

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

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

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

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

3.1.1 Les systèmes autonomes

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

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

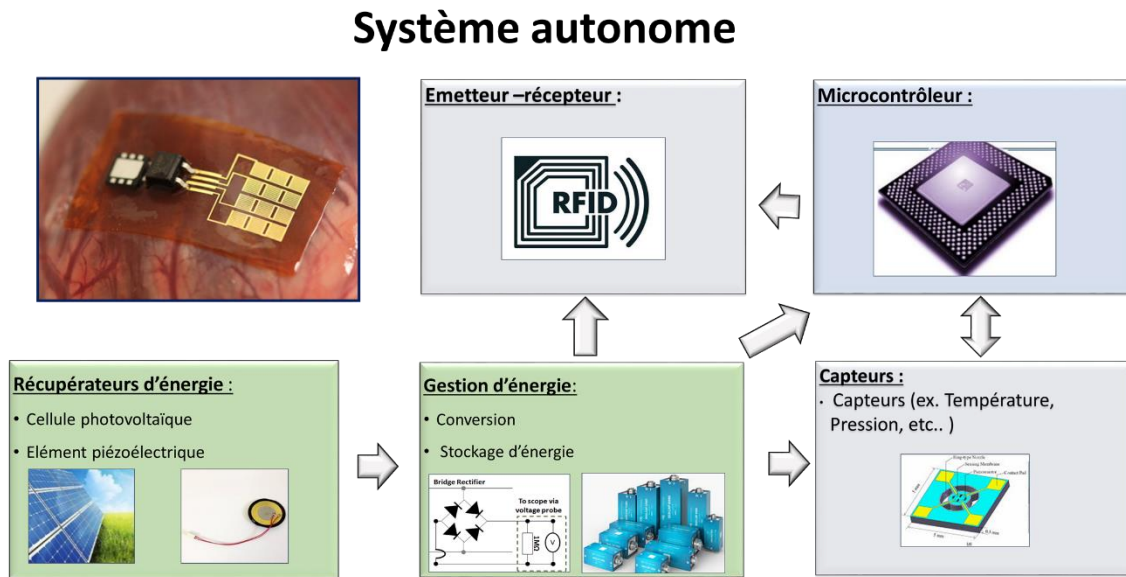


Figure 3-31: Schéma d'un système autonome et des différents sous-systèmes qui le constituent.

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

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

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

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

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

	Densité de puissance normalisée	Avantages	Limitations
Electrostatique	$10 \mu\text{W} / (\text{m} / \text{s}^2)^2$	Tension élevée	Polarisation initiale (solution : électret) Courant faible
Electromagnétique	$10 \text{mW} / (\text{m} / \text{s}^2)^2$	Basse fréquence	Diminution de puissance avec la miniaturisation
Piézoélectrique	$100 \mu\text{W} / (\text{m} / \text{s}^2)^2$	Puissance constante avec la miniaturisation	Courant faible

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

3.1.2 Les PENGs à base de nanostructures piézoélectriques

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

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

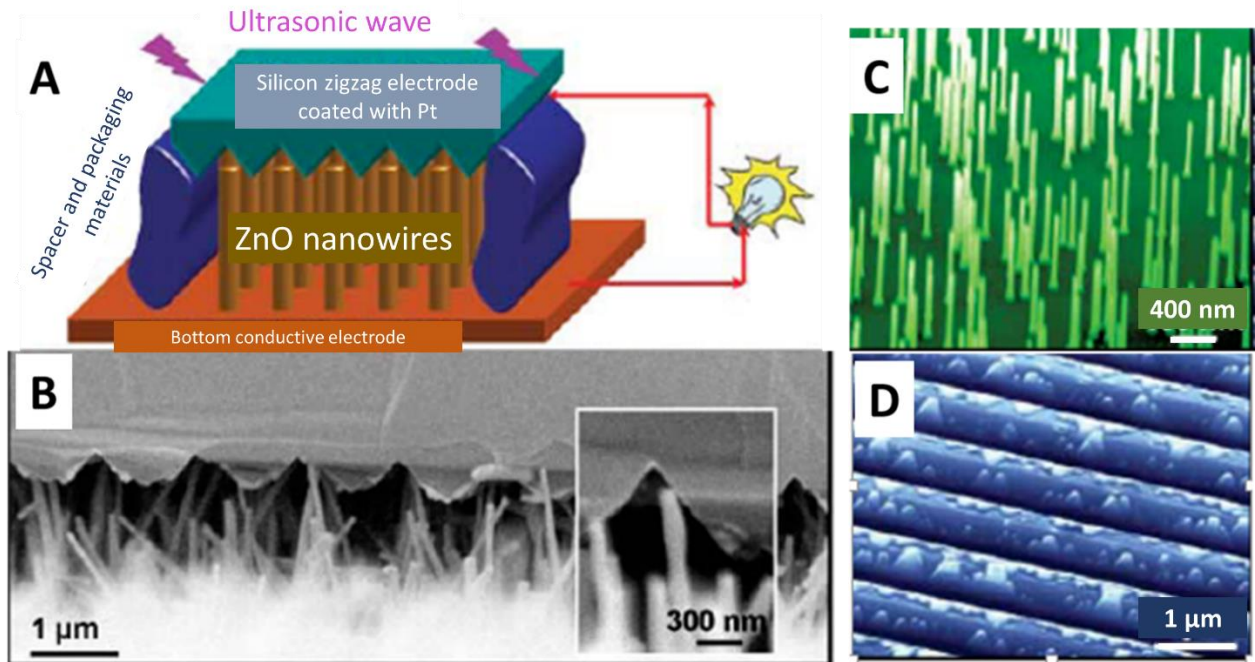


Figure 3-32: PENG prototype fabriqué par l'équipe de Georgia Tech. a) Schéma du dispositif, b) Image MEB du dispositif, c) Image MEB des NFs synthétisés sur des substrats de GaN. d) Image MEB de l'électrode supérieure en contact avec les NFs de ZnO. [36]

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

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

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

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

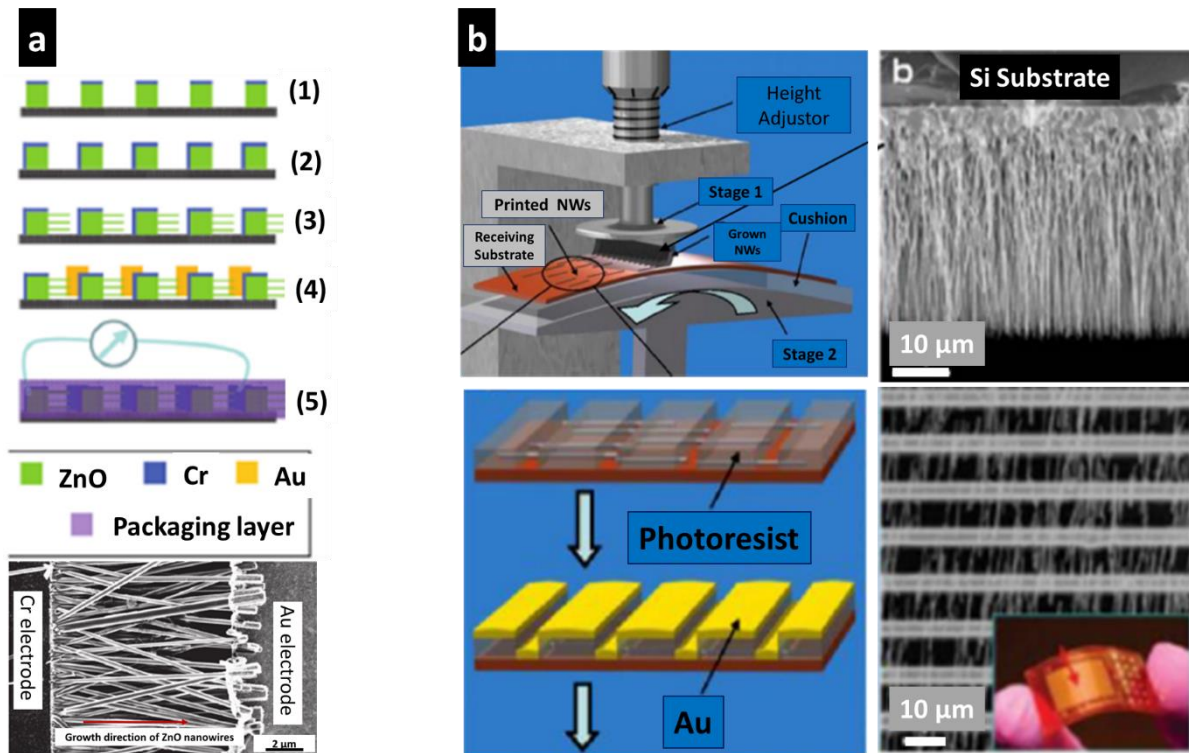


Figure 3-33: Dispositifs intégrant des NFs disposés horizontalement au substrat de croissance. a) Intégration de différents NFs sur le même substrat de croissance [1]. b) Procédé de transfert des NFs sur un substrat récepteur. [2]

