

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

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

1.1 Un matériau électroactif

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

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

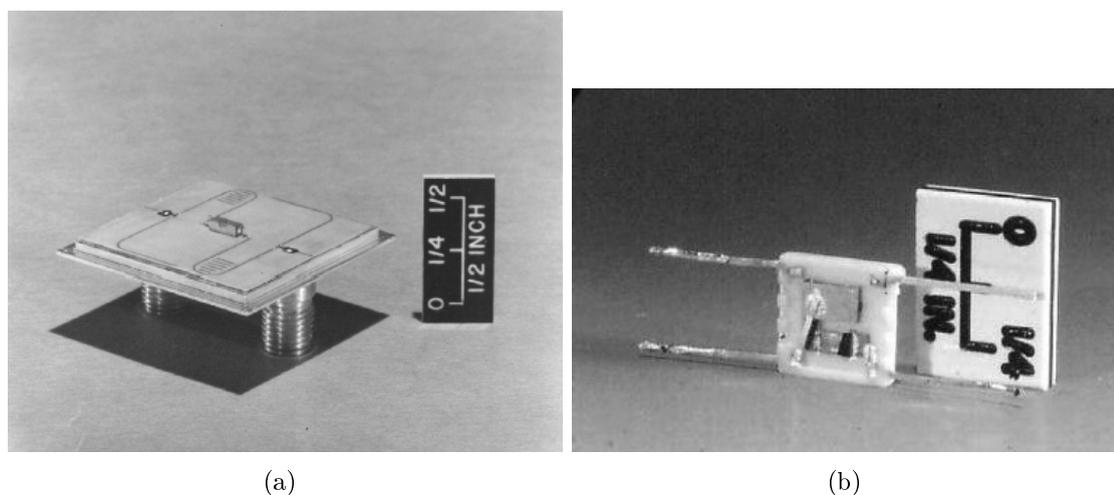


FIGURE 1.1 – Exemple de dispositifs piézo-semiconducteurs : a) une ligne à retard en ZnO et b) un oscillateur en CdS (d'après [7])

1.1.1 Propriétés piézoélectriques du ZnO

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

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

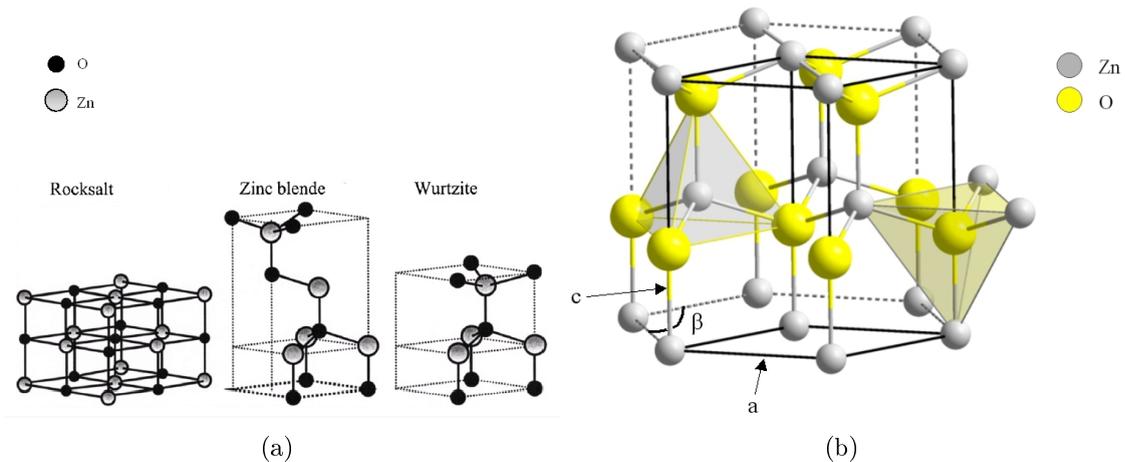


FIGURE 1.2 – a) Représentation des différentes structure cristalline du ZnO et b) paramètres de la maille élémentaire de la phase wurtzite

