bibliographique nous a permis de classer les méthodes de modélisation des systèmes physiques en trois grandes catégories : méthodes analytiques, méthodes numériques et méthodes semi-numériques (ou semi-analytiques).

IV.1.1 Méthodes analytiques

Ce type de modèle est basé sur la résolution formelle des équations aux dérivées partielles (EDP). Les méthodes analytiques permettent de réduire le temps de calcul par rapport aux méthodes numériques. Cependant elles ne peuvent être appliquées qu'à des

géométries relativement simples et souvent elles nécessitent des hypothèses assez fortes, donc le modèle proposé est souvent loin de la réalité.

IV.1.2 Méthodes semi-numériques

Ces méthodes constituent un bon compromis entre les méthodes numériques relativement gourmandes en temps de calcul et les modèles analytiques qui ne sont applicables que pour des géométries simples. En effet, certaines grandeurs physiques sont difficilement calculables analytiquement telle que le flux magnétique dans les machines électriques et sa trajectoire ; tandis que numériquement et par des logiciels de simulations, il est assez aisé de visualiser les lignes de flux et de suivre sa trajectoire. Les méthodes semi-numériques nous offrent l'avantage de calculer ces grandeurs numériquement puis de les utiliser dans des modèles analytiques.

IV.1.3 Méthodes numériques

Les modèles numériques (éléments finis, volumes finis, différences finies,...) permettent de traiter des géométries complexes avec une bonne précision, mais leur inconvénient réside dans le temps de calcul. Malgré des temps de calculs importants, nous avons décidé d'utiliser la méthode des éléments finis dans le cadre de cette thèse. De ce fait, un intérêt particulier lui a été réservé.

IV.1.3.1 Modélisation numérique par éléments finis en 3D

La méthode des éléments finis (MEF) est une méthode utilisée depuis longtemps par les mécaniciens, son principe est le suivant :

- discrétiser : découper le domaine (D) en éléments (triangles ou quadrilatères, rectilignes ou curvilignes) reliés entre eux par un nombre fini de points où les potentiels nodaux sont les inconnues du problème.

- écrire sous forme intégrale les équations aux dérivées partielles « EDP ».
- assembler les intégrales élémentaires pour obtenir la fonction totale.

$$\iint_s \rightarrow \sum \iint_e$$

- résoudre le système d'équations algébriques écrit sous forme matricielle, après prise en compte des conditions aux limites (et une bonne numérotation des nœuds).

IV.2 Modélisation et dimensionnement numérique d'un nanofil de ZnO

Dans cette partie, nous étudierons la variation de la distribution du potentiel électrique généré par l'effet piézoélectrique dans un nanofil de ZnO en fonction de ses dimensions et de la force qui lui est appliquée. Dans un premier temps, nous modéliserons le nanofil de ZnO en flexion et nous étudierons l'influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique généré. Ensuite, nous modéliserons le nanofil de ZnO en compression et nous mettrons en évidence la relation entre le potentiel électrique généré et les paramètres géométriques du nanofil de ZnO.

IV.2.1 Modélisation numérique d'un nanofil de ZnO en flexion

La MEF permet de résoudre de manière discrète une EDP dont on cherche une solution approchée « suffisamment » fiable. De manière générale, cette EDP porte sur une fonction u , définie sur un domaine. Elle comporte des conditions aux limites permettant d'assurer l'existence et l'unicité d'une solution. Sauf cas particuliers, la discrétisation passe par une redéfinition et une approximation de la géométrie, on considère donc le problème posé sur la géométrie approchée par un domaine polygonal ou polyédrique par morceaux. Une fois la géométrie approchée définie, il faut choisir un espace d'approximation de la solution du problème. Dans la MEF, cet espace est défini à l'aide du maillage du domaine (ce qui explique aussi pourquoi il est nécessaire d'approcher la géométrie). Le maillage du domaine permet d'en définir un pavage dont les pavés sont les éléments finis.

Dans notre étude, le calcul numérique du potentiel électrique dans chaque point des nanofils, revient à résoudre l'Equation (IV-1) qui est une équation mécanique reliant le tenseur des contraintes T à la force F appliquée au nanofil ; et l'équation de Poisson (IV-2) qui relie le vecteur de déplacement électrique D à la densité de charge ρ_v . Les équations (IV-1) et (IV-2) sont reliées par les équations piézoélectriques (IV-3) et (IV-4).

$$-\nabla \cdot T = F \quad (IV-1)$$

$$\nabla \cdot D = \rho_v \quad (IV-2)$$

$$T_p = C_{pq} \cdot S_q - \varepsilon_{kp}^t \cdot E_k \quad (IV-3)$$

$$D_i = e_{iq} \cdot S_q + \varepsilon_{ik}^t \cdot E_k \quad (IV-4)$$

Avec : S_q le vecteur déformation,

C_{pq} le tenseur des constantes élastiques linéaires,

e_{iq} le tenseur des coefficients piézoélectriques,

ε_{ik}^t le tenseur des permittivités diélectriques,

E_k le vecteur champ électrique.

Pour résoudre les équations (IV-1), (IV-2), (IV-3) et (IV-4), nous avons utilisé un logiciel de modélisation numérique basé sur la méthode des éléments finis, *COMSOL Multiphysics*. Il s'agit d'une plateforme logicielle générale qui permet la modélisation et la simulation des phénomènes physiques. Le logiciel *COMSOL Multiphysics* contient plusieurs modules d'applications optionnels offrant des interfaces spécialisées notamment en mécanique linéaire et non linéaire, en acoustique, en écoulement, en transfert de chaleur, en électromagnétisme, en MEMS, etc. Pour le travail de cette thèse, nous avons utilisé le module MEMS de *COMSOL Multiphysics*, qui est constitué de plusieurs sous modules. Dans notre cas, pour modéliser le nanofil de ZnO, nous avons utilisé le sous module piézoélectrique qui effectue le couplage entre les grandeurs mécaniques et électriques. Le sous module piézoélectrique permet de calculer le potentiel électrique en chaque point du nanofil de ZnO.

Toute simulation numérique par éléments finis en utilisant le logiciel *COMSOL Multiphysics* s'effectue en quatre étapes principales : choix de la géométrie et la sélection

des matériaux utilisés, choix des conditions aux limites, le maillage de la structure et enfin, la simulation et l'exploitation des résultats obtenus.

a. Choix de la géométrie et des matériaux

Toute simulation par éléments finis commence par la réalisation de la géométrie en 2D ou en 3D, soit en utilisant directement *COMSOL Multiphysics* pour les géométries simples, soit à l'aide d'un logiciel de CAO pour les géométries complexes. Pour la modélisation de notre nanofil de ZnO, nous utilisons directement le logiciel *COMSOL Multiphysics*. Nous effectuons une hypothèse simplificatrice : nous supposons que le nanofil de ZnO est un cylindre avec une section uniforme de diamètre $D = 50$ nm et de longueur $L = 800$ nm (Figure IV-1(a)).

<i>Symbol</i>	<i>Nom</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unité</i>
ρ	Masse volumique	6580	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
γ	Module de Young	129	GPa
ν	Coefficient de poisson	0,349	1
ϵ_r	Permittivité relative	$\begin{pmatrix} 7,77 & 0 & 0 \\ 0 & 7,77 & 0 \\ 0 & 0 & 8,91 \end{pmatrix}$	1
C_{pq}	Module d'élasticité	$\begin{pmatrix} 207 & 117,7 & 106,1 & 0 & 0 & 0 \\ 117,7 & 207 & 106,1 & 0 & 0 & 0 \\ 106,1 & 106,1 & 209,5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 44,8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 44,6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 44,65 \end{pmatrix}$	$\text{G} \cdot \text{m}^{-1}$

Tableau IV-1. Principales caractéristiques du ZnO utilisées dans la simulation numérique [1].

Pour le choix des matériaux, *COMSOL Multiphysics* possède une large bibliothèque de matériaux, mais nous avons choisi de créer une nouvelle bibliothèque de matériaux baptisée « ZnO ». Une fois celle-ci créée, nous l'associons à la géométrie tracée préalablement. Les principales constantes piézoélectriques et élastiques de ZnO utilisées dans la simulation

numérique pour résoudre notre système d'équations sont tirées de la littérature et sont résumées dans le Tableau IV-1 [1].

b. Conditions aux limites

Les conditions que nous imposons aux limites du domaine de calcul permettent de prendre en compte des liens qui existent entre le domaine représenté et le reste du domaine que nous ne modélisons pas dans le calcul. C'est à partir de ces conditions limites imposées que le logiciel *COMSOL Multiphysics* pourra calculer et converger vers une solution issue de la résolution des équations des physiques choisies. Ce calcul est effectué en résolvant des équations différentielles partielles de manière discrète. Cette étape est donc la plus importante, car chaque condition limite permet d'assurer l'existence et l'unicité d'une solution. Nous avons choisi quatre conditions aux limites :

- la première est une condition aux limites électriques qui attribue une valeur initiale au potentiel, elle est égale à 0 Volt au pied du nanofil (extrémité encastrée et reliée à la terre) ;
- la deuxième et la troisième sont des conditions aux limites mécaniques : un appui plan et deux contraintes fixes sur la surface inférieure (au contact du substrat) du nanofil ;
- la dernière condition aux limites est l'application d'une force de 70 nN sur un cylindre de 5 nm de hauteur en haut du nanofil (extrémité libre) dans la direction y (qui est perpendiculaire à l'axe c de la structure cristalline du ZnO (voir Figure IV-2(a)).

c. Maillage

La MEF repose sur un découpage de l'espace selon un maillage. Il n'est pas nécessaire que le maillage soit régulier et l'on a tendance à resserrer le maillage sur les zones intéressantes. Plus ce maillage est resserré, plus la solution que l'on obtient par la MEF sera précise et proche de la « vraie » solution de l'EDP. Cependant les calculs sont de plus en plus longs et

gourmands en mémoire et en temps. Pour notre nanofil de ZnO, nous avons choisi un maillage avec des tétraèdres dont la hauteur maximale est de 18 nm et la hauteur minimale est de 1 nm. Ce maillage est assez fin pour permettre de converger vers une solution réaliste, cependant, il peut être judicieux de l'affiner à proximité des conditions limites comme le montre la Figure IV-1(b) où le maillage devient plus fin au pied du fil.

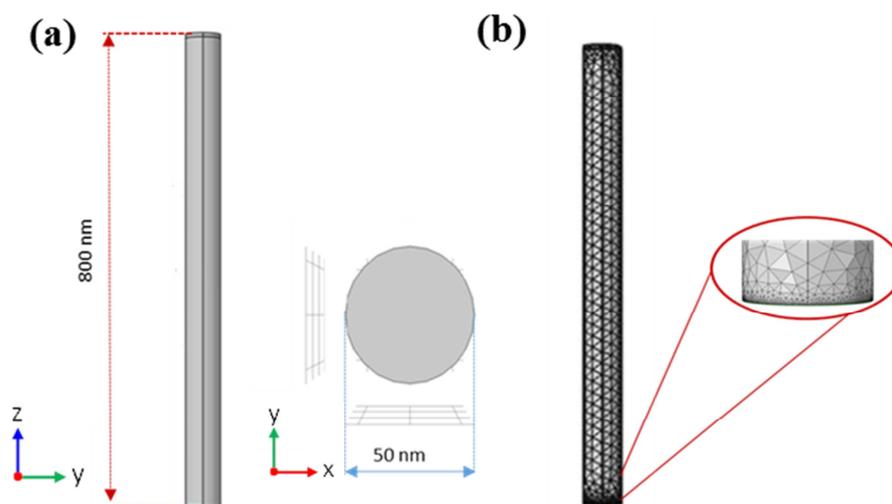


Figure IV-1. (a) Géométrie et coupe transversale du nanofil étudié. (b) Maillage du domaine d'étude pour modélisation sous COMSOL Multiphysics.

d. Résultats de la simulation

Après l'application d'une force de 70 nN sur les 5 derniers nanomètres du nanofil (Figure IV-2(a)), nous constatons une déflexion maximale du nanofil de 270 nm (Figure IV-2(d)). Les contraintes maximales de traction et de compression sont égales à + 5,3 et - 5,8 GPa et elles sont localisées principalement au pied du nanofil (Figure IV-2(b)). En appliquant la relation reliant la contrainte à la déformation grâce au module d'élasticité C (Equation I-5), on obtient le profil de la composante de déformation S_{zz} (Figure IV-2(c)). La relation entre la contrainte et la déformation étant linéaire (Loi de Hooke), le profil de la contrainte est donc

le même que le profil de la déformation. La composante S_{zz} dépend donc de y et de z . La déformation maximale, aussi située au pied du nanofil, est égale à 3,4%.