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

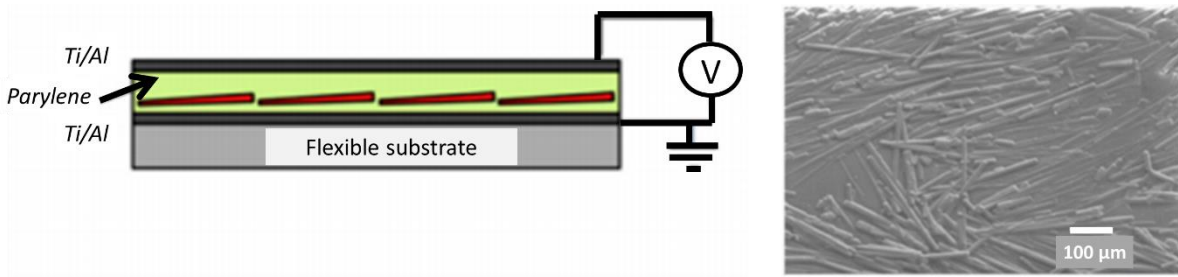


Figure 3-34: Schéma des dispositifs à base de NFs de GaN et Image MEB de l'ensemble NFs + Parylène. [42]

Les PENGs à NFs synthétisés sur des fibres textiles

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

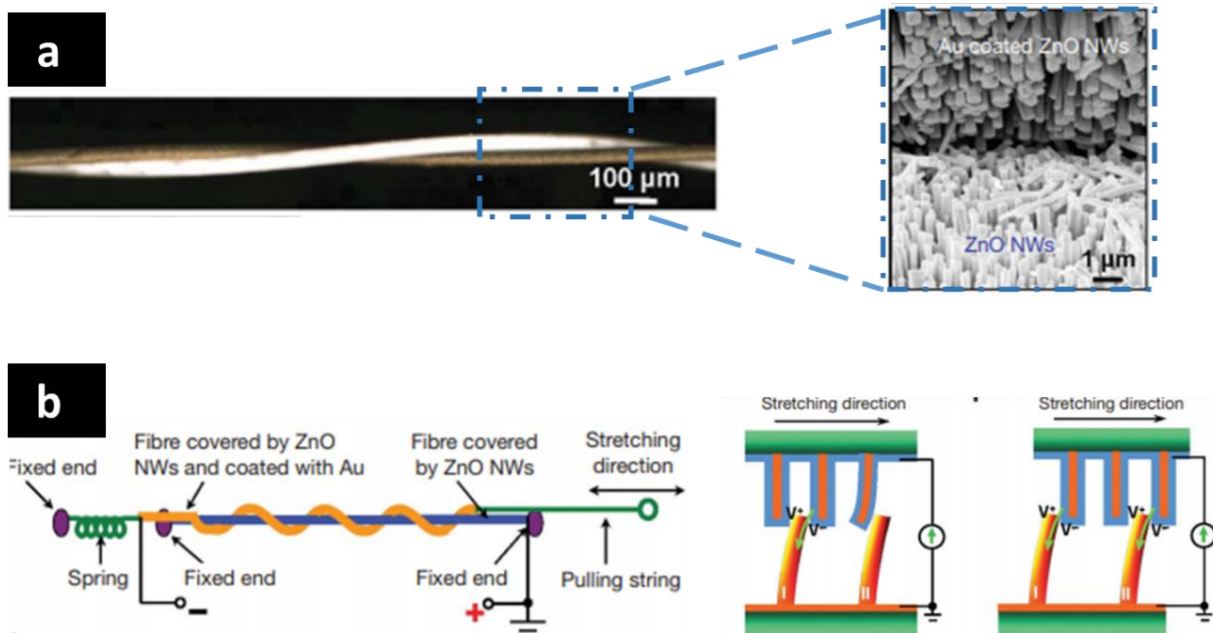


Figure 3-35: PENGs réalisés sur des fibres. a) Image MEB du dispositif fabriqué. b) Schéma du PENG et mécanisme de génération de potentiel à partir des NFs de ZnO. [43]

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

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

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

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

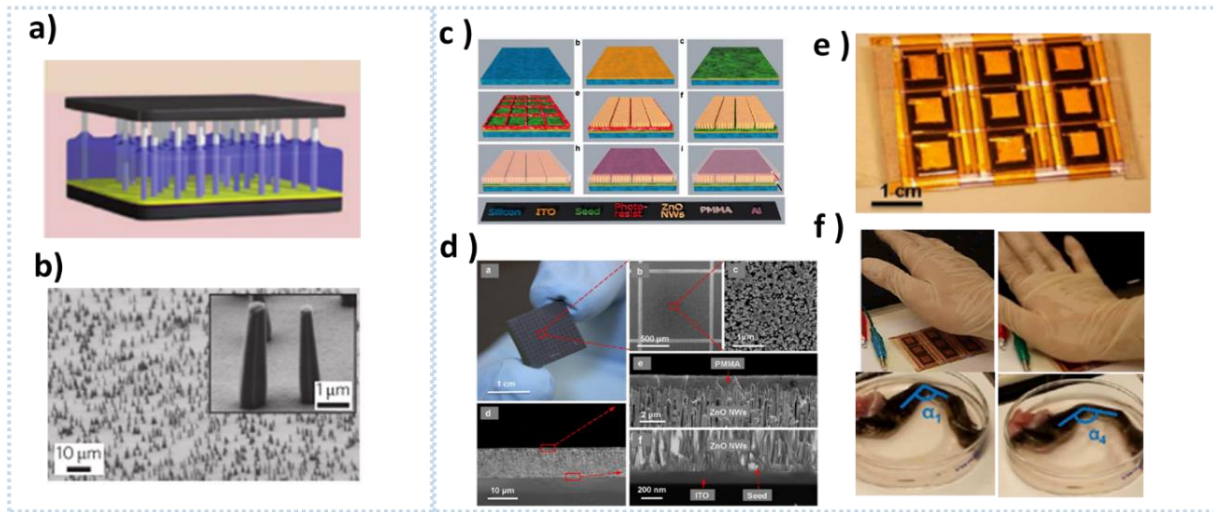


Figure 3-36: a-b) VINGs utilisant un contact de nature Schottky entre l'électrode et les NFs [1]. c-f) VINGs capacitifs, contenant une couche mince isolante entre l'électrode et les NFs. [6]

Un VING prototype intégrant cette fois des NFs de GaN, et basé sur un contact Schottky entre les NFs et l'électrode supérieure, est présentée par *Jamond et al.* en 2016 [44]. Les NFs GaN sont synthétisés par épitaxie par jets moléculaire assisté par plasma (EJM) et sont ensuite encapsulés dans une résine de silesquioxane d'hydrogène (HSQ) déposée par spin coating. Cette résine est ensuite gravée pour libérer les sommets des NFs, et pouvoir déposer l'électrode supérieure constituée de chrome et de platine. Ce dépôt est effectué par PVD à travers un masque constitué d'un réseau de motifs circulaires de 2 mm de diamètre. Un contact ohmique, formé à la base des NFs, est constitué de titane et d'or. Afin de déformer le dispositif, une force est appliquée à chaque élément circulaire à l'aide d'un actuateur, comme montré sur la Figure 3-37. Le dispositif délivre une densité de puissance moyenne de 6,35 mW / cm³ et une densité de puissance maximale de 12,7 mW / cm³.