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

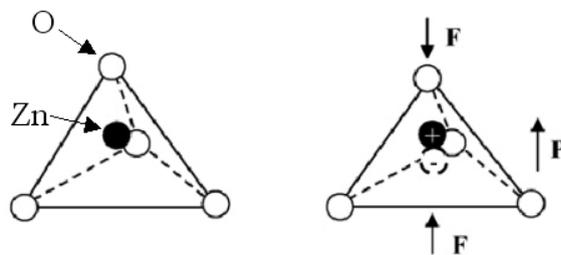


FIGURE 1.3 – Effet piézoélectrique direct

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

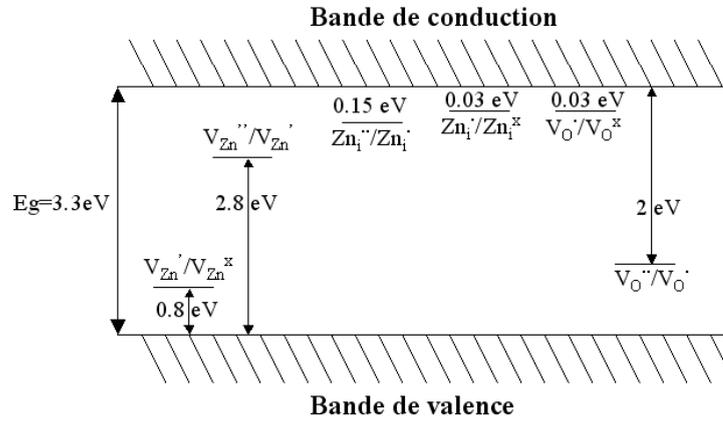


FIGURE 1.4 – Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.

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

1.1.2 Propriétés semiconductrices du ZnO

1.1.2.1 Dopage et concentration en porteurs de charge libres

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

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

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

P.

1.1.2.2 Résistivité du ZnO et mobilité des porteurs de charge

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

1.1.2.3 Variations des propriétés électroniques avec la température et la pression

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

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

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

1.1.3 L'effet acoustoélectrique

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

1.1.4 Propriétés physiques des principaux matériaux piézo-semiconducteurs

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

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

1.1. UN MATÉRIAU ÉLECTROACTIF

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

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

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

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

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

1.2.1 Le ZnO en microtechnologie

1.2.1.1 Procédés de fabrication

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

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

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

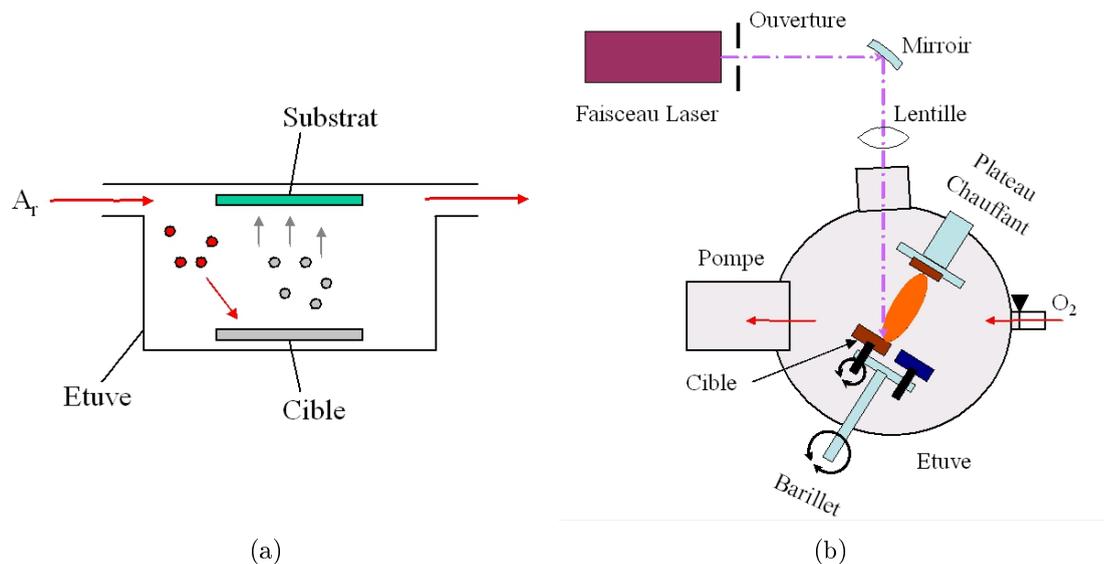


FIGURE 1.5 – Croissance de film de ZnO par a) pulvérisation cathodique et b) ablation laser pulsé.