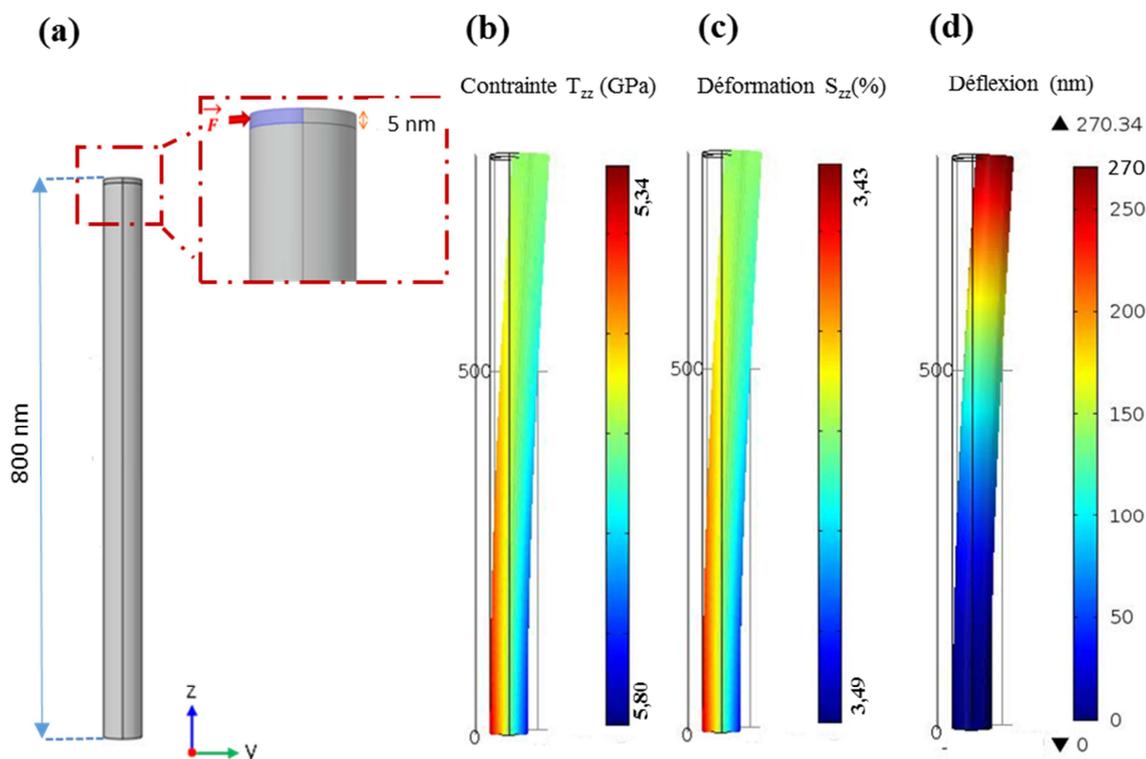


Figure IV-2. (a) Force appliquée sur le nanofil. (b) Profil de la composante zz de la contrainte. (c) Profil de la composante zz de la déformation. (d) Déflexion mécanique de nanofil.

La Figure IV-3(a) montre l'évolution du potentiel électrique généré le long du nanofil en coupe longitudinale sous une sollicitation en flexion. La valeur maximale du potentiel électrique est de + 327 mV sur le côté en traction et de - 259 mV sur le côté en compression. Les résultats obtenus sont en concordance avec ceux obtenus par Gao *et al* [1], malgré que nos paramètres géométriques du nanofil soient légèrement différents des leurs. Les Figures IV-3(b) & (c) montrent l'évolution du potentiel électrique le long du nanofil, aussi bien pour le côté en traction que le côté en compression. On note qu'au sommet du nanofil, la zone où la force est appliquée, la valeur du potentiel positif est la plus élevée, elle est due à l'effet local de la contrainte créée par la force appliquée à cette région. Un phénomène similaire s'est produit sur le côté en compression pour le potentiel négatif. La Figure IV-3(d) montre l'évolution du potentiel électrique le long de l'axe y (section transversale prise à mi-hauteur

du nanofil). Sa valeur est égale à + 250 mV sur la surface latérale en traction et à - 252 mV sur la surface latérale en compression. L'évolution du potentiel électrique à travers cette section est représentée sur la Figure IV-3(e).

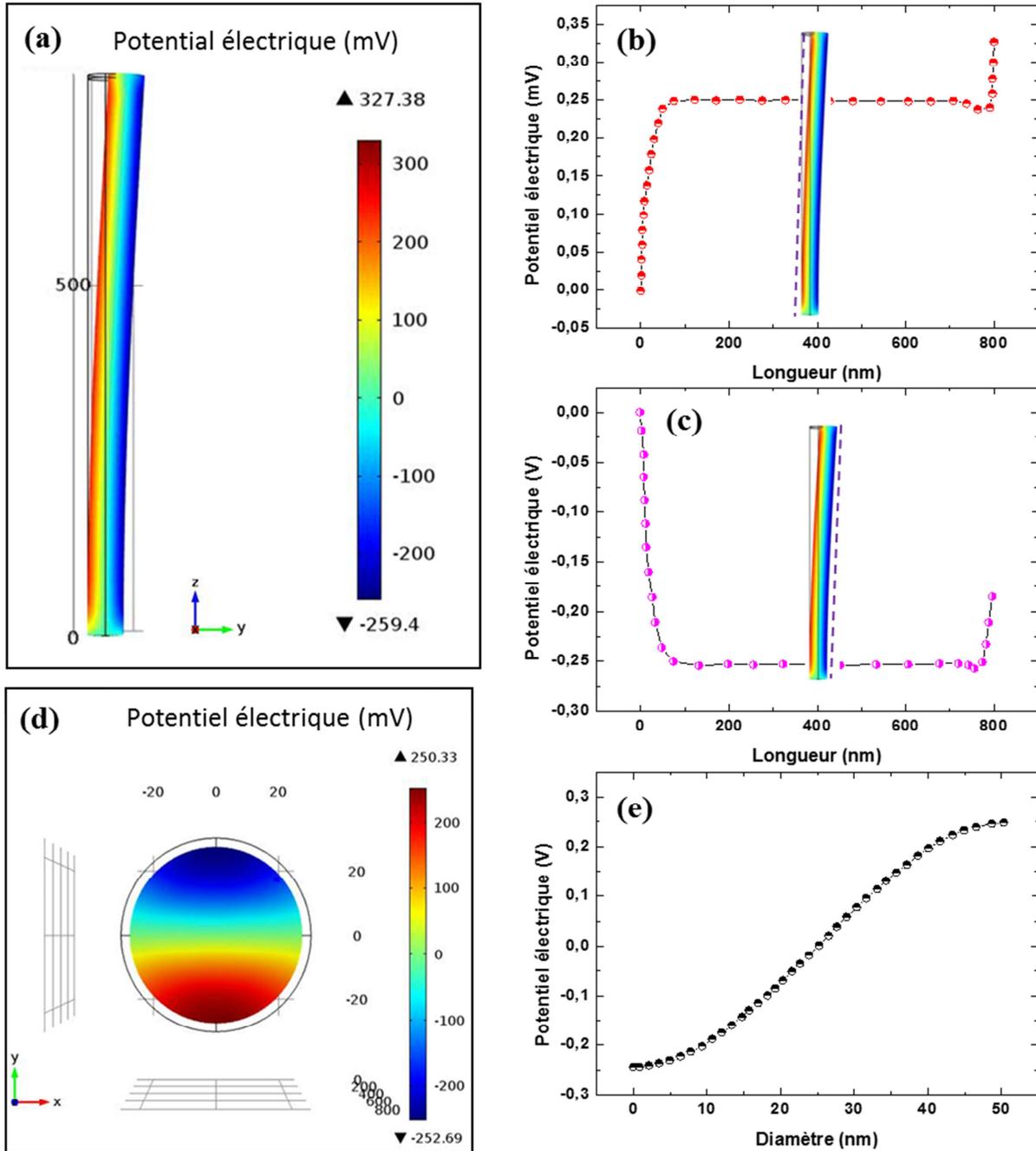


Figure IV-3. Génération du potentiel électrique dans le nanofil ZnO en flexion ($L = 800 \text{ nm}$, $D = 50 \text{ nm}$). (a) Profil du potentiel électrique de la section longitudinale. (b) & (c) La valeur du potentiel électrique le long du nanofil. d) Profil du potentiel électrique de la section transversale. e) La valeur du potentiel électrique en section transversale du nanofil.

IV.2.1.1 Influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique

Il est connu que le potentiel piézoélectrique généré est influencé par la morphologie du nanofil telle que : sa longueur, son rayon ainsi que son rapport d'aspect. Dans un premier temps, afin d'étudier l'impact de la longueur du nanofil sur le potentiel piézoélectrique généré, nous avons fixé la force à 70 nN et le diamètre à 50 nm et nous avons simulé notre système, en utilisant la modélisation numérique par éléments finis décrite précédemment. Les résultats de la simulation montrent que la longueur du nanofil n'influe pas sur la valeur du potentiel électrique récupéré pour une force donnée (Figure IV-4(a)). En effet, si le nanofil est plus long, c'est évident qu'il est plus facile à être déformé et donc sa déformation est plus importante. Mais, cette déformation est répartie sur une longueur du nanofil plus importante, donc pour une force donnée et un diamètre du nanofil fixé, le potentiel généré reste identique.

Et, pour étudier la variation du potentiel généré en fonction du rayon du nanofil, nous avons fixé la valeur de force à 70 nN et la longueur à 800 nm, et nous avons fait varier le rayon du nanofil. Les résultats de la simulation numérique montrent que la valeur du potentiel généré est inversement proportionnelle au rayon du nanofil (Figure IV-4(b)), pour une force donnée et une longueur du nanofil fixée. En fait, la loi de la variation du potentiel en fonction du rayon du nanofil suit une variation du type $1/r$, selon l'Equation (IV-5) [1].

$$V_{max} = \frac{1}{\pi} * \frac{1}{\varepsilon_0 + \varepsilon_{ik}^t} * \frac{F}{E} [e_{33} + 2(1 + \nu)e_{15} - 2\nu e_{31}] \frac{1}{r} \quad (IV-5)$$

Avec : ε_0 la permittivité du vide,
 ε_{ik}^t la Permittivité,
 V_{max} le potentiel électrique maximal,
 ν le coefficient de poisson,
 Y_{max} la déflexion maximale du nanofil selon la direction y .