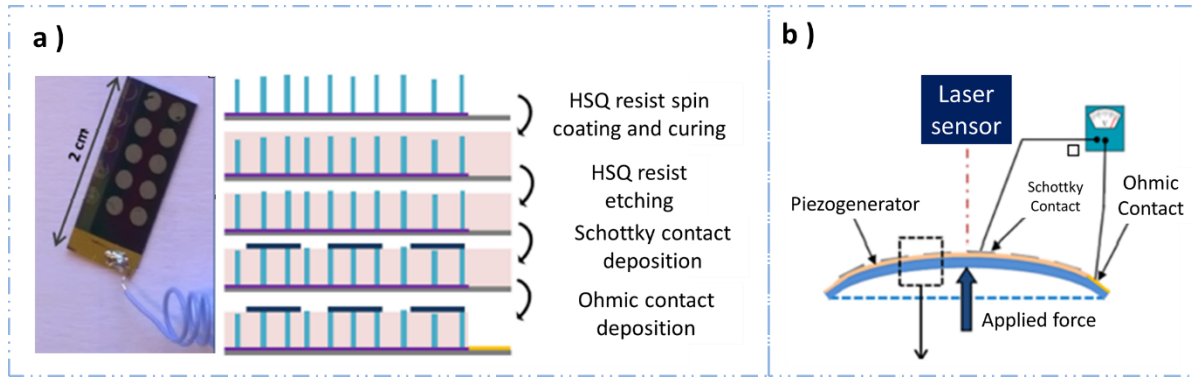


Figure 3-37: VING prototype à base de NFs de GaN, a) étapes de fabrication des dispositifs, b) méthode de caractérisation. [44]

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

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

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

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

Nanomatériaux actifs	Substrat	Contrainte / déformation	V_{oc}	I_{sc}	Surface active	Réf.	Année
NFs de ZnO	Kapton	1 MPa	37V	12 μ A	1 cm ²	[6]	2012
NFs de ZnO	PDMS	0,1 MPa	9V	0.5 μ A	1.2 cm ²	[46]	2017
NFs de ZnO	Si	Force de 5 N	0.06V	NA		[4]	2017
NFs de ZnO	Polyester	NA	5V	300 nA	1 cm ²	[47]	2014

Les nano-composites à base de nanostructures piézoélectriques

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

[38], en dispersant des nanoparticules de BTO dans du PDMS. Ce mélange est, ensuite, pris en sandwich entre deux substrats plastiques revêtus de métal. De tels dispositifs fournissent des tensions en circuit ouvert de 3.2 V et un courant de court-circuit de 350 nA. La même équipe [37] a remplacé ces nanoparticules BTO par des nanoparticules de PZT. La couche de PDMS avec les nanoparticules de PZT est ensuite prise en sandwich entre des substrats souples de poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) revêtus d'oxyde d'indium-étain (ITO) (Figure 3-38a). Les dispositifs réalisés ont permis de générer des tensions de 100 V et des courants de court-circuit de 10 μ A. Le dispositif développé a permis d'alimenter 12 LEDs montées en série (Figure 3-38). Des NCG à base de nano-cubes de ZnSnO_3 dans du PDMS (Figure 3-38) ont par la suite été développés par *Lee et al.* [32] et ont délivré des tensions de 20 V et une densité de courant de 1 μ A / cm^2 .

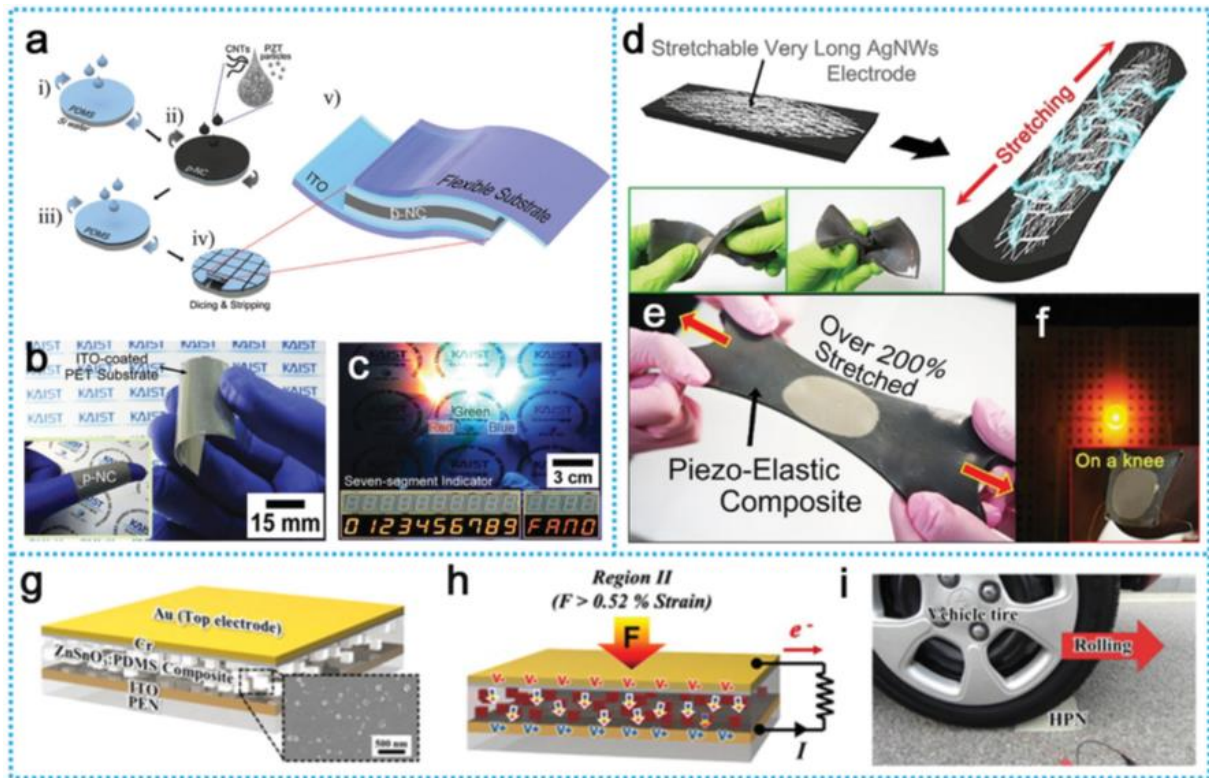


Figure 3-38: Etat de l'art de différents nano-composites (NCG). a-c) Les NCG à base de nanoparticules de PZT [37]. d-f) Les NCG à base de nanoparticules de PMN-PT [58]. g-i) Les NCG à base de ZnSnO_3 . [57]

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

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

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

	Substrat	Contrainte / déformation	V_{oc} (V)	I_{sc}	Surface active (cm ²)	Puissance (mW)	Réf.	Année
Na_{0.47}K_{0.47}Li_{0.06}NbO₃ / PDMS	PET	20 N	48	0,43 μA	1	~0,02	[63]	2016
KNN / PDMS	PET	Déformation 0.44 %	72	-	4	-	[64]	2016
ZnSnO₃ / PDMS	PEN	Déformation 0.91 %	12	0,89 μA / cm ²	1	0,01	[32]	2014

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

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

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

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

3.2.1 Procédé de fabrication des VINGs sur substrat rigide

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

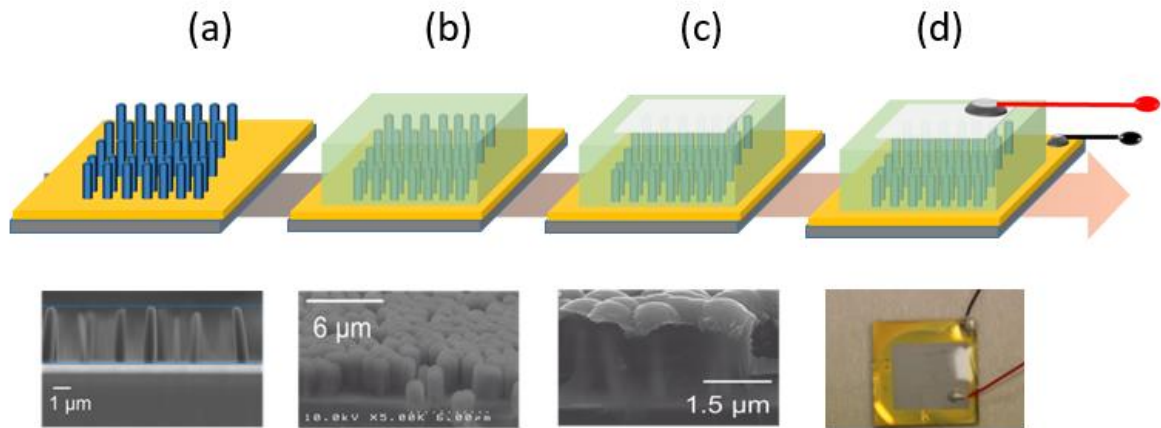


Figure 3-39: Etapes de fabrication des VINGs sur substrat rigide. a) Croissance des NFs ZnO par voie hydrothermale, b) Encapsulation des NFs par le polymère, c) Définition de la surface active avec l'électrode supérieure déposée par évaporation. d) Encapsulation du dispositif par PDMS et fixation des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

3.2.1.1 Croissance hydrothermale des NFs de ZnO

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

3.2.1.2 Encapsulation des NFs avec le polymère

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

3.2.1.3 Dépôt de l'électrode supérieure

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

3.2.1.4 Encapsulation du dispositif

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

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

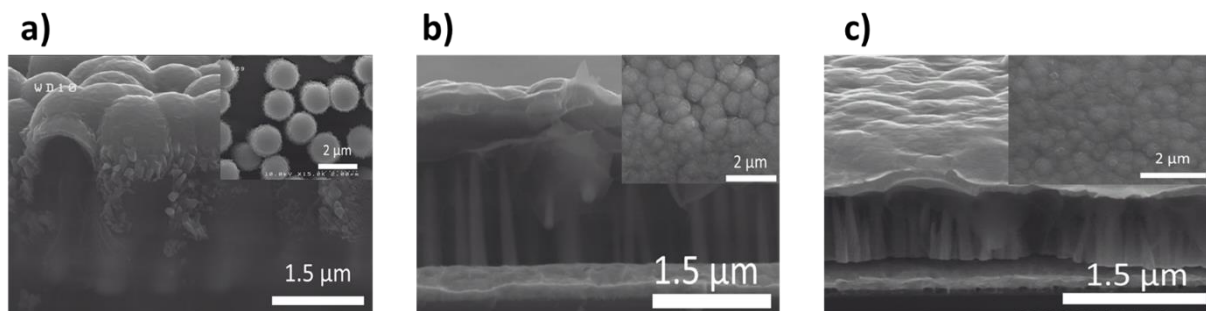


Figure 3-40: Images MEB des VINGs fabriqués pour différentes concentrations en hydroxyde d'ammonium. a) sans hydroxyde d'ammonium, b) avec 20 mM en hydroxyde d'ammonium, c) avec 40 mM en hydroxyde d'ammonium.

