

10ème Congrès Français d'Acoustique

Lyon, 12-16 Avril 2010

Récupération d'énergie à l'échelle microscopique à l'aide de nanostructures piezo-semiconductrices.

O.Graton, G.Poulin-Vittrant, L-P.Tran Huu Hue et M.Lethiecq

Université François Rabelais de Tours, CNRS FR 3110, INSERM U 930,

Ecole Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire, Rue de la Chocolaterie BP 3410, F-41034 BLOIS CEDEX

La diminution de la consommation énergétique des dispositifs électroniques permet dorénavant l'utilisation des sources d'énergie ambiante pour des dispositifs autonomes miniatures comme des capteurs sans fils ou des microsystèmes électromécaniques (MEMS). Différents types de récupérateurs d'énergie ont été développés utilisant par exemple des poutres piézoélectriques pour convertir l'énergie cinétique des vibrations mécaniques en énergie électrique. Ces microgénérateurs apparaissent ainsi comme une excellente alternative aux batteries électrochimiques, palliant leurs principaux défauts (durée de vie limitée, encombrement, toxicité).

Les récents progrès obtenus dans les processus de fabrication autorisent une maîtrise accrue des compositions chimiques et des caractéristiques géométriques à l'échelle de quelques nanomètres. Des nanogénérateurs constitués de rangées de nanofils aux propriétés piézoélectriques et semiconductrices ont été développés avec des résultats prometteurs [1].

Le travail présenté porte sur le développement d'un modèle de nanogénérateur à base de nanofil d'oxyde de zinc (ZnO). La modélisation et la caractérisation du nanogénérateur comportent deux niveaux : un niveau microscopique (nanofil) et un niveau macroscopique (générateur). Le modèle du nanofil utilise une approche mixte analytique et numérique et permet de calculer le potentiel électrique créé par flexion. En particulier, le couplage entre l'effet piézoélectrique et l'effet semiconducteur est pris en compte. La modélisation du nanofil est une première étape vers le modèle du système complet qui utilisera une approche de type circuit électrique équivalent et permettra l'étude du générateur couplé au circuit électronique externe de récupération.

Une méthode de caractérisation des nanofils est en cours de mise en place. Les caractéristiques mécaniques et électriques (permittivité, conductivité) à l'échelle microscopique seront mesurées à l'aide d'un microscope à force atomique. A l'échelle macroscopique, la caractérisation électrique du nanogénérateur sera effectuée sur une station de mesures sous pointe permettant la mesure de faibles courants électriques. Les résultats de simulation obtenus à l'aide du modèle complet seront confrontés aux résultats expérimentaux issus de ces deux séries de mesures.

1 Introduction

L'utilisation de nanostructures intégrées suscite un intérêt toujours grandissant. Les progrès réalisés dans les techniques de synthèse permettent d'obtenir un large panel de structures de formes et de tailles variées avec un contrôle accru des dimensions et des compositions chimiques.

Les procédés de fabrication les plus aboutis suivent une approche *bottom-up* qui, grâce à une synthèse chimique, partent de précurseurs moléculaires pour arriver à l'objet nanométrique. C'est le cas pour les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur et d'ablation laser pulsé. Parmi l'éventail de structures synthétisées à l'aide de ces techniques, citons les structures à une dimension (1D) comme les nanohélices, les nanoanneaux, les nanoceintures et les nanofils (NF) en ZnO [2].

Le ZnO est un matériau semiconducteur du groupe II-VI. De plus, sa structure cristalline de type wurtzite lui confère des propriétés piézoélectriques. De nombreux nanosystèmes utilisant l'une ou l'autre de ses propriétés,

voir des deux combinées, ont été développés avec succès dans des applications de transduction et d'électronique de puissance [2].

De part leurs propriétés physiques et leur dimensions, ces nanostructures sont aussi des candidats potentiels pour des applications de récupération d'énergie mécanique à l'échelle microscopique. Le développement de micro-générateurs utilisant des écoulements fluides, des vibrations ou des chocs comme source d'énergie permet d'envisager par exemple le remplacement des batteries pour alimenter des dispositifs miniatures comme des microsystèmes électromécaniques (MEMS) ou des capteurs sans fils.