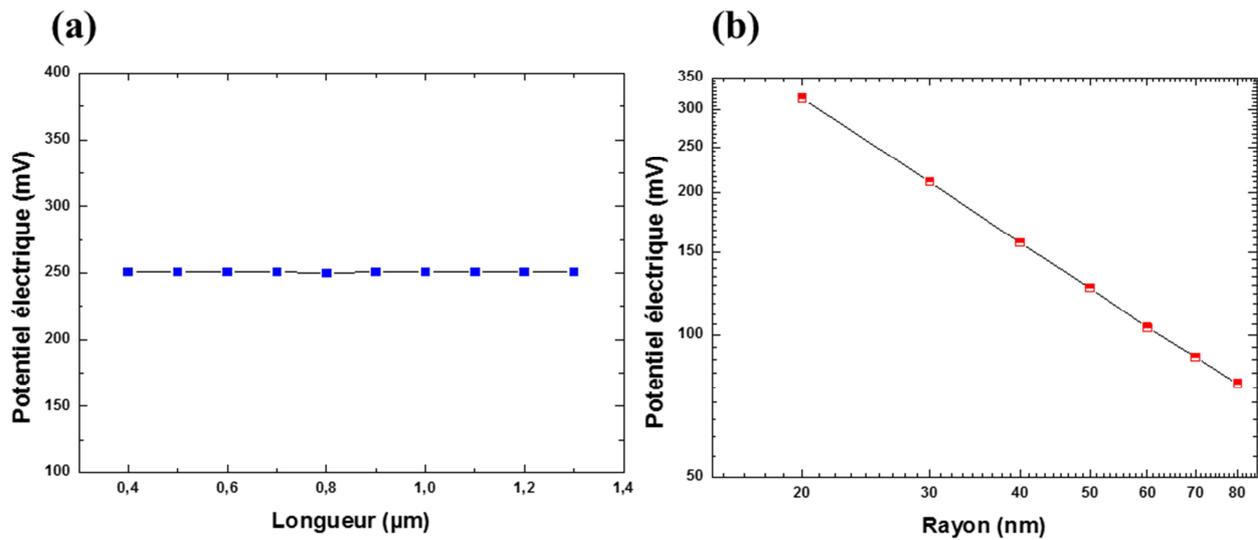


Figure IV-4. (a) Variation du potentiel électrique maximal généré en fonction de longueur du nanofil de ZnO pour une force donnée et un diamètre du nanofil fixé ($F = 70 \text{ nN}$, $D = 50 \text{ nm}$). (b) Variation du potentiel électrique maximal en fonction du rayon du nanofil de ZnO pour une force donnée et une longueur fixée ($F = 70 \text{ nN}$, $L = 800 \text{ nm}$).

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution du potentiel électrique en fonction de la force appliquée pour différents rapports d'aspect du nanofil. L'idée consiste à faire varier la force appliquée au nanofil pour plusieurs rapports d'aspect. Dans notre étude, nous avons choisi trois rapports d'aspect $\alpha = 5, 8, \text{ et } 20$. La Figure IV-5 représente la relation entre le potentiel électrique et la force externe appliquée F pour trois rapports d'aspect. Le calcul montre que, d'une part, pour chaque rapport d'aspect donné, le potentiel est proportionnel à la force appliquée ; d'autre part, plus le rapport d'aspect du nanofil est important, plus la valeur du potentiel est élevée.

La variation du potentiel est linéaire dans le cas de faibles déformations. Pour des déformations importantes, ce modèle de simulation numérique n'est pas valide, un modèle non linéaire est alors nécessaire.

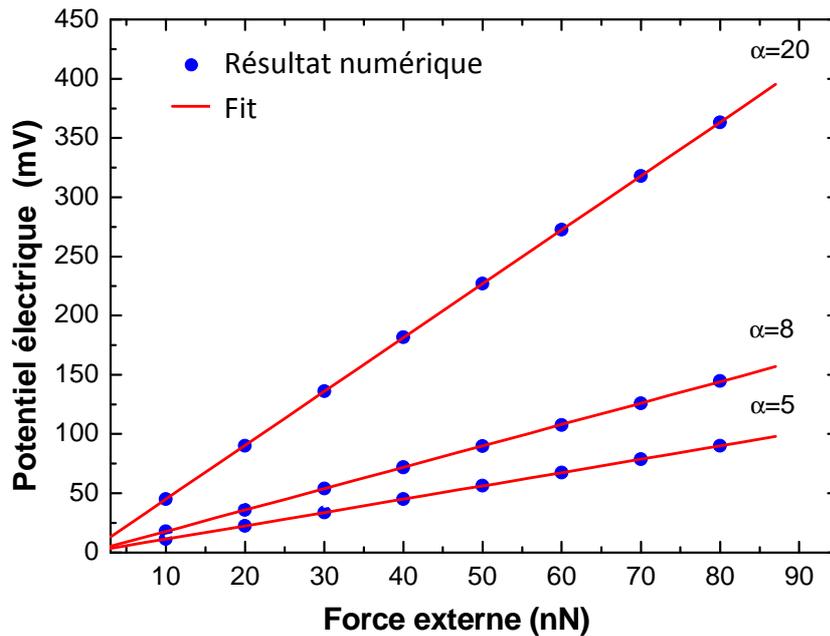


Figure IV-5. Variation du potentiel électrique en fonction de la force externe appliquée pour différents rapports d'aspect.

IV.2.2 Modélisation numérique d'un nanofil de ZnO en compression

Dans cette partie, nous avons soumis le nanofil à une force de compression axiale. Comme pour le cas précédent, nous avons choisi certaines conditions aux limites avant d'aborder la modélisation. Les trois conditions aux limites qui ont été imposées sont : la première est une condition aux limites électrique qui attribue une valeur initiale au potentiel égal à 0 Volt au pied du nanofil ; la deuxième et la troisième sont des conditions aux limites mécaniques, qui sont respectivement : une contrainte fixe sur le bas du nanofil et l'application d'une force de compression de 70 nN dans la direction de z sur le haut du nanofil.

Pour un nanofil de ZnO de $L = 800 \text{ nm}$ et $D = 50 \text{ nm}$, en appliquant une force de compression de 70 nN, nous constatons que la valeur maximale du potentiel avoisine - 2,9 V sur la partie haute du nanofil et le potentiel reste nul en bas du nanofil (Figure IV-6).

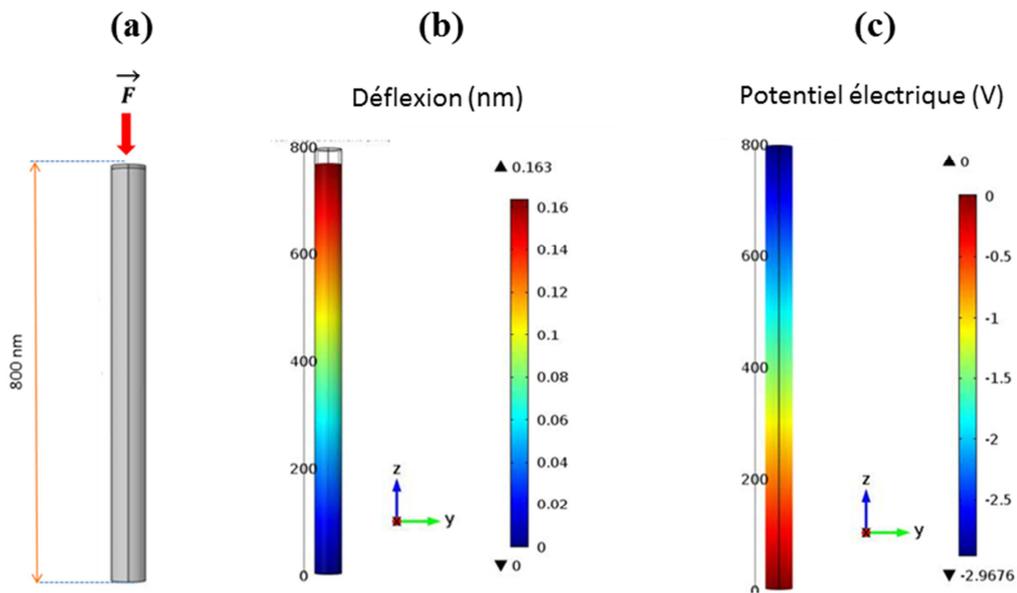


Figure IV-6. (a) Compression de nanofil. (b) Déformation axiale du nanofil. (c) Représentation du profil de potentiel électrique du nanofil de ZnO ($L = 800$ nm et $D = 50$ nm) subissant une compression de 70 nN suivant l'axe z.

IV.2.2.1 Influence des paramètres géométriques sur le potentiel électrique

Comme pour le cas de la flexion, nous souhaitons connaître l'influence de la morphologie du nanofil sur le potentiel piézoélectrique en cas de compression. Dans ce cas et dans un premier temps, nous avons fixé la valeur de la force à 70 nN et le diamètre à 50 nm et en faisant varier la longueur du nanofil. Nous constatons alors que le potentiel électrique généré est linéairement proportionnel à la longueur du nanofil (Figure IV-7(a)). Pour étudier l'influence du rayon du nanofil sur le potentiel généré, la force a été fixée à 70 nN et la longueur à 800 nm et nous avons fait varier le rayon du nanofil. Les résultats de simulation montrent que le potentiel électrique généré est inversement proportionnel au rayon du nanofil de ZnO (Figure IV-7(b)). A partir de ces deux résultats, nous pouvons en déduire que le potentiel électrique généré est plus important lorsque le nanofil est plus long et plus fin. Cette conclusion est cohérente avec le cas du nanofil en flexion.

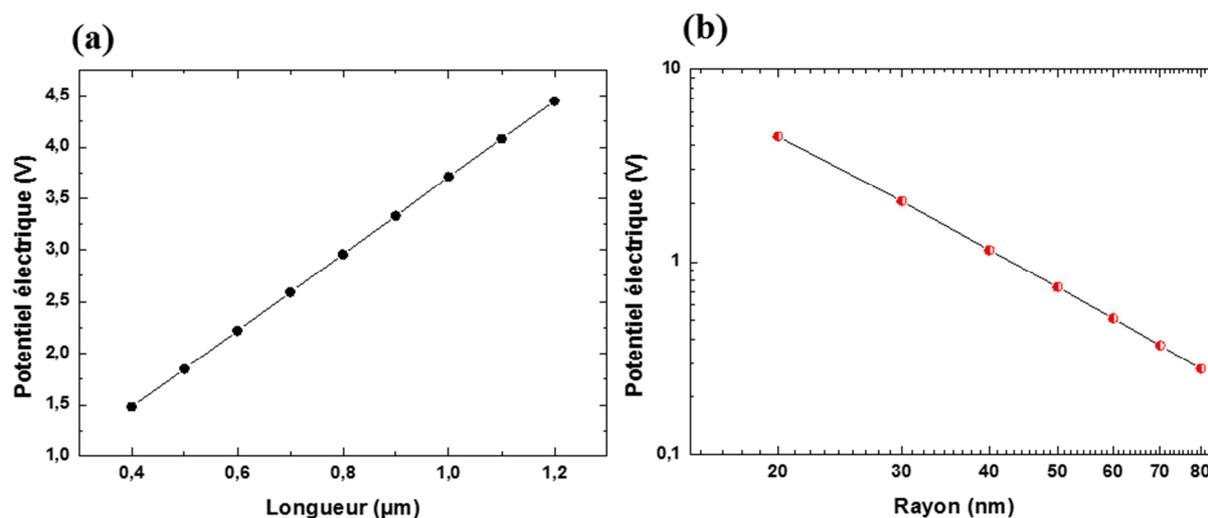


Figure IV-7. (a) Variation du potentiel électrique en fonction de la longueur du nanofil de ZnO ($F = 70$ nN, $L = 700$ nm). (b) Variation du potentiel électrique en fonction du rayon du nanofil de ZnO ($F = 70$ nN, $L = 800$ nm).

Ces résultats de simulation par la MEF nous indiquent que les nanofils de ZnO doivent être fins et longs pour avoir une meilleure performance des dispositifs de récupération d'énergie. Ceci dit un rapport d'aspect trop important conduira à une grande fragilité des nanofils pour les applications postérieures. Généralement, un rapport d'aspect entre 20 et 30 est considéré comme un bon compromis pour la bonne tenue des nanofils (sans s'incliner après la croissance) et pour la robustesse dans les applications. Nos nanogénérateurs à base de nanofils de ZnO seront conçus en respectant ces résultats de simulations.