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

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

3.2.2 Banc de caractérisation des nanogénérateurs piézoélectriques

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

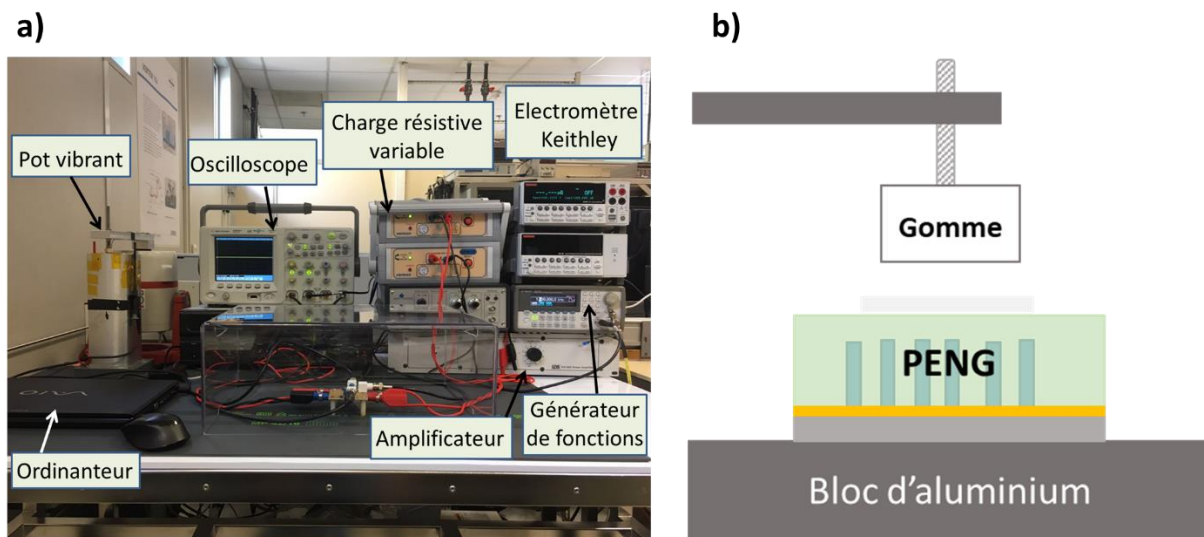


Figure 3-41: a) Photo et b) schéma du banc de mesure utilisé pour la caractérisation des VINGs.

3.2.3 Résultats et discussion

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

sont représentées sur la Figure 3-43. En introduisant de l'hydroxyde d'ammonium dans la solution de croissance, une amélioration des performances des VINGs est constatée. La valeur crête de densité de puissance surfacique passe de $1,22 \text{ nW/cm}^2$ sans hydroxyde d'ammonium à 173 nW/cm^2 lorsque la concentration en hydroxyde d'ammonium est de 20 mM . On constate, dans le Tableau 3-15 comme sur la Figure 3-42, que lorsque la concentration de l'hydroxyde d'ammonium passe de 20 mM (densité $5 \times 10^7 \text{ NF/cm}^2$) à 40 mM (densité 10^9 NF/cm^2), l'amplitude de la tension sature à une valeur d'environ 3 V . Cependant, la valeur crête de densité de puissance surfacique diminue sensiblement de 173 nW/cm^2 à 117 nW/cm^2 . Ces résultats sont en accord avec l'étude théorique de *Hinchet et al.* [65] selon laquelle une densité moyenne est optimale du point de vue de l'énergie électrique convertie en circuit ouvert.

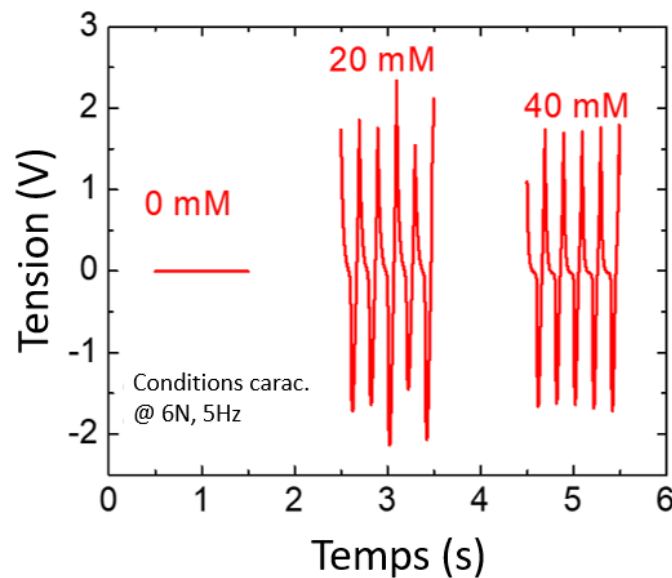
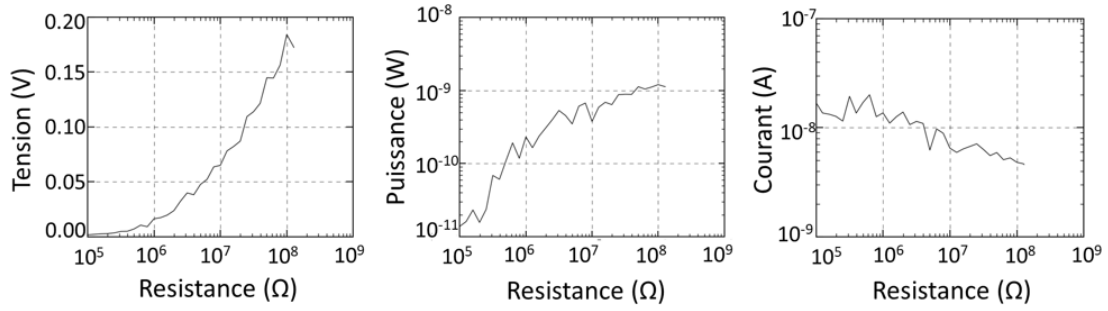


Figure 3-42: Tension générée en fonction du temps, pour une force de 6 N à 5 Hz .

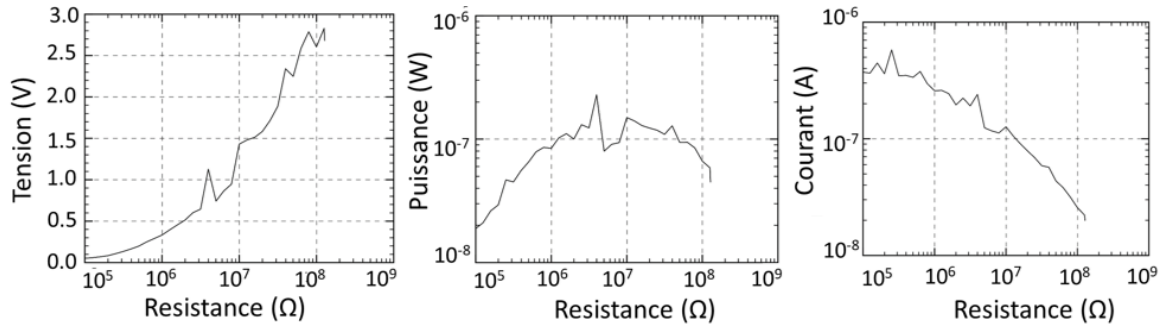
Toutefois, le choix de contrôler la densité des NFs par le biais de la concentration en d'hydroxyde d'ammonium laisse entrevoir un compromis dû au fait que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium augmente la quantité de défauts des NFs. En effet, comme il a été montré dans le deuxième chapitre, par la caractérisation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

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

a)



b)



c)