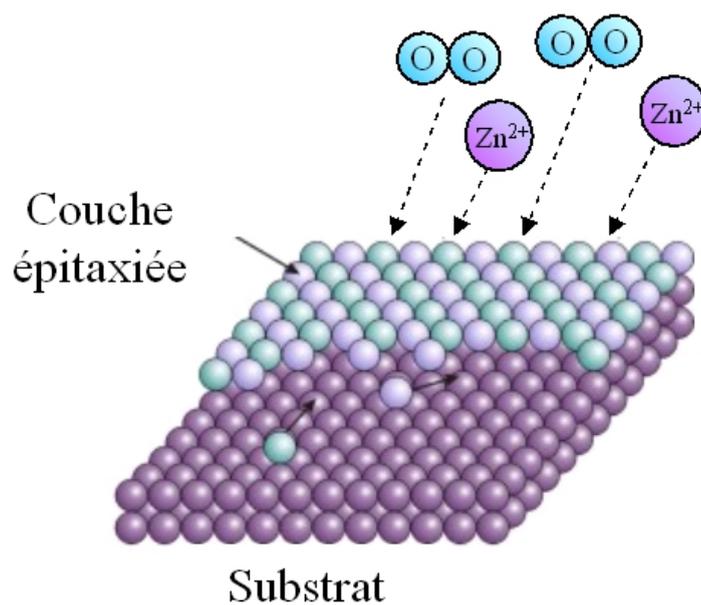


FIGURE 1.6 – Croissance de film de ZnO par épitaxie par jets moléculaires.

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

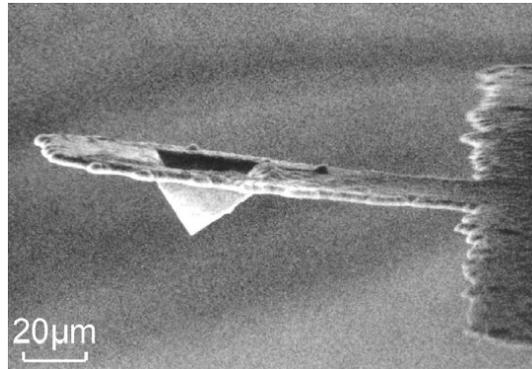


FIGURE 1.7 – Pointe AFM en ZnO (d'après [50]).