IV.2.3 Modélisation d'un réseau de nanofils

Les deux cas distincts ont été pris en considération : sollicitations statique (en compression) et périodique (en vibration). Le réseau modélisé possède la caractéristique suivante : 100 nanofils en réseau de (10×10) dont tous les nanofils ont une longueur et diamètre identiques de 800 nm et 50 nm respectivement, avec une surface globale de $1 \mu\text{m}^2$. Le réseau de nanofil est placé entre un substrat de silicium doré (Si/Au) et une

électrode supérieure en aluminium (Al) d'une épaisseur de 200 nm, sachant que le contact ZnO/Al est Ohmique et ZnO/Au est de type Schottky.

IV.2.3.1 Potentiel généré sous une force statique en compression

Dans cette partie, une force statique de $6 \mu\text{N}$ a été appliquée au réseau de nanofils selon l'axe Z, à travers une électrode supérieure. La Figure 8(a) représente la déformation dans le réseau de nanofils et la Figure 8(b) représente le potentiel électrique généré, sa valeur maximale est de $-2,86\text{V}$ sur le haut de réseau nanofils. Nous précisons que l'électrode supérieure et le substrat ont été retirés volontairement afin de mieux illustrer les potentiels générés dans le réseau des nanofils de ZnO.

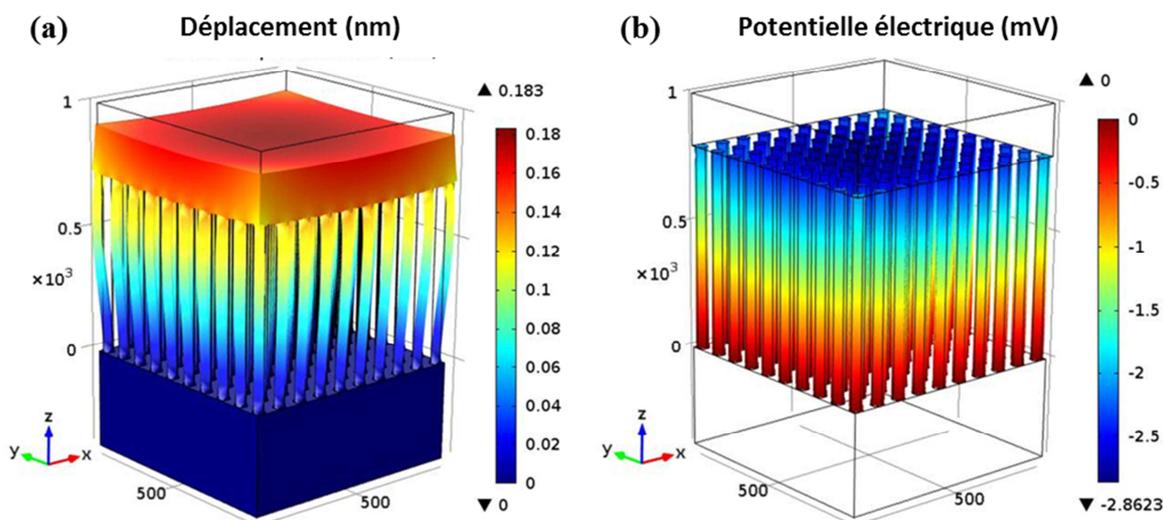


Figure IV-8. (a) Déformation du réseau de nanofils de ZnO sous une force statique en compression de $6 \mu\text{N}$ et (b) le potentiel électrique généré.

IV.2.3.2 Potentiel généré sous une pression périodique

Dans cette partie, nous avons modélisé le même réseau de nanofils décrit dans le paragraphe ci-dessus, en appliquant une pression sinusoïdale et uniforme sur l'électrode

supérieure (équivalent sur le haut de tous les nanofils impliqués) selon l'axe Z. Cette pression varie entre 0.05 and 0.2 nN/nm², pour une période de 2 mS (ce qui correspond à une fréquence de 500 Hz).

La Figure IV-9 montre le potentiel électrique généré pour les différentes pressions appliquées. Nous constatons que le potentiel électrique maximal est de 2,5V pour une pression d'amplitude de 0.2 nN/nm².

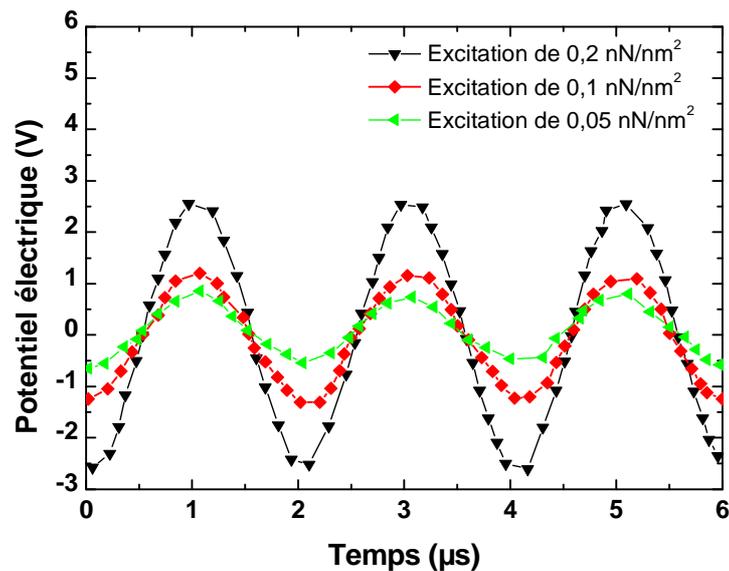


Figure IV-9. Potentiel électrique alternatif généré sous une pression périodique.

IV.3 Nanogénérateur à base de nanofils de ZnO

IV.3.1 Conception du nanogénérateur

Avant d'entamer une batterie de tests et de mesures expérimentales, nous avons fabriqué au sein de notre laboratoire un nanogénérateur (NG) à base de nanofils de ZnO. Son processus de fabrication se décline selon les points majeurs suivants :

Un substrat conducteur en silicium doré (Si/Au) d'une taille de 1 cm², recouvert d'une couche tampon de germes de ZnO, a été immergé dans une solution de croissance contenant le nitrate de zinc (25 mM) et de l'HMTA (12,5 mM) préchauffée à 90°C, la face vers le bas (pour éviter tout dépôt de précipitation sur la surface d'échantillon pendant la

croissance des nanofils de ZnO). La durée de croissance choisie est de quatre heures afin d'obtenir des nanofils appropriés : $L \sim 1,1 \mu\text{m}$, $D \sim 45 \text{ nm}$ et le rapport d'aspect $\alpha \sim 25$. Une fois la croissance finie, le substrat est récupéré, rincé avec l'eau désionisée et séché à 80°C pour enlever les impuretés et les résidus de la solution. Ce procédé de fabrication a été exposé avec plus de détails dans le chapitre II de ce manuscrit.

Ensuite, pour protéger les nanofils de ZnO durant la phase des essais expérimentaux, le substrat recouvert d'un réseau vertical des nanofils de ZnO a été encapsulé dans une matrice de PMMA (poly-méthyle méthacrylate) formant ainsi un composite ZnO/PMMA. Pour ce faire, la solution de PMMA 495 préparée à 4% dans l'Anisol, a été étalée à l'aide d'une tournette (un spin-coater) sur la surface des nanofils, de manière à ce qu'elle couvre le volume des nanofils [5]. C'est un procédé assez délicat à effectuer. Nous avons été amenés à effectuer de multiples essais d'encapsulation pour réussir à élaborer un procédé optimisé. Tout d'abord, une quantité de solution de PMMA a été déposée sur le substrat recouvert des nanofils de ZnO. Ensuite, nous avons fait tourner le spin-coater à une vitesse de 2000 rpm avec une accélération de 2000 rpm/s^2 pendant 30 secondes. Sous ces conditions de préparation, nous avons obtenu une couche de PMMA d'épaisseur d'environ 200 nm (d'après l'observation en MEB sur les échantillons clivés). Afin d'obtenir une épaisseur de PMMA suffisamment importante pour qu'il puisse couvrir toute la longueur des nanofils de ZnO, le cycle de spin-coating est répété plusieurs fois. La Figure IV-10(a) montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de PMMA en fonction de nombre de cycles de spin-coating. Les Figures IV-10(b) et (c) montrent respectivement l'image MEB d'un échantillon après 3 et 4 cycles de spin-coating du PMMA. A noter que l'intérêt d'utiliser le PMMA dans la fabrication de NG est double : il permet non seulement de renforcer le réseau de nanofils de ZnO lors des mesures électriques ultérieures, mais aussi de réaliser une isolation électrique entre l'électrode supérieure et le substrat (l'électrode inférieure). Les Figures IV-10(d) et (e) représentent les images MEB en vue de dessus et en vue de coupe transversale de l'échantillon de nanofils de ZnO avant le dépôt de PMMA. Les Figures IV-10(f) et (g) représentent les images MEB en vue de dessus et en vue de coupe transversale du même échantillon après le dépôt de PMMA où l'on voit que les nanofils ont été encapsulés par le PMMA.

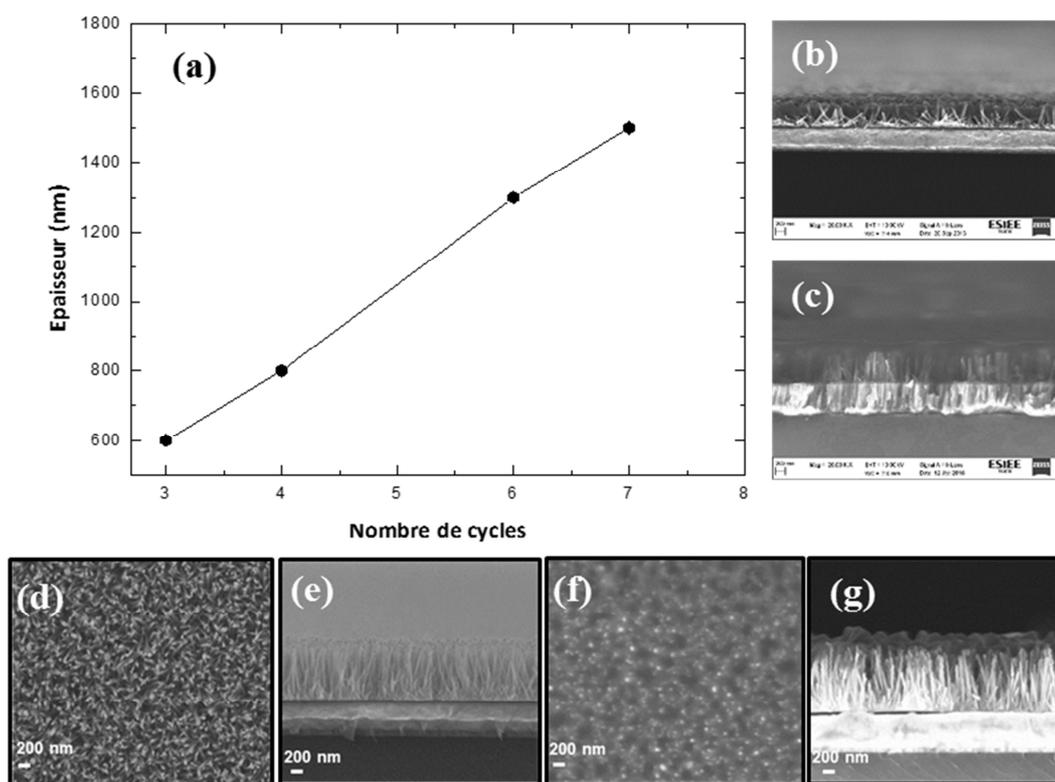


Figure IV-10. (a) figure illustrant l'épaisseur de la couche de PMMA en fonction du nombre de cycle de spin-coating. (b & c) échantillon de PMMA après 3 cycles et 4 cycles respectivement. (d & e) Images MEB de nanofils de ZnO sur un substrat de silicium doré avant dépôt de PMMA. (f & g) après dépôt de PMMA.

Ensuite, pour finaliser la conception du NG à base des nanofils de ZnO, une couche d'aluminium de 700 nm d'épaisseur a été évaporée sur la surface supérieure d'échantillon à l'aide d'un masque en inox (Figure IV-11(a)). Celle-ci servira comme électrode de contact supérieur. Deux fils en cuivre fixés à l'aide d'une pâte d'argent, l'un sur la surface d'aluminium et l'autre sur la surface en or (le substrat) serviront de connectiques de mesures électriques lors des essais expérimentaux.