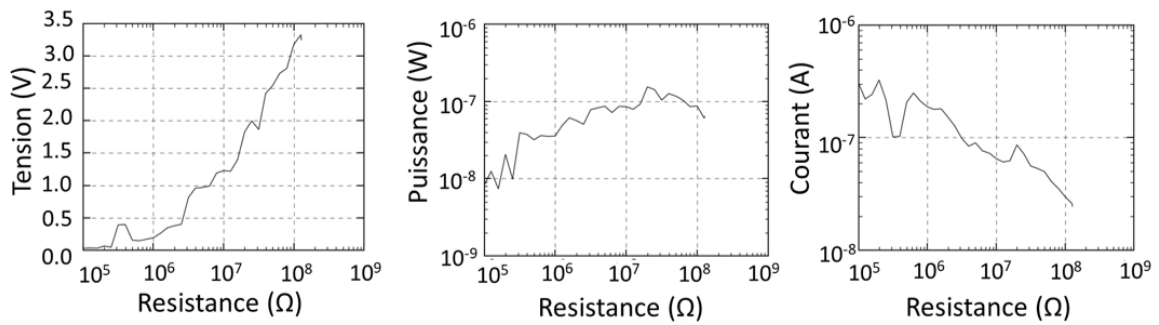


Figure 3-43: Tension, courant et puissance générées par les dispositifs à différentes densités de NFs. Pour A) des NFs synthétisés sans hydroxyde d'ammonium. B) des NFs synthétisés à 20 mM de l'hydroxyde d'ammonium. C) des NFs synthétisés à 40 mM en hydroxyde d'ammonium.

Tableau 3-15: Tableau récapitulatif des puissances obtenues.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3.1 Etapes de fabrication des SNGs

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

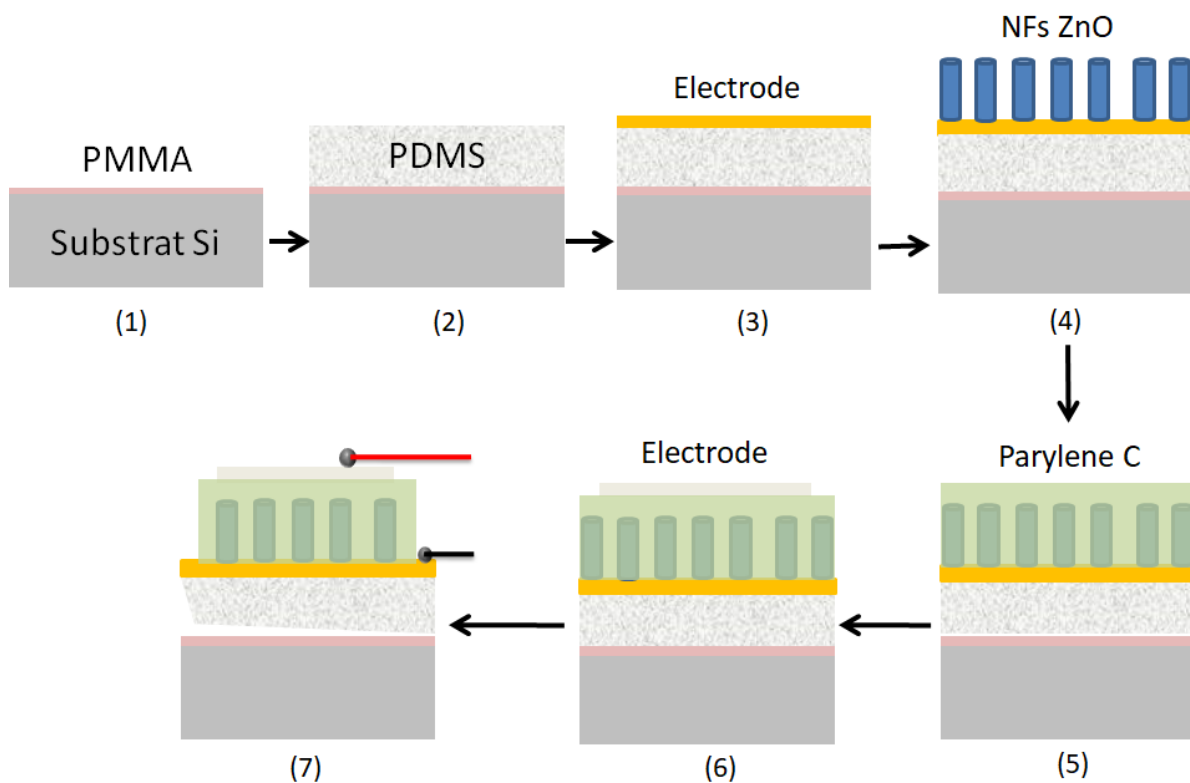


Figure 3-44: Etapes de fabrication des SNGs.

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

- Etape 2 : Le futur substrat PDMS est ensuite déposé par centrifugation ou « spin coating ». Pour cela, on mélange un élastomère et un agent durcisseur dans les proportions 10:1 (10 grammes d'élastomère pour 1 gramme de durcisseur). Ce mélange est ensuite conservé à vide pendant 1 h afin de dégazer le PDMS. Le mélange est ensuite déposé à une vitesse de rotation correspondant à 250 rpm pendant 15 s à une accélération de $100 \text{ rpm} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Etape 3 : Une fois le substrat réalisé, les couches métalliques de Ti / Au (100 nm / 200 nm) sont déposées par pulvérisation. Ce choix de méthode de dépôt est réalisé, car la dépôt d'or par évaporation est plus long ($\geq 1 \text{ h}$, la taux de croissance est $\sim 0,05 \text{ nm} / \text{s}$)
- Etape 4 : Les NFs sont ensuite synthétisés par voie hydrothermale directement sur la couche d'or. Cette synthèse est réalisée utilisant une solution composée de nitrate de zinc et du HMTA en proportion équimolaire, à laquelle est ajoutée une solution d'hydroxyde d'ammonium de concentration 40 mM. La température de croissance est fixée à 85°C et la croissance est réalisée pendant 6 h. Les caractéristiques morphologiques des NFs synthétisés sont obtenues par microscope électronique (MEB) et sont présentées sur la Figure 3-45. Elles montrent la très bonne homogénéité de la croissance sur de grandes surfaces. Les NFs synthétisés, dans les deux cas, présentent une densité surfacique élevée comparable, d'environ $1 \times 10^{10} (/ \text{cm}^2)$ pour la croissance réalisée sur couche mince de ZnO, et d'environ $3 \times 10^{10} (/ \text{cm}^2)$ pour la croissance réalisée sur couche mince d'or.

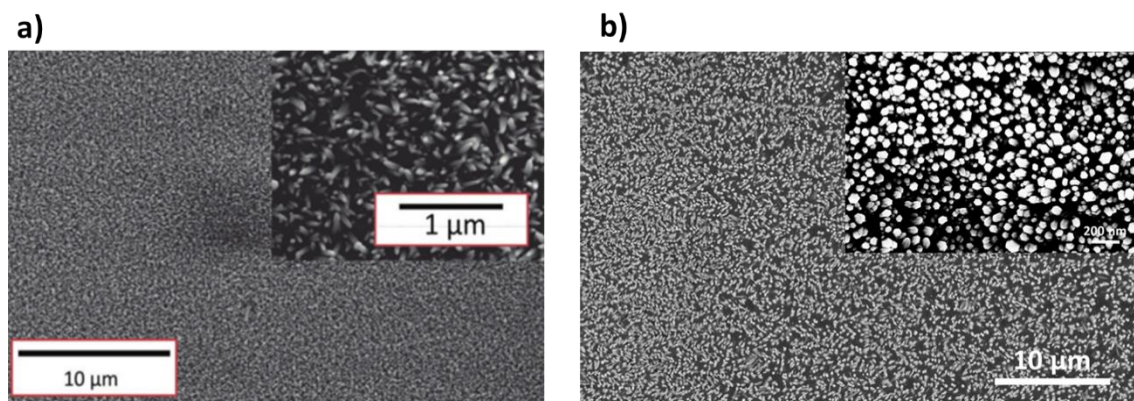


Figure 3-45: Images MEB des NFs synthétisés. a) Croissance sur couche mince de ZnO. b) Croissance sur couche d'or.

- Etape 5 : Les NFs synthétisés sont ensuite encapsulés dans une matrice de parylène C, toujours déposée par CVD avec des conditions de dépôt choisies pour avoir une épaisseur de 600 nm de parylène.
- Etape 6 : Le contact supérieur constitué de 2 couches Ti (100 nm) / Al (400 nm) est ensuite déposé par évaporation.
- Etape 7 : Une dernière étape consiste à libérer le SNG du substrat rigide par une étape de décollement mécanique. Le SNG est alors simplement décollé manuellement à l'aide d'une lame métallique.