1.2.1.2 Domaines d'application

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

1.2.2 Le ZnO en nanotechnologie

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

1.2.2.1 Procédés de fabrication

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

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

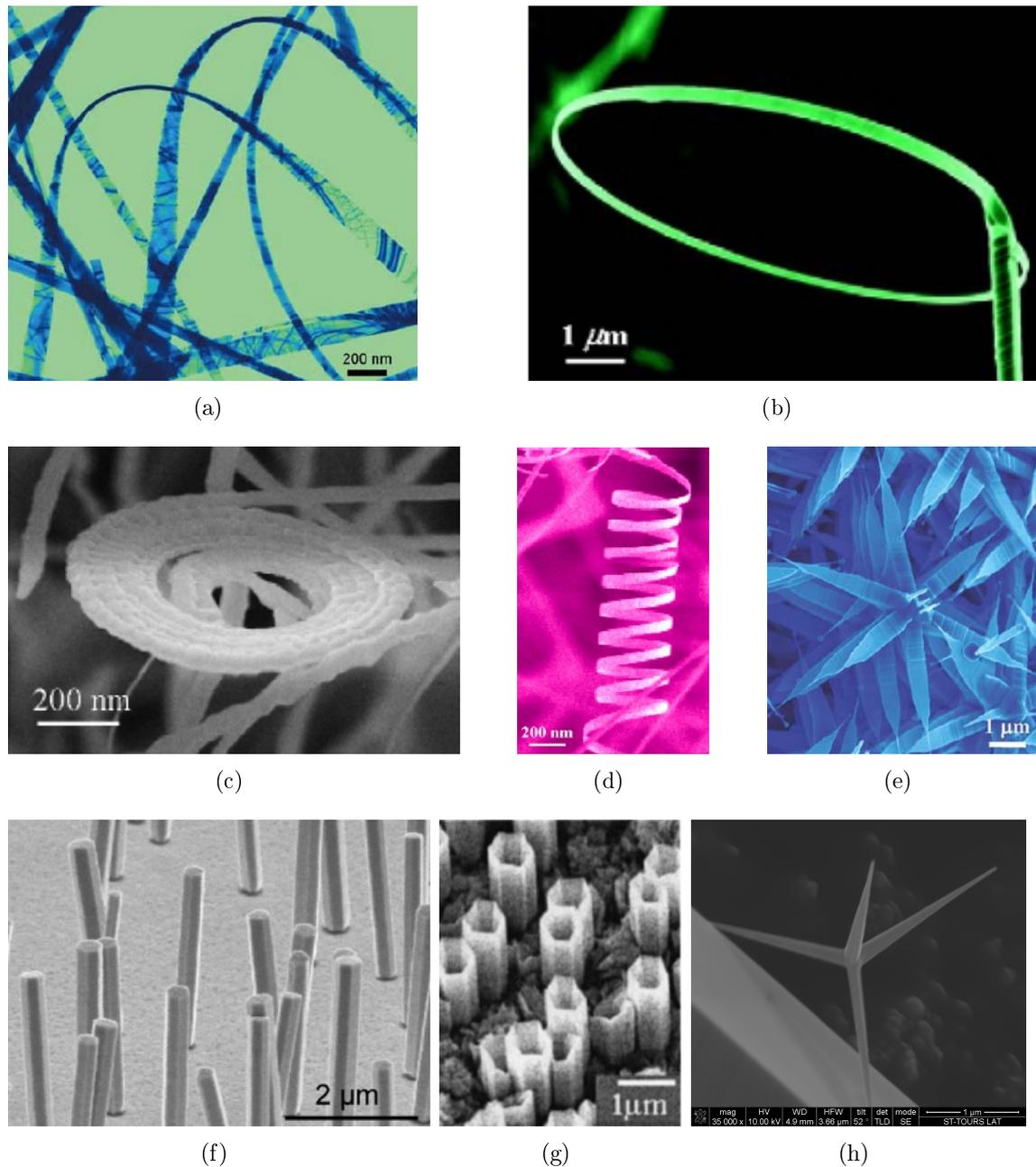


FIGURE 1.8 – Nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de croissance : a) nanobelt [51], b) nanoanneau [51], c) nanospirale [51], d) nanoressort [51], e) nanohélice [52], f) nanofils [53], g) nanotubes [54], h) tetrapode (réalisation : F. Giovannelli, observation MEB : F.Cayrel).

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

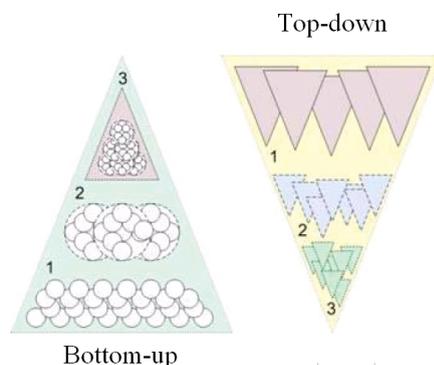


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des approches top-down et bottom-up.