Enfin pour protéger le dispositif final (NG), de toutes manipulations ultérieures notamment durant les essais expérimentaux et plus particulièrement lors des sollicitations mécaniques, nous avons encapsulé le NG par une couche de PDMS. Cette dernière a été préparée en mélangeant un agent de durcissement et le PDMS avec un ratio de 1 : 10. La

Figure IV-11(b) est une photographie optique qui montre le dispositif final après son encapsulation avec du PDMS.

La Figure IV-12 résume les principales étapes du processus de fabrication d'un nanogénérateur à base de nanofils de ZnO.

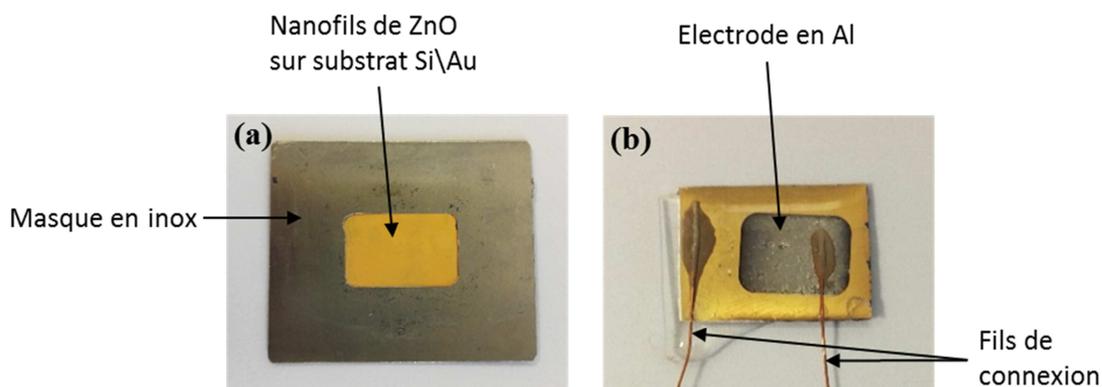


Figure IV-11. (a) Dépôt d'une électrode en Aluminium avec un masque en Inox. (b) Photographie optique de notre nanogénérateur à base de nanofils de ZnO après le dépôt de l'électrode en aluminium et la connexion des deux fils, ainsi que son encapsulation en PDMS.

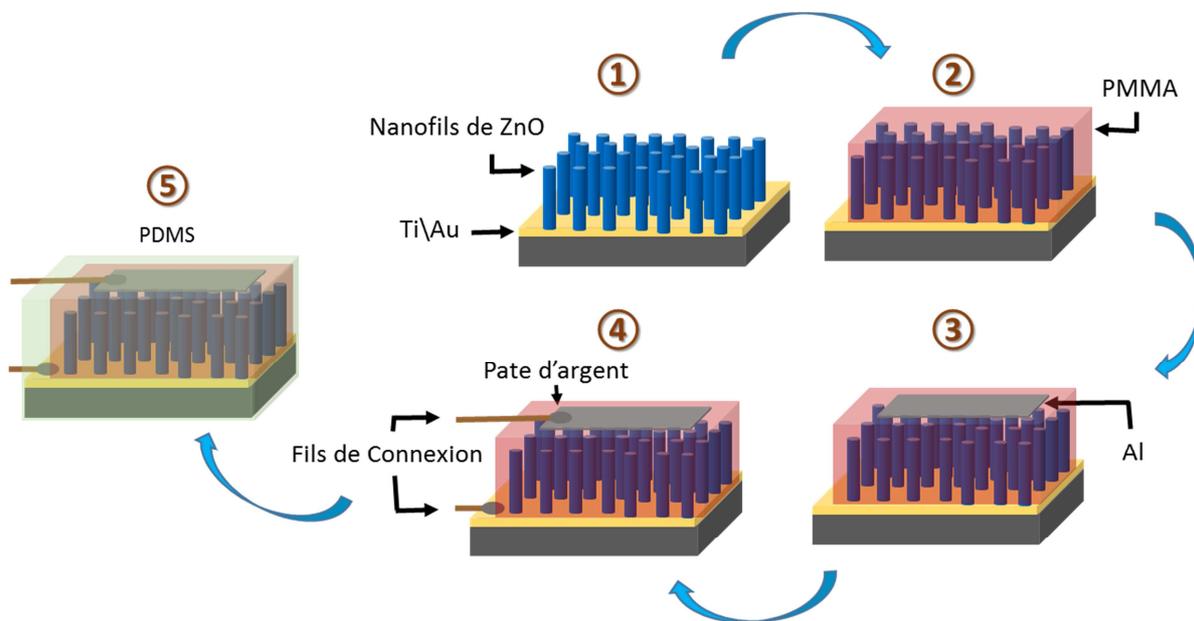


Figure IV-12. Schéma illustrant le procédé de fabrication du nanogénérateur à base de nanofils de ZnO.

IV.3.2 Essais expérimentaux

IV.3.2.1 Présentation du banc de tests

Pour effectuer les tests expérimentaux de la récupération d'énergie vibratoire, un banc d'essais a été mis en place au sein du laboratoire d'ESYCOM en étroite collaboration avec l'équipe de M. Philippe BASSET (ESIEE Paris).

Ce banc est constitué de :

- notre NG à base de nanofils de ZnO,
- un oscilloscope pour visualiser les différents signaux,
- un amplificateur suiveur de tension,
- un pot vibrant alimenté via un amplificateur de puissance LDS PA100E
- un accéléromètre pour mesurer les accélérations.

L'amplificateur suiveur de tension est caractérisé par une impédance d'entrée très importante et une impédance de sortie assez faible pour qu'il y ait un maximum de tension transmise et récupérée. Le NG est placé (collé) sur le pot vibrant qui agit comme un actuateur et transmet des vibrations au NG avec des fréquences et des accélérations contrôlées grâce à un contrôleur de vibrations (voir la partie zoomée de la Figure IV-13). Le banc de tests est relié à un système d'acquisition des données pour visualiser et enregistrer les données. La Figure IV-13 est une image photographique du banc de tests utilisé lors de nos essais expérimentaux.

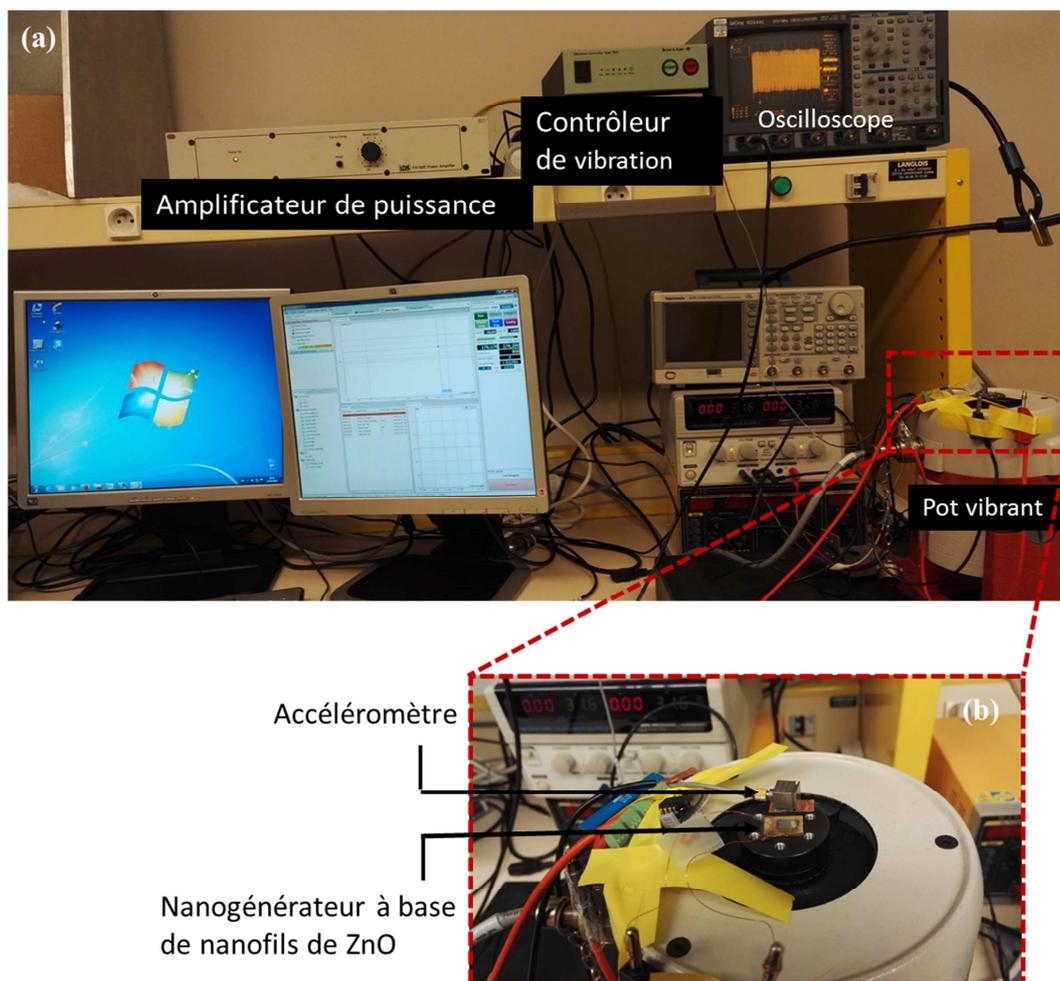


Figure IV-13. Photographie du banc de tests utilisé pour la récupération d'énergie vibratoire de nos NGs à base de nanofils de ZnO au laboratoire ESYCOM-ESIEE Paris.

La Figure IV-14 est un schéma de circuit électrique équivalent qui relie le NG, l'amplificateur de tension (suiveur) et l'oscilloscope.

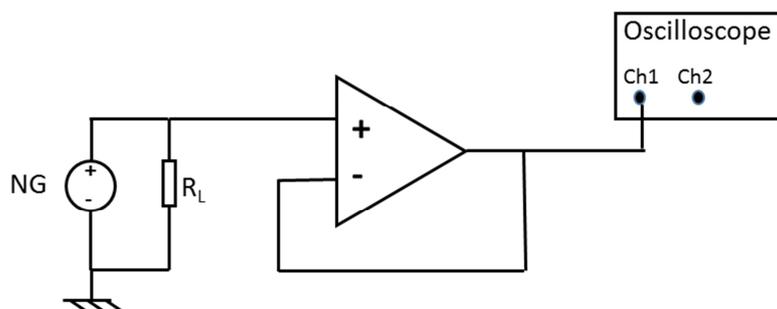


Figure IV-14. Schéma de circuit électrique équivalent de mesure.

IV.3.2.2 Tests des performances du nanogénérateur de ZnO sous vibration

Le nanogénérateur de ZnO collé sur le pot vibrant (Figure IV-13(b)) a subi une série de tests pour évaluer sa performance. L'objectif des premiers tests expérimentaux est de déterminer la valeur optimale de la charge résistive (R_L). Pour ce faire, nous avons étudié la variation de la tension générée en fonction de la résistance de charge. Nous avons alors sollicité le NG avec une fréquence de vibration fixe de 500 Hz (meilleure fréquence supposée pour l'application aéronautique) et une accélération de 18 G ($176,5 \text{ m/s}^2$) tout en faisant varier la résistance de charge R_L de 1 M Ω à 1 G Ω . La Figure IV-15(a) illustre la réponse en tension du NG en fonction de la résistance de charge. Nous pouvons clairement observer que la tension générée augmente avec l'augmentation de la résistance de charge et elle sature à environ 720 mV correspondant à une résistance de charge de 30 M Ω . La Figure IV-15(b) est le signal mesuré de la tension générée par le NG en fonction du temps pour une résistance de charge de 30 M Ω . Le signal généré est sinusoïdal et sa valeur crête à crête est d'environ 1,4 V.