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

a)



b)

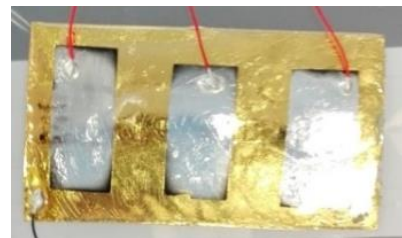


Figure 3-46: Les SNGs fabriqués. a) SNG de dimensions $1 \times 1 \text{ cm}^2$ b) SNG fabriqué sur une carte de crédit. [46]

3.3.2 Caractérisation fonctionnelle des SNGs

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

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

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

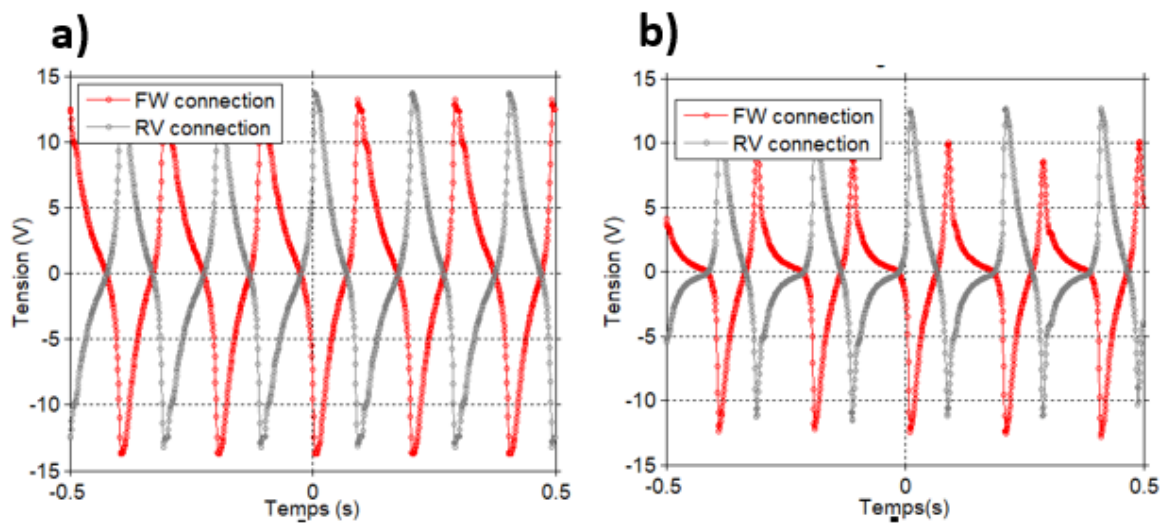


Figure 3-47: Tension générée en fonction du temps sur charge résistive 128M Ω , pour une force de 6 N à 5 Hz. a) Mesure effectuée avant retrait de l'échantillon, b) mesure effectuée après retrait de l'échantillon du substrat de silicium.

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

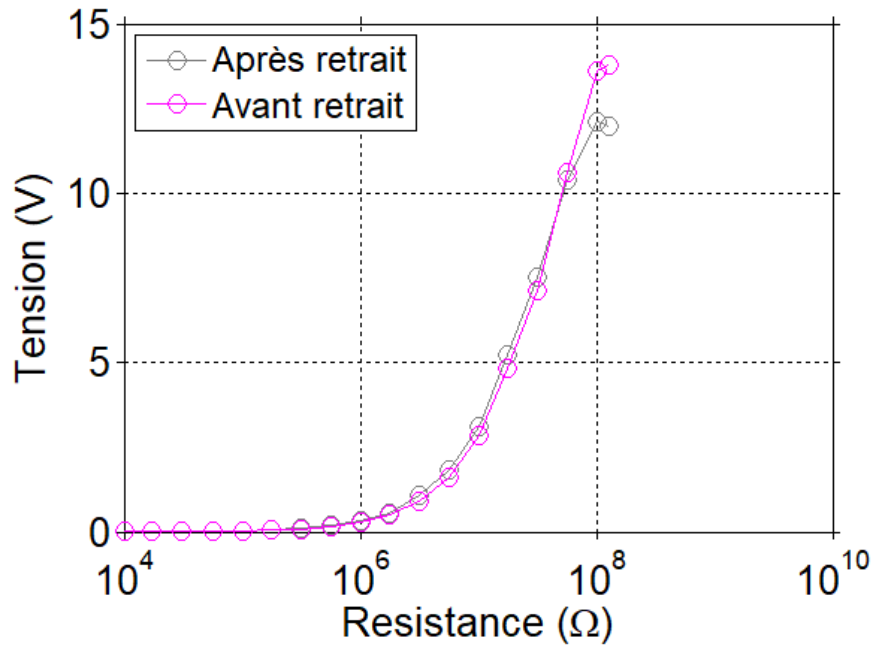
appliqués lors de la libération du dispositif avec la pince. Un vieillissement peut également avoir eu lieu lors de la caractérisation fonctionnelle réalisée sur les SNGs avant libération.

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

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

lorsque la charge résistive augmente, alors que la puissance crête atteint un maximum de 2 μW pour une charge résistive de 56 $\text{M}\Omega$.

a)



b)

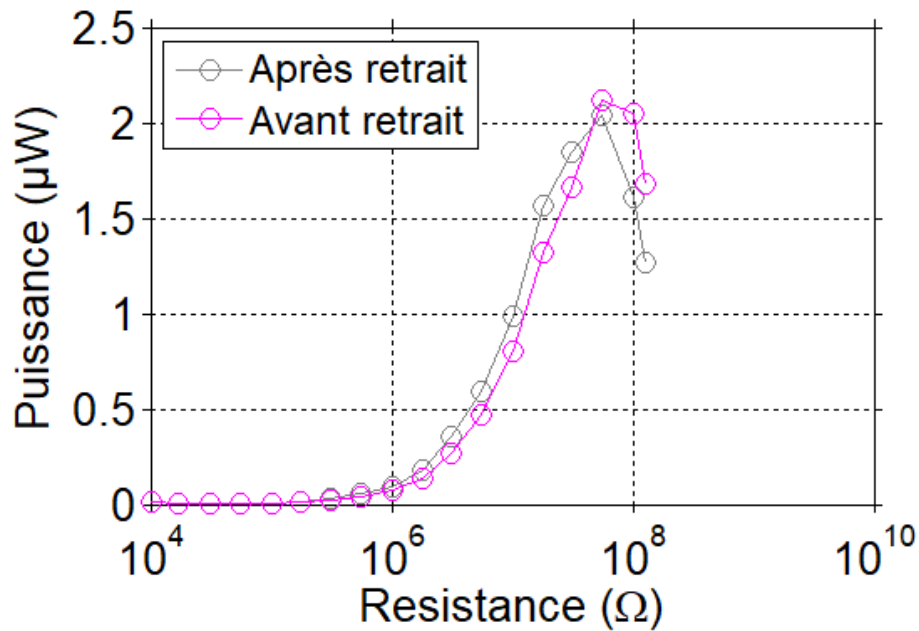


Figure 3-48: Caractéristiques des SNGs en fonction de la charge résistive. a) tension crête et b) puissance crête délivrées en fonction de la charge résistive.

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

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

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

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

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

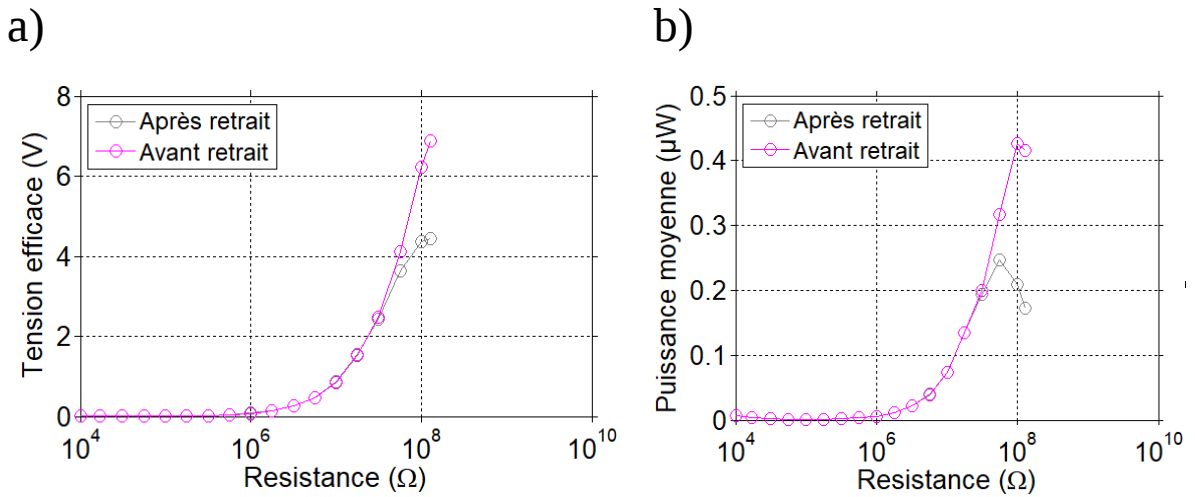


Figure 3-49: Caractéristiques électriques en fonction de la charge résistive. a) Tension efficace et b) puissance moyenne délivrées par le même SNG sur une période.