Dans ce travail, on étudie la faisabilité d'un générateur piézoélectrique dont les éléments actifs sont des NF de ZnO. En ce sens, la modélisation physique d'un NF a été réalisée grâce à une approche mixte analytique-numérique. Dans ce modèle, on étudie la flexion statique du NF et on calcule le potentiel électrique induit par couplage piézoélectrique. Le potentiel électrique est un

facteur de mérite du NF et par là même du générateur. L'originalité du modèle réside dans la prise en compte du couplage entre les propriétés piézoélectriques et semiconductrices du NF.

2 La récupération d'énergie à l'échelle microscopique : des nanostructures au générateur

Le choix de la nanostructure et de son mode d'excitation est crucial. A ces échelles, la nanostructure conditionne la conception du générateur. 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.

Pour maximiser les performances du générateur, il convient d'avoir une conversion piézoélectrique efficace. Ainsi, il faut privilégier le matériau le plus performant. Parmi les différents semiconducteurs du groupe II-VI, le ZnO est l'un des matériaux ayant les meilleures propriétés piézoélectriques.

Les nanostructures en ZnO les plus remarquables sont les nanohélices, les nanoanneaux, les nanoceintures et les NF [2]. Parmi ces quatre choix, les NF 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 [2]. 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 [2, 3]. L'idéal est d'obtenir un système composé de rangées de NF de même longueur et également espacés pour faciliter l'activation de la structure. Il faut néanmoins noter qu'il est difficile voire quasi-impossible d'avoir une structure parfaitement ordonnée. En effet, les NF 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.

Pour assurer une récupération efficace de l'énergie électrique générée, la conception de l'électrode est déterminante. Une solution élégante a été développée par Wang [1]. L'innovation 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 NF sont représentées sur la figure 1 a). Le principe de fonctionnement du générateur comporte deux étapes principales représentées sur la figure 1 b). 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^-), la diode Schottky créée par le contact entre l'électrode et le NF devient passante. La décharge piézoélectrique peut avoir lieu et le courant électrique circule à travers le circuit extérieur.

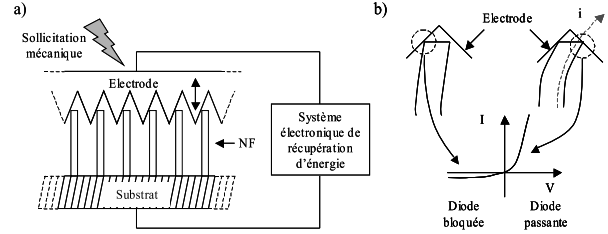


FIG. 1: a) Conception du générateur b) Principe de fonctionnement du générateur

Le générateur tire parti des propriétés semiconductrices des NF. La diode Schottky établie par le contact entre l'électrode et les NF prévient une décharge électrique précoce qui nuirait au rendement global du dispositif. Cela permet en outre de se passer d'une électronique active de récupération comme les dispositifs SSD et SSI utilisés sur les systèmes de récupération d'énergie par éléments piézoélectriques conventionnels (bilame, bimorphe...) [4]. En effet, le transfert d'énergie du générateur vers le circuit électronique de récupération est intrinsèquement optimisé de part la nature du contact entre l'électrode et les NF.

3 Modélisation d'un nanofil en flexion statique

Afin de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et prédire le comportement d'un NF, nous avons développé un modèle basé sur une approche mixte analytique et numérique permettant notamment de calculer le potentiel électrique créé au sein du NF. Nous avons particulièrement pris en compte la conductivité du NF et les interactions existant entre les propriétés piézoélectriques, mécaniques et semiconductrices du NF.

Le générateur est destiné à récupérer de l'énergie mécanique provenant de sources naturelles (mouvement humains) ou industrielles (vibrations de pièces mécaniques). Les gammes de fréquence de ces sources, respectivement de l'ordre du Hz et de l'ordre du kHz, sont bien en dessous du 1er mode de résonance en flexion d'un NF (quelques MHz). Le NF fonctionne donc en régime quasi-statique.