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

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

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

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

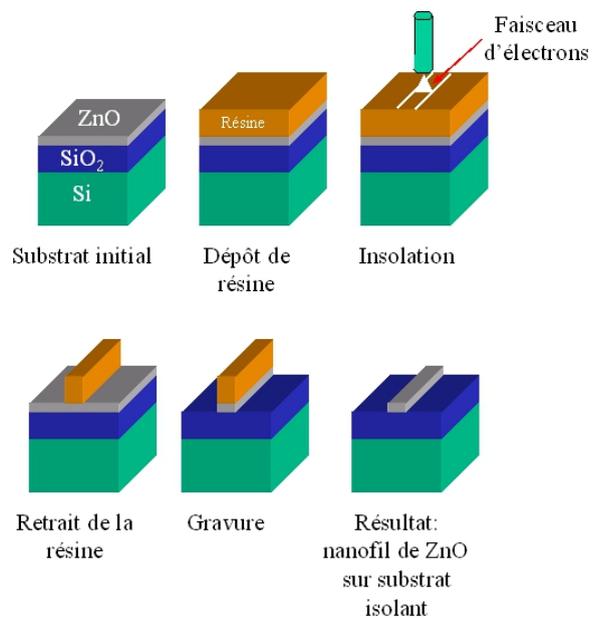


FIGURE 1.10 – Fabrication de NF de ZnO par lithographie.

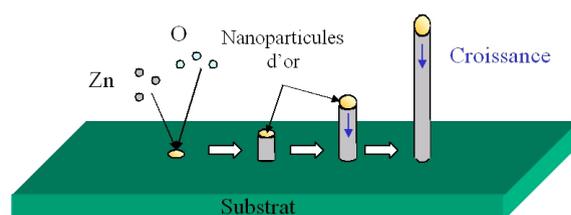


FIGURE 1.11 – Croissance de NS par technique VLS.

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

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

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

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

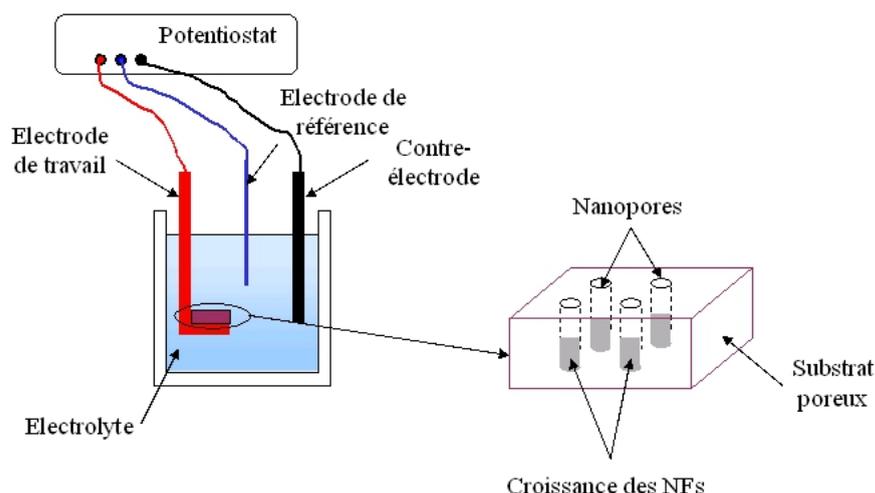


FIGURE 1.12 – Croissance de NFs par électrodéposition.

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

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

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

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

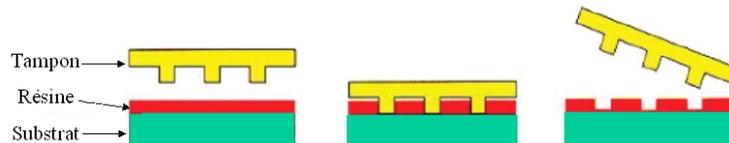


FIGURE 1.13 – Fabrication de masque par nanoimprint.