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

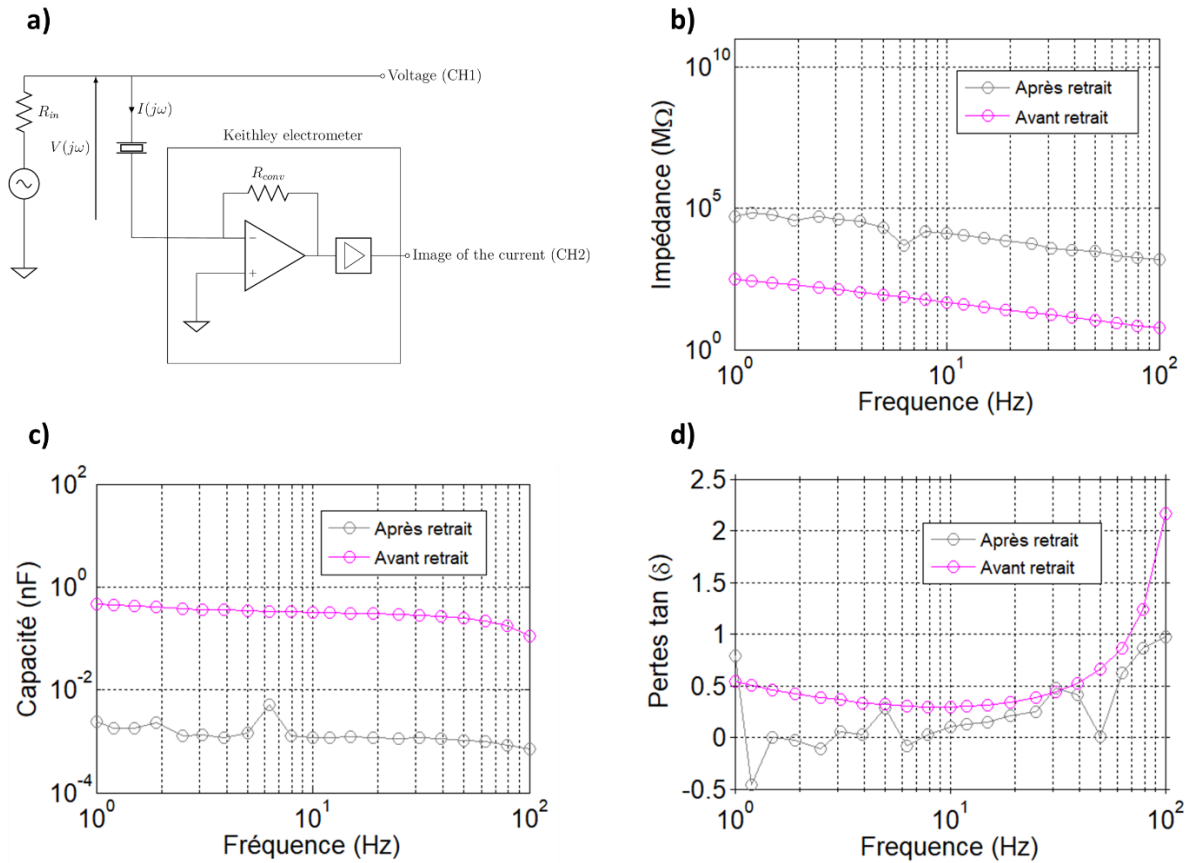


Figure 3-50: Mesure d'impédance. a) Circuit réalisé pour la mesure. b) Impédances en fonction de la fréquence. c) Capacité en fonction de la fréquence. d) Pertes en fonction de la fréquence.

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

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

	Impédance ($M\Omega$)	Capacité (nF)
Avant retrait	87	0,35
Après retrait	21×10^3	0,001

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

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

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

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

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

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

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

3.4 Conclusion

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

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

Références bibliographiques:

- [1] Xu S, Qin Y, Xu C, Wei Y, Yang R and Wang Z L 2010 Self-powered nanowire devices. *Nat. Nanotechnol.* **5** 366
- [2] Zhu G, Yang R, Wang S and Wang Z L 2010 Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array *Nano Lett.* **10** 3151–5
- [3] Wang Z L and Wu W 2012 Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered

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

- [4] Tao R, Parmar M, Ardila G, Oliveira P and Marques D 2017 Performance of ZnO based piezo-generators under controlled compression *Semicond. Sci. Technol.* **32** 64003
- [5] Opoku C, Dahiya A S, Oshman C, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of ZnO nanowire based piezoelectric generators and related structures *Phys. Procedia* **70** 858–62
- [6] Zhu G, Wang A C, Liu Y, Zhou Y and Wang Z L 2012 Functional electrical stimulation by nanogenerator with 58 v output voltage *Nano Lett.* **12** 3086–90
- [7] Romano G, Mantini G, Carlo A Di, Amico A D, Falconi C and Wang Z L 2011 Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators *Nanotechnology* **22** 465401
- [8] Tao R, Ardila G, Montes L and Mouis M 2015 Modeling of semiconducting piezoelectric nanowires for mechanical energy harvesting and mechanical sensing *Nano Energy* **14** 62–76
- [9] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2014 Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* **24** 971–7
- [10] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31
- [11] Hinchet R 2016 *Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs. Application aux capteurs et recuperateurs d'énergie mecaniques* (Université de Grenoble)
- [12] Tao R 2018 *Piezoelectric generators based on semiconducting nanowires : simulation and experiments* (UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES)
- [13] Sohn J I, Cha S N, Song B G, Lee S, Kim S M, Ku J, Kim H J, Park Y J, Choi B L, Wang Z L, Kim J M and Kim K 2013 Engineering of efficiency limiting free carriers and an interfacial energy barrier for an enhancing piezoelectric generation *Energy Environ. Sci.* **6** 97–104
- [14] Kim J, Kim M, Lee M S, Kim K, Ji S, Kim Y T, Park J, Na K, Bae K H, Kim H K, Bien F, Lee C Y and Park J U 2017 Wearable smart sensor systems integrated on soft contact lenses for wireless ocular diagnostics *Nat. Commun.* **8** 14997
- [15] Li J, Esteban-Fernández de Ávila B, Gao W, Zhang L and Wang J 2017 Micro/nanorobots for biomedicine: Delivery, surgery, sensing, and detoxification *Sci. Robot.* **2**
- [16] Wang Z L 2012 Self-powered nanosensors and nanosystems *Adv. Mater.* **24** 280–5

- [17] Bhat A S 2014 Nanobots: the future of medicine *Int. J. Manag. Eng. Sci.* **5** 44–9
- [18] Carlloz L 2009 *Générateur piézoélectrique à déclenchement thermo-magnétique* (Institut Polytechnique de Grenoble)
- [19] Razykov T M, Ferekides C S, Morel D, Stefanakos E, Ullal H S and Upadhyaya H M 2011 Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects *Sol. Energy* **85** 1580–608
- [20] Marzencki M 2007 *Conception de microgénérateurs intégrés pour systèmes sur puce autonomes* (UNIVERSITE JOSEPH FOURIER)
- [21] Roundy S J 2003 *Energy scavenging for wireless sensor nodes with a focus on vibration to electricity conversion* (University of California, Berkeley)
- [22] Shenck N S and Paradiso J A 2001 Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics *IEEE Micro* 30–42
- [23] Basset P, Galayko D, Paracha A M, Marty F, Dudka A and Bourouina T 2009 A batch-fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester *J. Micromechanics Microengineering* **19** 115025
- [24] Saha C R, O'Donnell T, Wang N and McCloskey P 2008 Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion *Sensors Actuators, A Phys.* **147** 248–53
- [25] Most S, Kluge M, Heinz J and G. Krotz 2010 A new high efficiency bidirectional electromagnetic vibration energy harvester for aeronautical applications *Proc. PowerMEMS* 115–8
- [26] Anton S R and Sodano H A 2007 A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006) *Smart Mater. Struct.* **16** R1
- [27] Defosseux M, Allain M, Defay E and Basrour S 2012 Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process *Sensors Actuators A Phys.* **188** 489–94
- [28] Tonisch K, Cimalla V, Foerster C, Romanus H, Ambacher O and Dontsov D 2006 Piezoelectric properties of polycrystalline AlN thin films for MEMS application *Sensors Actuators, A Phys.* **132** 658–63
- [29] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P and Fiorentini V 2001 First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory *Phys. Rev. B* **64** 45208
- [30] Catti M, Noel Y and Dovesi R 2003 Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations *J. Phys. Chem. Solids* **64** 2183–90
- [31] Huang C Te, Song J, Tsai C M, Lee W F, Lien D H, Gao Z, Hao Y, Chen L J and Wang Z L 2010 Single-InN-Nanowire Nanogenerator with Upto 1 V Output Voltage *Adv.*