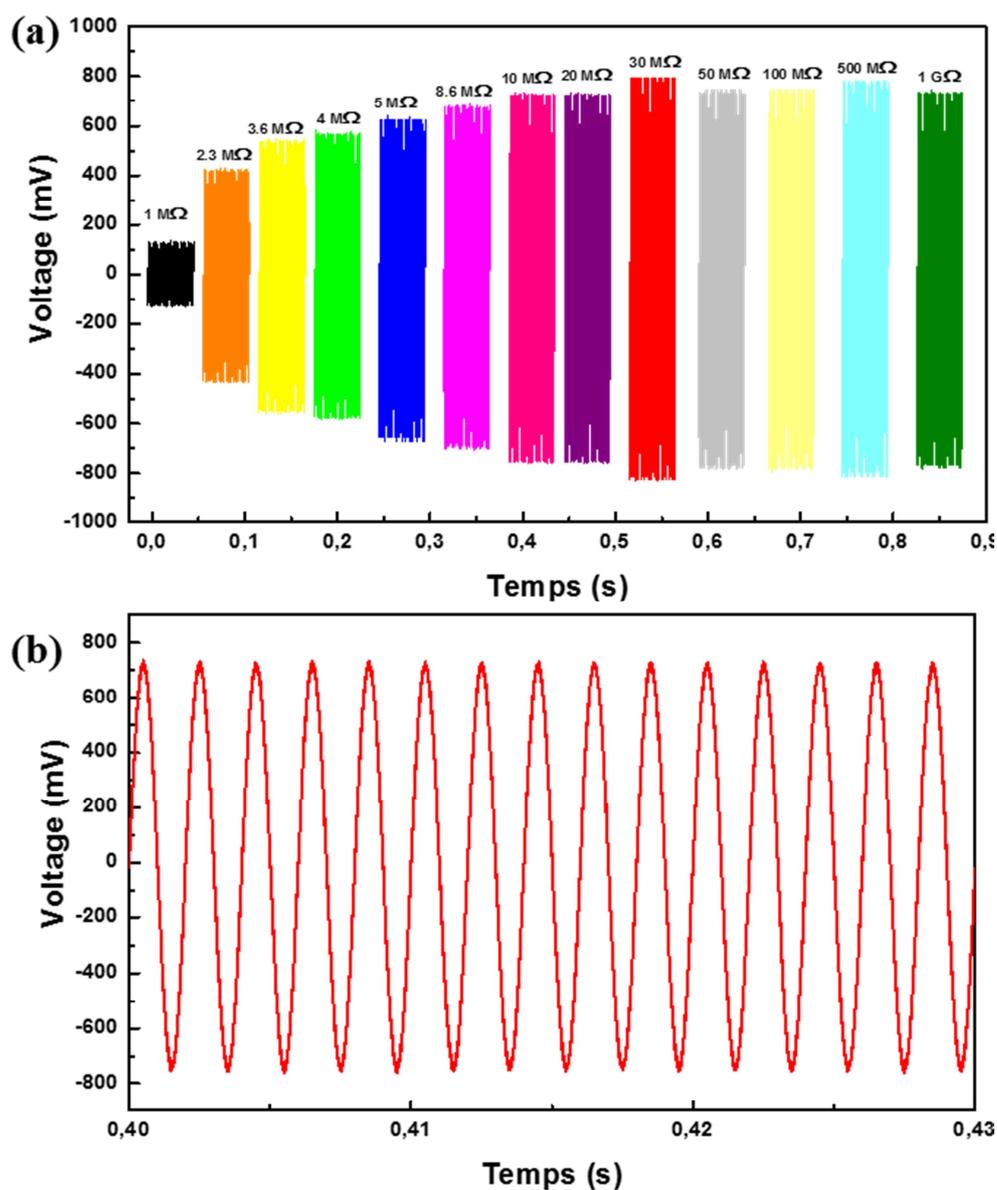


Figure IV-15. (a) La réponse en tension du NG en fonction de la résistance de charge pour une fréquence de vibration de 500 Hz. (b) Le signal du potentiel mesuré pour une charge résistive de 30 MΩ.

La performance du NG dépend de sa puissance de sortie, qui est déterminée par l'Equation IV-1.

$$P_i = \frac{(V_{RMS})^2}{R_L}; \quad \text{avec} \quad V_{RMS} = \frac{V_{max}^2}{\sqrt{2}} \quad (IV-1)$$

Dans cette équation, nous pouvons constater que la puissance instantanée est proportionnelle à la valeur de V_{max} , cependant une valeur de R_L importante peut faire baisser la puissance du NG. D'où la nécessité d'identifier la valeur optimale de la résistance de charge pour laquelle le NG fournira une puissance maximale.

A partir des valeurs mesurées de V_{max} en fonction de R_L , et à l'aide de l'Equation IV-1, nous avons pu tracer la variation de la puissance instantanée en fonction de la résistance de charge (Figure IV-16). Nous constatons finalement que c'est avec une résistance avoisinant 4 M Ω que la puissance de sortie délivrée par le NG est maximale.

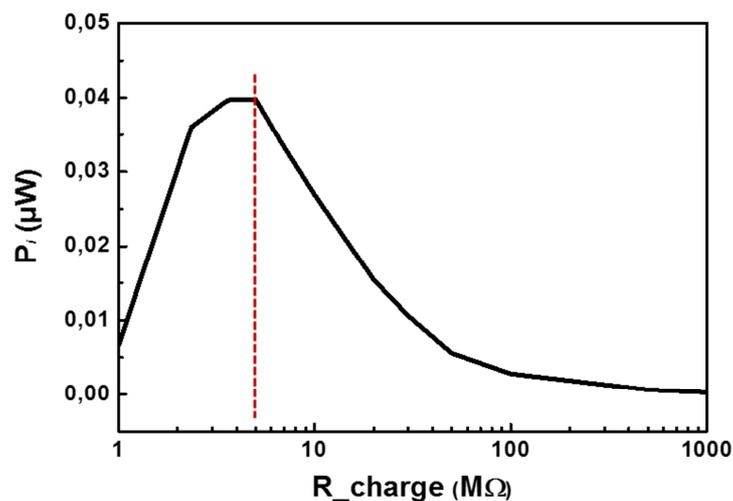


Figure IV-16. Puissance moyenne de sortie du NG en fonction de la variation de résistance de charge pour une accélération de 18 G à la fréquence de 500 Hz.

Dans la littérature, la performance d'un NG est souvent qualifiée par la densité volumique de puissance. Ainsi nous avons jugé utile d'estimer ce paramètre afin de comparer la performance de notre NG de ZnO vis-à-vis de la littérature. La densité volumique de puissance peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$P_V = \frac{V_{max}^2}{2 * R_L * A * d} \quad (IV-2)$$

Avec : P_V la densité volumique de puissance,

A la surface utile du NG,

d l'épaisseur de la couche active du NG,

V_{max} le voltage (potentiel).

A partir des valeurs mesurées de V_{max} en fonction de R_L , et en tenant compte de la surface utile du NG ($0,7 \text{ cm}^2$) et l'épaisseur de la couche des nanofils de ZnO avec le PMMA ($1,3 \text{ }\mu\text{m}$), nous avons pu calculer, à l'aide de l'Equation IV-2, la densité volumique de puissance maximale en fonction de la résistance de charge qui atteint une valeur de $0,9 \text{ mW/cm}^3$ pour une résistance de charge avoisinant $4 \text{ M}\Omega$. Dans notre cas, cette densité volumique de puissance correspond à une densité surfacique de puissance d'environ 57 nW/cm^2 .

Dans un article de l'état de l'art pour un prototype similaire [6], avec une longueur de nanofils de ZnO d'environ $4 \text{ }\mu\text{m}$, les auteurs ont obtenu une densité volumique de puissance similaire ayant le même ordre de grandeur que nôtre NG. En fait, en combinant 3 NGs en série, ils ont pu atteindre une puissance de $2,7 \text{ mW/cm}^3$. Le record de la performance des nanogénérateurs à base de nanofils verticaux de ZnO reste celui atteint par le groupe de recherche de Professeur Z.L. Wang de Georgia Tech [7] : un potentiel de 37 V et un courant de $12 \text{ }\mu\text{A}$ (correspond à une densité de puissance de $0,78 \text{ W/cm}^3$) ont été obtenus sous une pression de 1 MPa appliquée sur un ensemble de 9 NGs connectés en série. Chaque NG possède d'une surface de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ composée des nanofils de ZnO d'une longueur de $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Ensuite, nous avons procédé à des tests afin d'étudier la performance de notre NG dans la plage de fréquences de vibration d'un avion. D'après des données fournies par le cahier de charges du contrat RECAP, la vibration aéronautique possède une distribution de la fréquence vibratoire entre quelques dizaines de Hz et quelques kHz, et centrée aux alentours de 500 Hz . La Figure IV-17(a) montre la variation de la puissance instantanée du NG en fonction de la fréquence (50 Hz à 3 kHz) pour une résistance de charge à $4 \text{ M}\Omega$. Nous remarquons que la puissance instantanée augmente d'une manière exponentielle en fonction de la fréquence de vibration.

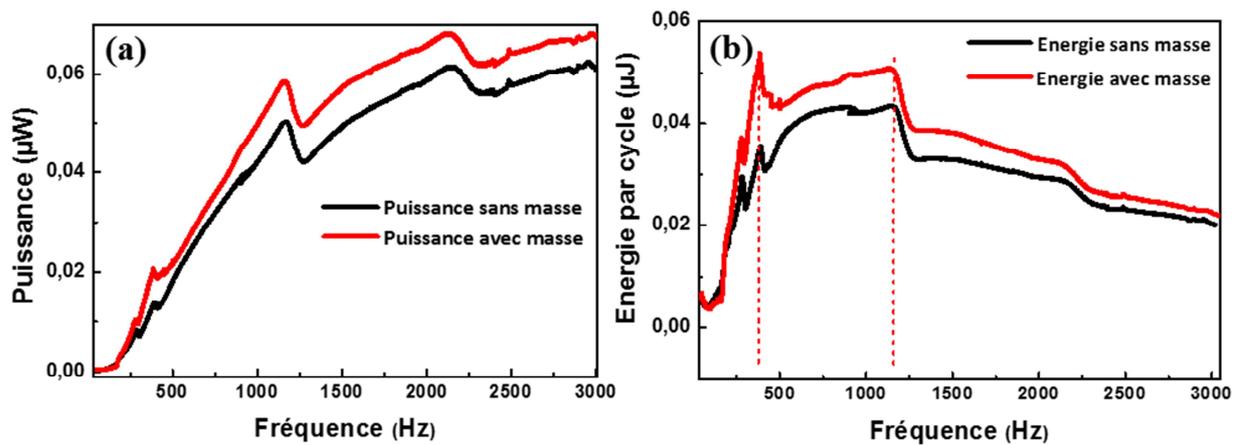


Figure IV-17. Variation de la puissance instantanée (a) et de l'énergie par cycle (b) mesurées expérimentalement en fonction de la fréquence de vibration sans et avec la masse de 2 g.

Une autre caractéristique du NG est l'énergie par cycle qui est déterminée par la formule suivante :

$$E_i = \frac{P_i}{f} \quad (\text{IV-3})$$

La Figure IV-17(b) montre la variation de l'énergie par cycle en fonction de la fréquence de vibration. Nous remarquons que sa valeur augmente très rapidement avec la fréquence de vibration avant 300 Hz et atteint un plateau d'énergie maximale entre 300 et 1200 Hz, puis elle diminue pour la fréquence au-delà de 1200 Hz. A partir de cette observation, nous déduisons que la meilleure gamme de la fréquence de vibration pour un fonctionnement optimal de notre NG se situe entre 300 et 1200 Hz.