1.2.2.2 Domaines d'application

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

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

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

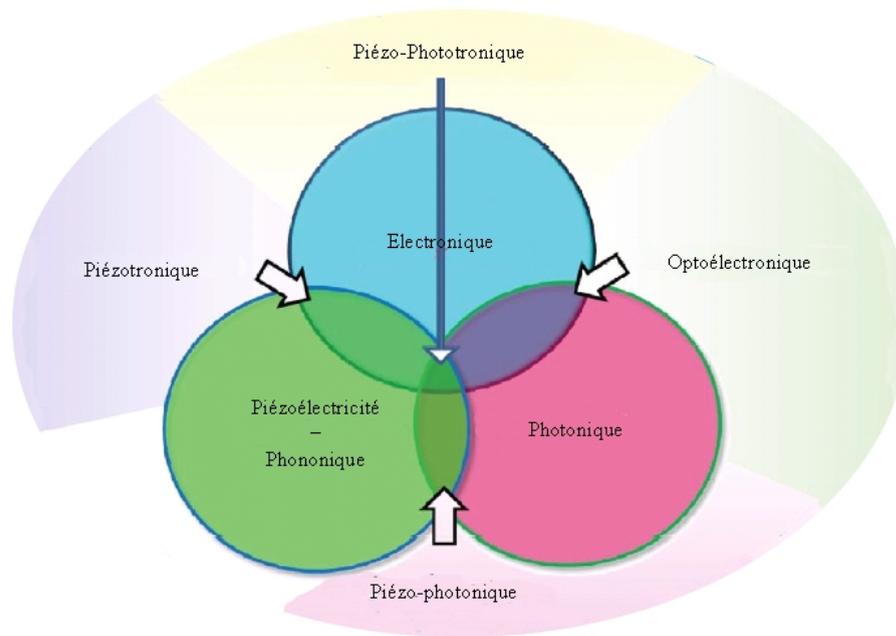


FIGURE 1.14 – Domaines d'application des nanostructures ZnO (d'après [64]).

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

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

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

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

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

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

1.3.1 Générateur thermoélectrique

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

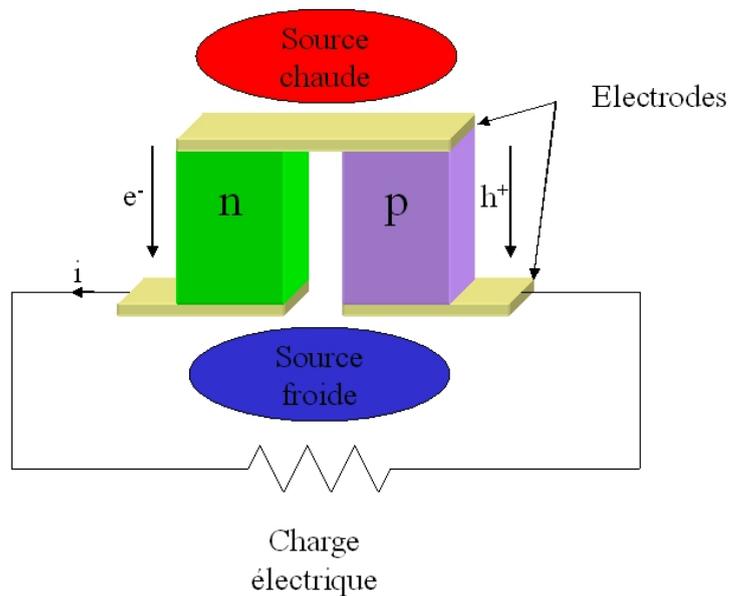


FIGURE 1.15 – Génération thermoélectrique par effet Seebeck.

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

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

1.3.2 Cellules photovoltaïques

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

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

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

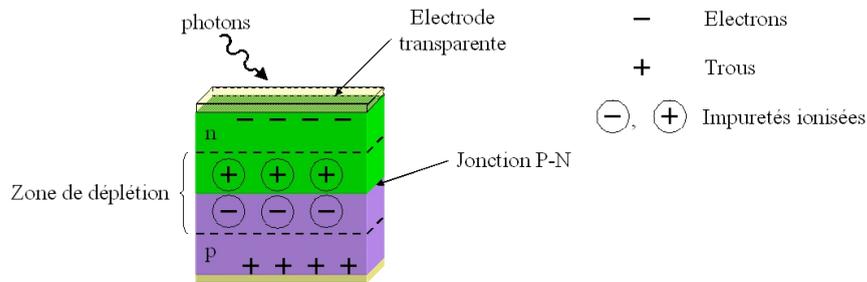


FIGURE 1.16 – Génération photovoltaïque à l'aide d'une jonction P-N.