Mater. **22** 4008–13

- [32] Lee K Y, Kim D, Lee J H, Kim T Y, Gupta M K and Kim S W 2014 Unidirectional high-power generation via stress-induced dipole alignment from ZnSnO₃ nanocubes/polymer hybrid piezoelectric nanogenerator *Adv. Funct. Mater.* **24** 37–43
- [33] Kang H B, Chang J, Koh K, Lin L and Cho Y S 2014 High quality Mn-doped (Na,K)NbO₃ nanofibers for flexible piezoelectric nanogenerators *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10576–82
- [34] Kang P G, Lee T K, Ahn C W, Kim I W, Lee H H, Choi S B, Sung K D and Jung J H 2015 Vertically aligned epitaxial KNbO₃ nanorod array for piezoelectric energy harvester and second harmonic generator *Nano Energy* **17** 261–8
- [35] Wang Z L and Song J 2006 Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays *Science (80-.)*. **312** 242–6
- [36] Wang X, Song J, Liu J and Zhong L W 2007 Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves *Science (80-.)*. **316** 102–5
- [37] Park K Il, Jeong C K, Ryu J, Hwang G T and Lee K J 2013 Flexible and large-area nanocomposite generators based on lead zirconate titanate particles and carbon nanotubes *Adv. Energy Mater.* **3** 1539–44
- [38] Park K Il, Lee M, Liu Y, Moon S, Hwang G T, Zhu G, Kim J E, Kim S O, Kim D K, Wang Z L and Lee K J 2012 Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons *Adv. Mater.* **24** 2999–3004
- [39] Shin S H, Kim Y H, Lee M H, Jung J Y, Seol J H and Nah J 2014 Lithium-doped zinc oxide nanowires-polymer composite for high performance flexible piezoelectric nanogenerator *ACS Nano* **8** 10844–50
- [40] Yang R, Qin Y, Dai L and Wang Z L 2009 Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires *Nat. Nanotechnol.* **4** 34
- [41] Wang Z L, Yang R, Zhou J, Qin Y, Xu C, Hu Y and Xu S 2010 Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics *Mater. Sci. Eng. R Reports* **70** 320–9
- [42] Kacimi A El, Pauliac-vaujour E, Dell O and Eymery J 2018 Piezo-potential generation in capacitive flexible sensors based on GaN horizontal wires *Nanomaterials* **8** 426
- [43] Qin Y, Wang X and Wang Z L 2008 Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging *Nature* **451** 809
- [44] Jamond N, Chrétien P, Houzé F, Lu L, Largeau L, Maugain O, Travers L, Harmand J C, Glas F, Lefeuvre E, Tchernycheva M and Gogneau N 2016 Piezo-generator integrating a vertical array of GaN nanowires. *Nanotechnology* **27** 325403
- [45] Opoku C, Dahiya A S and Oshman C 2015 Fabrication of high performance field-effect

transistors and practical Schottky contacts using hydrothermal ZnO nanowires *Nanotechnology* **26** 355704

- [46] Dahiya A S, Morini F, Boubenia S, Nadaud K, Alquier D and Poulin-Vittrant G 2018 Organic / inorganic hybrid stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics *Adv. Mater. Technol.* **3** 1700249
- [47] Pradel K C, Wu W, Ding Y and Wang Z L 2014 Solution-derived ZnO homojunction nanowire films on wearable substrates for energy conversion and self-powered gesture recognition *Nano Lett.* **14** 6897–905
- [48] Yeo W H, Kim Y S, Lee J, Ameen A, Shi L, Li M, Wang S, Ma R, Jin S H, Kang Z, Huang Y and Rogers J A 2013 Multifunctional epidermal electronics printed directly onto the skin *Adv. Mater.* **25** 2773–8
- [49] Park S, Kim H, Vosgueritchian M, Cheon S, Kim H, Koo J H, Kim T R, Lee S, Schwartz G, Chang H and Bao Z 2014 Stretchable energy-harvesting tactile electronic skin capable of differentiating multiple mechanical stimuli modes *Adv. Mater.* **26** 7324–32
- [50] Lee J H, Lee K Y, Gupta M K, Kim T Y, Lee D Y, Oh J, Ryu C, Yoo W J, Kang C Y, Yoon S J, Yoo J B and Kim S W 2014 Highly stretchable piezoelectric-pyroelectric hybrid nanogenerator *Adv. Mater.* **26** 765–9
- [51] Kim D H, Lu N, Ghaffari R, Kim Y S, Lee S P, Xu L, Wu J, Kim R H, Song J, Liu Z, Viventi J, De Graff B, Elolampi B, Mansour M, Slepian M J, Hwang S, Moss J D, Won S M, Huang Y, Litt B and Rogers J A 2011 Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy *Nat. Mater.* **10** 316
- [52] Li Z, Zhu G, Yang R, Wang A C and Wang Z L 2010 Muscle-driven in vivo nanogenerator *Adv. Mater.* **22** 2534–7
- [53] Yang R, Qin Y, Li C, Zhu G and Lin Wang Z 2009 Converting biomechanical energy into electricity by a muscle-movement-driven nanogenerator *Nanoletters* **9** 1201–5
- [54] Wang Y, Wang L, Yang T, Li X, Zang X, Zhu M, Wang K, Wu D and Zhu H 2014 Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring *Adv. Funct. Mater.* **24** 4666–70
- [55] Zhu J, Dexheimer M and Cheng H 2017 Reconfigurable systems for multifunctional electronics *npj Flex. Electron.* **1** 8
- [56] Lu D and Liu Z 2012 Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging *Nat. Commun.* **3** 1205
- [57] Fan F R, Tang W and Wang Z L 2016 Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics *Adv. Mater.* **28** 4283–305
- [58] Jeong C K, Lee J, Han S, Ryu J, Hwang G T, Park D Y, Park J H, Lee S S, Byun M, Ko S H and Lee K J 2015 A hyper-stretchable elastic-composite energy harvester *Adv.*

Mater. **27** 2866–75

- [59] Jung J H, Lee M, Hong J-I, Ding Y, Chen C-Y, Chou L-J and Wang Z L 2011 Lead-free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator *ACS Nano* **5** 10041–6
- [60] Park K-I, Xu S, Liu Y, Hwang G-T, Kang S-J L, Wang Z L and Lee K J 2010 Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates *Nano Lett.* **10** 4939–43
- [61] Jung J H, Chen C Y, Yun B K, Lee N, Zhou Y, Jo W, Chou L J and Wang Z L 2012 Lead-free KNbO₃ ferroelectric nanorod based flexible nanogenerators and capacitors *Nanotechnology* **23** 375401
- [62] Xu S, Yeh Y W, Poirier G, McAlpine M C, Register R A and Yao N 2013 Flexible piezoelectric PMN-PT nanowire-based nanocomposite and device *Nano Lett.* **13** 2393–8
- [63] Gupta M K, Kim S W and Kumar B 2016 Flexible high-performance lead-free Na_{0.47}K_{0.47}Li_{0.06}NbO₃ microcube-structure-based piezoelectric energy harvester *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 1766–73
- [64] Gao M, Li L, Li W, Zhou H and Song Y 2016 Micropatterning: Direct writing of patterned, lead-free Nanowire aligned flexible piezoelectric device *Adv. Sci.* **3** 1600120
- [65] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2012 Design and guideline rules for the performance improvement of vertically integrated nanogenerator *J. Energy Power Eng.* **7** 1816
- [66] Opoku C, Dahiya A S, Cayrel F, Poulin-Vittrant G, Alquier D and Camara N 2015 Fabrication of field-effect transistors and functional nanogenerators using hydrothermally grown ZnO nanowires *RSC Adv.* **5** 69925–31
- [67] Nadaud K, Morini F, Dahiya A S, Justeau C, Boubenia S, Rajeev K P, Alquier D and Poulin-Vittrant G 2018 Double buffer circuit for the characterization of piezoelectric nanogenerators based on ZnO nanowires *Appl. Phys. Lett.* **112** 63901
- [68] Guo L and DeWeerth S P 2010 An Effective Lift-Off Method for Patterning High-Density Gold Interconnects on an Elastomeric Substrate *Small* **6** 2847–52
- [69] Kung Y C, Clemens D L, Lee B Y and Chiou P Y 2015 Tunable dielectrophoresis for sheathless 3D focusing *IEEE* 196–9