Après avoir défini la résistance de charge et la fréquence de vibration pour le fonctionnement de notre NG de ZnO, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de sa performance en essayant de diminuer la fréquence de résonance du dispositif. Pour ce faire, nous avons placé une masse de 2 g sur le NG. Cette masse est uniformément répartie sur la partie d'électrode d'aluminium du NG. Tout en gardant la même plage de fréquence d'excitation de 50 Hz à 3 KHz, nous avons superposé le résultat de la variation de la puissance en fonction de la fréquence sur la même figure que pour le cas sans masse. La Figure IV-17(a) illustre la variation de la puissance instantanée en fonction de la fréquence

de vibration avant et après l'ajout de la masse de 2 g. Nous remarquons que l'allure de la puissance est la même dans les deux cas. Ce résultat est attendu étant donné que la masse est uniformément répartie sur le NG. Par ailleurs, nous avons observé une certaine amélioration sur la valeur de la puissance, mais pas d'une manière significative (une augmentation d'une valeur d'environ 15%). La Figure IV-17(b) montre le même comportement pour la variation de l'énergie par cycle en fonction de la fréquence de vibration sans et avec la masse, et une légère amélioration d'énergie a été aussi observée avec l'ajout de la masse. Cette étude mérite d'être approfondie dans les travaux à venir.

IV.3.2.3 Tests des performances du nanogénérateur de ZnO sous une force compression

Dans ce cas d'étude, le NG est placé face à un pot vibrant. Ce dernier agit comme un actuateur en appliquant des forces de compression sur le NG, avec une fréquence fixe de 9 Hz. La force appliquée a été estimée à l'aide d'un capteur de force (Figure IV-18).

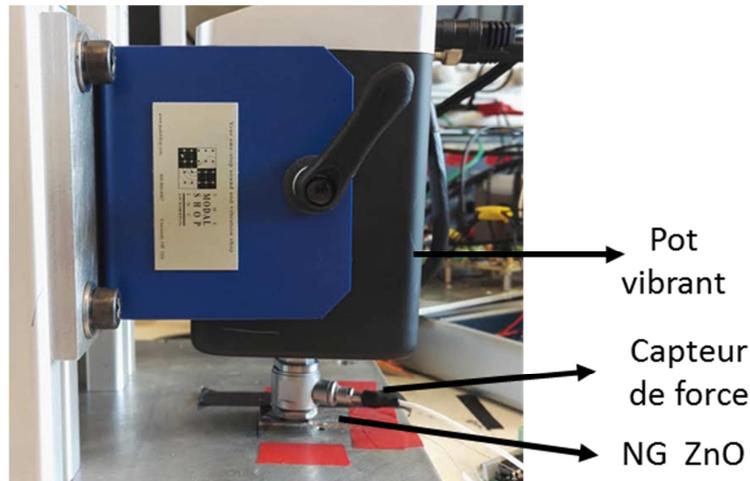


Figure IV-18. Image du banc de test utilisé pour le NG en compression (ESYCOM-EISEE Paris).

La figure IV-19(a) présente le potentiel électrique généré par le NG à base de nanofils de ZnO, synchronisé avec la force appliquée par l'actuateur (mesurée par un capteur de force). Le dispositif a résisté à un grand nombre de cycles, avec une fréquence allant de 9 Hz et une

force maximale d'environ 2,2 N. Notons que dans cette expérience, les nanofils de ZnO sont sollicités en compression, donc ils génèrent un signal négatif quand le NG est comprimé et un signal inverse quand il est relâché. Le profil du signal généré suit donc parfaitement le profil de la force appliquée.

Dans ce cas d'étude, le NG génère une puissance moyenne de $1,2 \mu\text{W}$ ($1,71 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) qui est plus importante comparé au précédent cas (Figure IV-19(b)). Cela est probablement dû au mode d'excitation, dans cette dernière expérience, nous avons appliqué une contrainte en compression beaucoup plus importante selon l'axe c des nanofils de ZnO. Cette puissance est nettement supérieure à celles enregistrées dans la littérature au niveau national, et établit le nouvel état de l'art pour des nanogénérateurs à base des nanofils de ZnO.

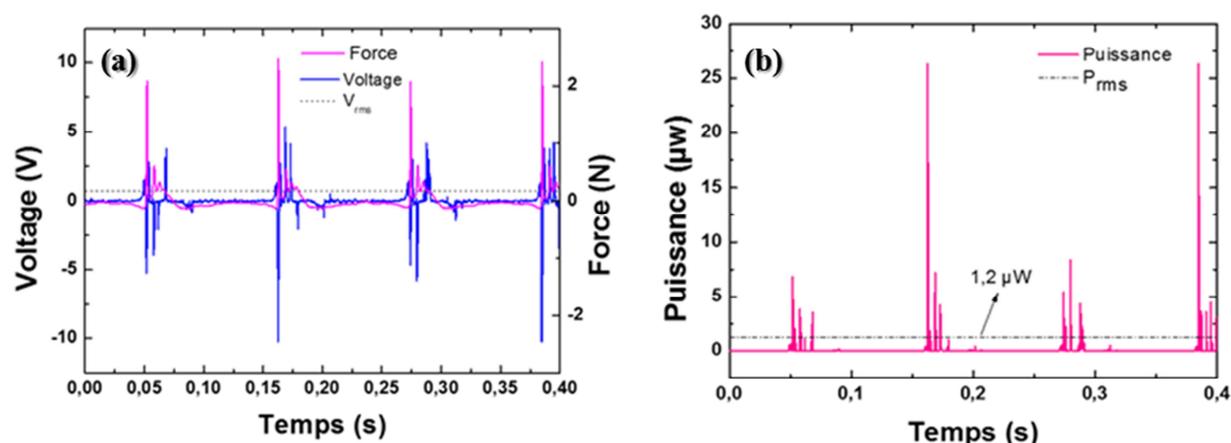


Figure IV-19. (a) potentiel généré sous une force de compression (b) Puissance moyenne et puissance RMS récupéré ($R_L = 4 \text{ M}\Omega$).

IV.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, la modélisation numérique par la méthode des éléments finis, à l'aide du logiciel *COMSOL Multiphysics*, a été utilisée pour étudier la distribution du potentiel électrique à l'intérieur d'un nanofil piézoélectrique de ZnO en mode de flexion et de compression.

Dans le cas d'un nanofil en flexion, pour une force donnée, le potentiel électrique généré est inversement proportionnel au rayon du nanofil et proportionnel au rapport d'aspect et au déplacement latéral pour des petites flexions. Ainsi, un rapport d'aspect plus important génère un potentiel plus élevé. Dans le cas d'un nanofil en compression, le potentiel électrique est proportionnel à la longueur du nanofil et inversement proportionnel à son rayon. Donc, le potentiel électrique généré est maximal lorsque le nanofil est long et fin.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la conception d'un NG d'électricité à base de nanofils verticaux de ZnO. Après la phase de conception du NG, des tests expérimentaux pour étudier sa performance ont été effectués aussi bien en vibration qu'en compression. Nous avons pu définir la résistance de charge R_L optimale à $4 \text{ M}\Omega$ pour une meilleure puissance de sortie du NG. La gamme de la fréquence de vibration pour un meilleur fonctionnement en terme d'énergie par cycle fournie du NG a été déterminée entre 300 et 1200 Hz. Cette gamme de fréquence correspond bien à l'application aéronautique recherchée : récupération de l'énergie vibratoire d'un avion en vol afin de rendre les capteurs autonomes. Ce type de NG a produit un potentiel de 1,4 V crête à crête et une puissance instantanée de $0,04 \text{ }\mu\text{W}$ (une densité volumique de puissance de $0,9 \text{ mW/cm}^3$, correspond à une densité surfacique de puissance d'environ 57 nW/cm^2) sous une sollicitation à 500 Hz. La sollicitation du nanogénérateur en compression nous a montré de meilleures performances du NG de ZnO avec une puissance efficace de $1,71 \text{ }\mu\text{W/cm}^2$, cette performance est nettement supérieure à celles enregistrées dans la littérature au niveau national.

IV.5 Références

- [1] Y. Gao and Z. L. Wang, "Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 2499–2505, août 2007.
- [2] C. Falconi, G. Mantini, A. D'Amico, and Z. L. Wang, "Studying Piezoelectric Nanowires and Nanowalls for Energy Harvesting," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 511–519, Jun. 2009.
- [3] R. Hinchet, S. Lee, G. Ardila, L. Montès, M. Mouis, and Z. L. Wang, "Performance Optimization of Vertical Nanowire-Based Piezoelectric Nanogenerators," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 971–977, Feb. 2014.
- [4] R. Tao, R. Hinchet, G. Ardila, and M. Mouis, "Evaluation of Vertical Integrated Nanogenerator Performances in Flexion," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 476, p. 12006, Dec. 2013.
- [5] T. Brouri and Y. Leprince-Wang, "Schottky junction study for electrodeposited ZnO thin films and nanowires," *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, vol. 68, no. 1, Oct. 2014.
- [6] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, "Self-powered nanowire devices," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 5, pp. 366–373, May 2010.
- [7] G. Zhu, A. C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, and Z. L. Wang, "Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3086–3090, Jun. 2012.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la génération de l'énergie électrique, en vue d'alimenter des microsystèmes électroniques, basée sur la récupération d'énergie ambiante. L'idée consiste à exploiter les propriétés piézoélectriques de deux matériaux en l'occurrence: le ZnO et le PVDF-TrFE, pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique.

Après un état de l'art présenté au chapitre 1 sur les deux matériaux piézoélectriques utilisés, ainsi que leurs propriétés et performances, nous avons pu conclure que : le ZnO est un matériau piézoélectrique et biocompatible, et sous forme de nanofil, il n'a besoin que d'une faible force de déformation pour générer l'électricité, il est donc envisageable d'alimenter des microsystèmes embarqués et/ou implantables. Quant au PVDF-TrFE, il possède non seulement des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques intéressantes, mais également une grande flexibilité mécanique et un faible coût de fabrication, il est donc un excellent candidat pour réaliser des dispositifs flexibles pour la récupération d'énergie sous faible fréquence d'excitation mais avec une déformation relativement importante.

Dans le deuxième chapitre, le processus de synthèse de deux matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse a été présenté. Nous avons tout d'abord détaillé la croissance à deux étapes (dépôt de couche tampon et croissance) des nanofils de ZnO par voie hydrothermale, une méthode habituée et bien développée dans l'équipe de recherche. Avec des conditions d'élaboration optimisées, nous avons obtenu des nanofils de ZnO homogènes en longueur et en diamètre avec une orientation préférentielle selon l'axe c et un facteur d'aspect qui varie entre 10 et 42 pour un temps de croissance qui varie de 1h à 8h. Cette étude est dans le but de pouvoir choisir le temps de croissance pour les dispositifs avec un rapport d'aspect approprié. Le gap des nanofils de ZnO a été estimé à 3,33 eV par les mesures de spectrométrie UV-Visible, ce qui est assez cohérent avec les valeurs de la littérature. Ensuite, nous avons mis en place une nouvelle méthode dite « électrospinning » pour l'élaboration des microfibres de PVDF-TrFE. Après avoir présenté le principe de fabrication et le dispositif expérimental, une série de tests a été menée afin d'optimiser les conditions du procédé

d'élaboration à savoir : la tension appliquée, la distance entre l'aiguille et le collecteur, la concentration du polymère, la température et l'humidité, etc. Les paramètres retenus pour nos expériences étaient : 10 - 12 kV pour la haute tension appliquée, 10 cm pour la distance aiguille / collecteur, 1 mL de débit de la solution de polymère, avec une humidité contrôlée à ~ 20-30%. Deux types de tissus de microfibres piézoélectriques de PVDF-TrFE ont été synthétisés : le premier est une couche de microfibres de PVDF-TrFE en vrac collectée sur un substrat métallique et le deuxième est une couche des microfibres alignées de PVDF-TrFE collectée deux pièces métalliques collées sur un substrat isolant. Les caractérisations par DRX et FTIR ont permis de montrer que nos microfibres de PVDF-TrFE possèdent la phase β qui est la meilleure phase cristalline piézoélectrique parmi les quatre phases existantes dans les polymères PVDF et PVDF-TrFE.