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

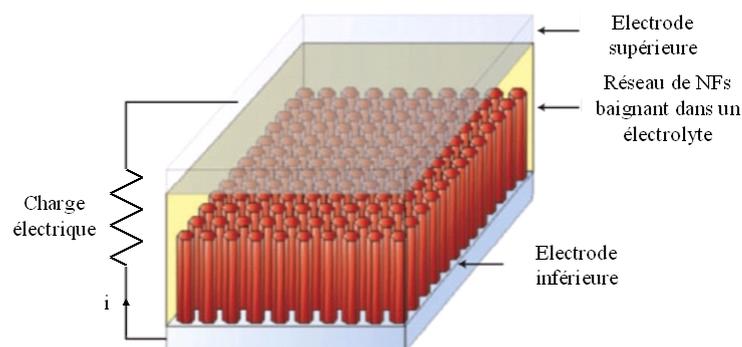


FIGURE 1.17 – Cellule Grätzel basée sur un réseau de nanofils de ZnO.

1.3.3 Générateur piézoélectrique

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

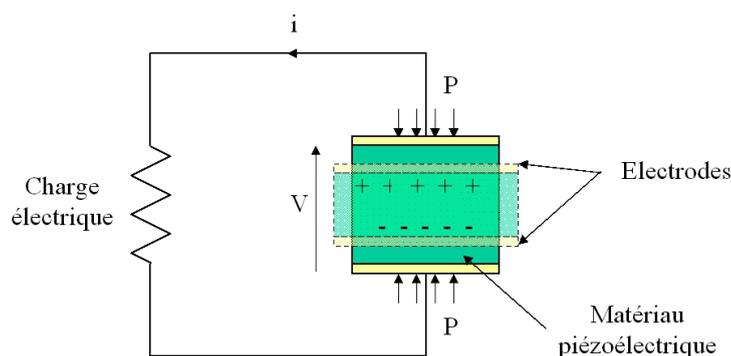


FIGURE 1.18 – Conversion électromécanique de l'énergie par effet piézoélectrique.

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

1.3.4 Conclusion

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

1.4 Des nanostructures au microgénérateur

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

1.4.1 Microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils verticaux

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

1.4. DES NANOSTRUCTURES AU MICROGÉNÉRATEUR

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

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

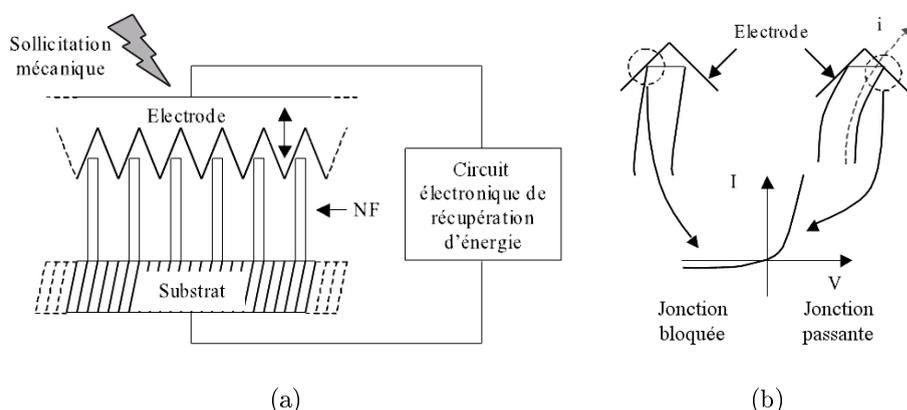


FIGURE 1.19 – a) Conception du générateur et b) Principe de fonctionnement du générateur.

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

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

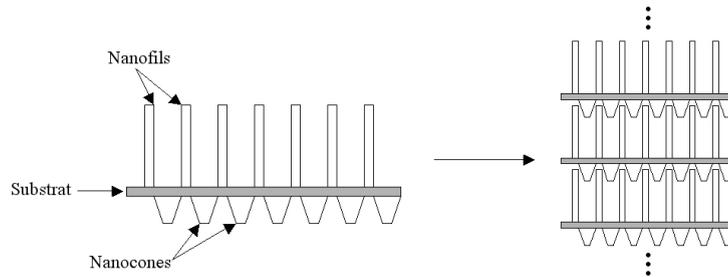


FIGURE 1.20 – Microgénérateur multicouches à base de réseaux de NFs (d'après [87]).

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

1.4.2 Microgénérateurs basés sur des réseaux de nanofils horizontaux

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

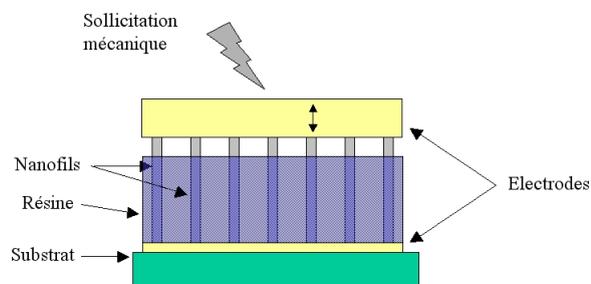


FIGURE 1.21 – Microgénérateur basé sur un réseau de NFs en compression (d'après [88]).

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

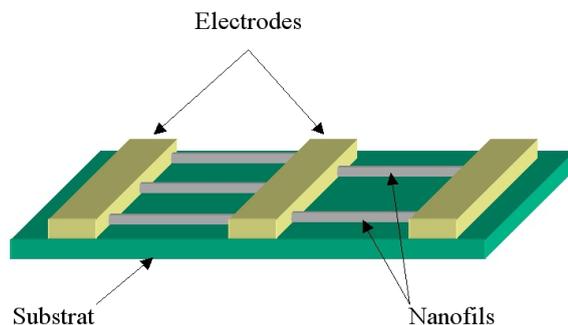


FIGURE 1.22 – Microgénérateur basé sur un réseau de NFs horizontaux (d'après [88]).

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

1.4.3 Etude comparative des différentes structures de micro-générateurs piézoélectriques

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4. DES NANOSTRUCTURES AU MICROGÉNÉRATEUR

Institution	Matériau	Puissance (μW)	Fréquence (Hz)	Volume (mm^3)	Densité de puissance ($\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Figure de mérite (%)	Source d'excitation	Année	Ref.
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.25×10^{-6}	41000	0.25*	0.001*	8×10^{-10}	Transducteur ultrasonore	2007	[86]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.88×10^{-6}	41000	0.25*	0.0035*	3×10^{-9}	Transducteur ultrasonore	2007	[85]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	8.65×10^{-6}	2	0.25*	0.02*		Déformation en compression (0.19%)	2010	[88]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.0016	41000	2.4*	0.68*	2.5×10^{-7}	Transducteur ultrasonore	2008	[87]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.055	0.33	50	1.1		Déformation en compression ($0.1\% @ 5\% \cdot s^{-1}$)	2010	[94]
National University of Singapore (Singapour, Singapour)	PZT	0.12	25	100	10	5.5×10^{-3}	Accélération (0.8g)	2012	[100]
Georgia Tech (Atlanta, EU)	ZnO	0.45	2.63	39	11.5		Déformation en compression ($0.11\% @ 3.7\% \cdot s^{-1}$)	2011	[98]
University of Vermont (Burlington, EU)	AlN	128	58	2250	57	2.4×10^{-3}	Accélération (1g)	2012	[101]
University of California (Berkeley, EU)	PZT	70	100	1000	70	2.35	Accélération (0.23g)	2003	[102]
Kobe University (Kobe, Japon)	KNN	1.1	1036	12.9	85.3		Accélération (1g)	2012	[96]
TIMA (Grenoble, France)	AlN	0.58	212	2.8	221.4	4.96	Accélération (1.96g)	2012	[103]
Institute of Communication Technology (Nanjing, Chine)	AlN	5.13	69.8	20	256.5		Accélération (1g)	2012	[97]

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

1.5 Conclusion

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

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