Le troisième chapitre a été consacré à la conception de deux types de microgénérateurs (MGs) flexibles destinés à des applications de la récupération d'énergie mécanique à basse fréquence (de l'ordre d'hertz). Le premier type de MG a été fabriqué en utilisant une couche (d'épaisseur de quelques dizaines de μm) de microfibres de PVDF-TrFE alignées parallèlement. Les réponses en courant et potentiel électriques en fonction de la fréquence de sollicitation et de la contrainte appliquée ont été étudiées et nous avons constaté que les pics d'impulsions générés augmentent aussi bien en fonction de la fréquence qu'avec la contrainte appliquée. Ce MG a généré un potentiel maximal de 270 mV et un courant de 7 nA sous une sollicitation en flexion à une fréquence de 1,35 Hz. Nous avons aussi montré que ces microgénérateurs peuvent être connectés en série pour augmenter le potentiel électrique de sortie, ou en parallèle pour augmenter le courant de sortie. Cela nous permettra d'intégrer plusieurs dispositifs ensemble pour avoir la puissance de sortie adaptée au besoin des dispositifs électriques connectés. Par exemple, les deux MGs connectés en série ont pu fournir une valeur de potentiel crête à crête de 1 V. Le deuxième type de MG a été fabriqué en utilisant une couche (d'épaisseur de quelques centaines de μm) des microfibres en vrac, il a été sollicité en compression à l'aide d'un poids de masse de 193,4 g, chuté à une distance contrôlée. Ce MG a délivré un potentiel qui peut atteindre 2,8 V et un courant d'environ 2,5 μA pour une hauteur de chute de 9 mm à une fréquence de 0,12 Hz.

Dans le chapitre 4, la modélisation numérique par éléments finis en utilisant le logiciel COMSOL *multiphysics* a été effectuée pour étudier la distribution du potentiel électrique à l'intérieur d'un nanofil piézoélectrique de ZnO en modes de flexion et de compression. Après avoir étudié l'impact des paramètres géométriques sur le potentiel généré par le nanofil, nous avons pu conclure que, dans les deux cas d'études, les nanofils avec un grand rapport d'aspect sont plus performants pour les dispositifs de récupération d'énergie. Mais nous souhaitons souligner qu'un trop grand rapport d'aspect des nanofils n'est pas convenable pour les dispositifs en tenant compte de leur fragilité. Finalement les nanofils ayant un rapport d'aspect de 25 ont été choisis, comme un bon compromis, pour fabriquer le nanogénérateur (NG) piézoélectrique à base de nanofils de ZnO, cet échantillon est obtenu après un temps de croissance de 4h. Un procédé a été soigneusement conçu pour l'élaboration du dispositif de NG d'électricité à base de nanofils verticaux de ZnO. Après la phase de conception, des tests expérimentaux pour étudier les performances du NG ont été effectués au sein du laboratoire. Étant donné que ce NG a été initialement destiné à des applications aéronautiques, les tests ont été menés dans une gamme de fréquence proche de la fréquence des vibrations d'un avion. Ce type de NG a produit un potentiel de 1,4 V crête à crête et une puissance instantanée de 0,04 μW (une densité volumique de puissance de 0,9 mW/cm^3) pour une résistance de charge avoisinant 4 $\text{M}\Omega$, sous une sollicitation à 500 Hz. La sollicitation du nanogénérateur en compression nous a montré de meilleures performances du NG avec une puissance efficace de 1,71 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, ces valeurs sont nettement supérieures à celles enregistrées précédemment dans la littérature au niveau national.

Au terme de cette thèse, de nombreuses perspectives sont envisageables, dont l'objectif principal est d'améliorer la performance des dispositifs conçus dans le cadre de cette thèse.

Pour les nanogénérateurs de ZnO, il est souhaitable de :

- Améliorer les propriétés intrinsèques des nanofils de ZnO afin de diminuer le phénomène de masquage de potentiel électrique via plusieurs méthodes telles

que : le traitement par plasma RIE, le traitement thermique ou encore la réalisation du dopage, etc.

- Réaliser une étude plus approfondie de la variation de la puissance de sortie en fonction de la masse ajoutée sur le NG.
- Optimiser l'architecture de NG de ZnO afin d'augmenter la surface utile du dispositif.

Pour les dispositifs à base de microfibres de PVDF-TrFE, il est aussi envisageable d'optimiser l'architecture de MG afin de réaliser un seul récupérateur d'énergie flexible et sensible à la fois aux contraintes de flexions, et aux compressions.

En dernier, il est aussi envisageable de profiter des propriétés des deux matériaux piézoélectriques pour les intégrer dans un seul prototype de récupération d'énergie, dans l'optique d'avoir une puissance délivrée plus importante.

Liste de publications

1. Publications Majeures de niveau international avec comité de lecture

- [1] **L. Serairi**, D.P. Yu, Y. Leprince-Wang, "Numerical modeling and simulation of ZnO nanowire devices for energy harvesting", *Physica Status Solidi C*, **13** (2016) 683-687. (DOI: 10.1002/pssc.201510270)
- [2] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, **L. Serairi**, Y. Leprince-Wang, "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification", *Physica Status Solidi B*, **253** (2016) 1480-1484. (DOI: 10.1002/pssb.201600031).
- [3] **L. Serairi**, L. Gu, Y. Qin, Y. Leprince-Wang, "Piezoelectric microgenerators based on PVDF-TrFE microfibers" (*A soumettre en attendant le dépôt et la validation du brevet.*)

2. Communications à des conférences

- [1] **L. Serairi**, M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, and Y. Leprince-Wang, "Energy harvesting based on ZnO nanostructure", 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO 2014), September 7th – 11th, 2014, Ontario, Canada
- [2] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, **L. Serairi**, and Y. Leprince-Wang, "ZnO nanostructure elaboration via hydrothermal and electrospinning methods for gas sensor", 8th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO 2014), September 7th – 11th, 2014, Ontario, Canada
- [3] **L. Serairi**, M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, and Y. Leprince-Wang, "Energy harvesting based on ZnO piezoelectric nanostructure", International Workshop on Piezoelectric Micro and Nano Structures and their Applications, 25-26 September 2014, Tours, France
- [4] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, **L. Serairi**, and Y. Leprince-Wang, "ZnO nanostructure synthesis via hydrothermal and electrospinning methods for gas sensor", GDR Nanofils, 27-31 octobre 2014, Toulouse, France
- [5] **L. Serairi**, M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, and Y. Leprince-Wang,

- "Energy harvesting based on ZnO nanowire arrays ", GDR Nanofils, 27-31 octobre 2014, Toulouse, France
- [6] Y. Leprince-Wang, Y.G. Habba, **L. Serairi**, and M. Capochichi-Gnambodoe, "ZnO Nanostructure for Gas Sensing & Water Purification" (invited talk), 7th National Workshop on ZnO, 16-18 August 2015, Kunming, China.
- [7] **L. Serairi**, M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, and Y. Leprince-Wang, "Energy Harvesting Based on ZnO Nanostructure", The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, 13-18 September 2015, Paris, France
- [8] M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, **L. Serairi**, and Y. Leprince-Wang, "ZnO Nanostructure Synthesis via Hydrothermal and Electrospinning Methods for Gas Sensor", The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, 13-18 September 2015, Paris, France
- [9] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, **L. Serairi**, and Y. Leprince-Wang, "Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical ZnO Nanostructure for Water Purification", The 17th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials, 13-18 September 2015, Paris, France
- [10] Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, **L. Serairi**, and Y. Leprince-Wang, "Étude de l'activité photocatalytique des nanostructures de ZnO pour la dépollution des milieux aqueux", Atelier Nanofils Semiconducteurs, édition 2016, 20-22 Juin 2016, Paris, France
- [11] M. Capochichi-Gnambodoe, Y.G. Habba, **L. Serairi**, and Y. Leprince-Wang, "Étude comparative de performance de capteurs de gaz à base des nanostructures de ZnO", Atelier Nanofils Semiconducteurs, édition 2016, 20-22 Juin 2016, Paris, France.

Résumé

Le développement des énergies renouvelables peut non seulement compenser le manque d'énergie fossile à l'avenir, mais aussi sauver notre planète en réduisant la pollution par les émissions de CO₂. Les matériaux piézoélectriques ont la capacité de convertir les mouvements mécaniques environnementaux en énergie électrique. Dans le cadre de cette thèse, deux types de matériaux piézoélectriques ont été étudiés pour la récupération d'énergie : les nanofils de ZnO et les microfibres de PVDF-TrFE. L'objectif ultime de cette thèse est de réaliser les dispositifs de la récupération d'énergie à faible coût pour rendre les capteurs autonomes.

Au cours de la dernière décennie, les nanofils de ZnO ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la recherche en raison de leurs multifonctionnalités avec un grand potentiel d'applications dans les différents domaines (récupération d'énergie par effet piézoélectrique et photovoltaïque, capteurs biologiques & chimiques, dépollution de l'eau & de l'air par effet photocatalytique, ...). Le PVDF-TrFE est un polymère attrayant dans les applications de la récupération d'énergie en raison de ses propriétés piézoélectriques, son faible coût et sa grande flexibilité mécanique.

Dans ce travail, deux méthodes de synthèse ont été employées pour obtenir les micro- & nanomatériaux piézoélectriques : *Hydrothermale* pour les réseaux verticaux des nanofils de ZnO et *Electrospinning* pour les microfibres de PVDF-TrFE. Les conditions de synthèse ont été optimisées afin d'obtenir les échantillons adéquats aux applications envisagées. Ensuite, deux types de dispositifs de la récupération d'énergie ont été fabriqués. Dans un premier temps, nous avons conçu des microgénérateurs (MGs) à base des microfibres de PVDF-TrFE déposées sur le substrat Kapton. Ces MGs flexibles basés sur l'effet piézoélectrique direct permettant la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique à basse fréquence de l'ordre d'hertz. Le second type de nanogénérateurs (NGs) est basé sur des nanofils verticaux de ZnO sur le substrat en silicium. Les tests de la récupération d'énergie ont été réalisés dans une gamme de fréquences de quelques centaines d'hertz pour l'application aéronautique.

Mots clés : Nanofils de ZnO ; Electrospinning ; Récupération d'énergie ; PVDF-TrFE ;
Micro- & Nanogénérateurs.

Summary

Development of renewable energy can not only compensate for the lack of fossil energy in the future, but also save our planet by reducing CO₂ emission pollution. Piezoelectric materials have the ability to convert environmental mechanical movements into electrical energy. In this thesis, two types of piezoelectric materials have been studied for energy harvesting: ZnO nanowires and PVDF-TrFE microfibers. The ultimate goal of this thesis is to realize the low cost energy harvesting devices for self-powered sensors.

Over the past decade, ZnO nanowires have attracted a great interest in the research field due to their multifunctionality with a great potential in the various applications (energy harvesting by piezoelectric and photovoltaic effect, bio & chemical sensors, water & air purification by photocatalytic effect ...). PVDF-TrFE is also an attractive polymer in energy harvesting due to its piezoelectric properties and high mechanical flexibility, also for its low cost.

In this work, two synthesis methods have been used to obtain the piezoelectric micro- & nanomaterials: *Hydrothermal* for the ZnO nanowire arrays and *Electrospinning* for the PVDF-TrFE microfibers. The synthesis conditions have been optimized in order to obtain the suitable samples for the applications. Then, two types of energy harvesting devices were manufactured. First, we realized the microgenerators (MGs) based on the PVDF-TrFE microfibers deposited on the Kapton substrate. These flexible MGs based on the direct piezoelectric effect allowing the conversion of mechanical energy into electrical energy at low frequency of the order of hertz. The second type of nanogenerators (NGs) is based on ZnO nanowire array on the silicon substrate. The energy harvesting tests were carried out in a frequency range of a few hundred hertz for the aeronautical application.

Key words: ZnO Nanowires; Electrospinning; Micro- & nanogenerators; PVDF-TrFE;
Energy harvesting.