Le modèle repose sur quatre équations : l'équation d'équilibre mécanique (1), l'équation de Beltrami (2), les équations constitutives de la piézoélectricité (3) et l'équation de Gauss (4).

(1) et (2) sont des équations purement mécaniques dont la résolution permet de déterminer le tenseur des

contraintes $\mathbf{T}$ [5]. Dans le cas où on néglige l'action de forces de volumes on a :

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

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

(2) est l'équation de compatibilité mécanique exprimée en contraintes avec ν le coefficient de Poisson et $\text{Tr}(\mathbf{T})$ la trace de $\mathbf{T}$ [5]. Cette équation assure que le tenseur des déformations dérive bien d'un champ de déplacement et ainsi d'avoir une solution cohérente.

(3) traduit les propriétés piézoélectriques du matériau et permet de relier le tenseur des contraintes $\mathbf{T}$ et le déplacement électrique $\mathbf{D}$ aux tenseurs des déformations $\mathbf{S}$ et au champ électrique $\mathbf{E}$ [6] :

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \mathbf{c}^E \mathbf{S} + \mathbf{e}^t \mathbf{E} \\ \mathbf{D} &= \mathbf{e} \mathbf{S} + \epsilon^S \mathbf{E} \end{aligned} \quad (3)$$

avec $\mathbf{c}^E$ la matrice des rigidités à champ électrique constant, $\mathbf{e}$ la matrice des constantes piézoélectriques, $\mathbf{e}^t$ sa transposée et ϵ^S la matrice des permittivités électriques à déformation constante. Enfin, $\mathbf{D}$ est à flux conservatif, et, en tenant compte de la possible présence d'une charge électrique libre ρ_l , on a (4) :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_l \quad (4)$$

Une hypothèse essentielle du modèle est de négliger l'effet piézoélectrique indirect, ceci dans le but de faciliter la recherche d'une solution. Nous nous sommes inspirés des travaux de Y.Gao et Z.L Wang [7] qui ont appliqué la théorie de la perturbation à (3). Les équations constitutives de la piézoélectricité simplifiées (sans effet indirect) sont alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \mathbf{c}^E \mathbf{S} \\ \mathbf{D} &= \mathbf{e} \mathbf{S} + \epsilon^S \mathbf{E} \end{aligned} \quad (5)$$

La première équation est la loi de Hooke, la déformation dépend uniquement des contraintes mécaniques. On retrouve l'effet piézoélectrique direct dans la seconde équation. La validité de cette hypothèse a été vérifiée pour un modèle de NF cylindrique purement piézoélectrique [7].

Dans un premier temps, on détermine le tenseur des contraintes $\mathbf{T}$ en résolvant (1) et (2). Partant de (4) et (5), on établit l'équation du potentiel électrique ϕ . ϕ a pour origine la présence de deux types de charges électriques dont on détermine l'expression analytique : la charge piézoélectrique ρ_R et la charge libre ρ_l provenant des propriétés semiconductrices du ZnO.

3.1 Détermination du tenseur des contraintes

Le NF est orienté verticalement par rapport au substrat. Il est fléchi mécaniquement par l'électrode supérieure. On modélise donc le NF comme une poutre encastrée-libre de longueur L et de section hexagonale régulière de rayon a chargée ponctuellement à son extrémité par une force $\vec{F}$. Le système est représenté figure 2.

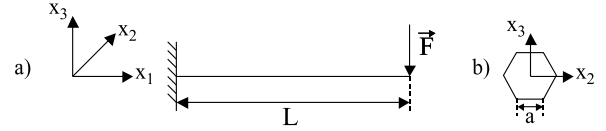


FIG. 2: a) NF chargé à son extrémité b) Section du NF

On cherche à déterminer le tenseur des contraintes $\mathbf{T}$ induit par le chargement. Pour faciliter la recherche d'une solution analytique, on fait l'hypothèse de petites déformations. Le comportement élastique du ZnO (matériau de symétrie hexagonale de classe $6mm$) est approximé par un matériau isotrope équivalent. Les 5 constantes élastiques du matériau se réduisent aux seuls module de Young E et coefficient de Poisson ν . Pour vérifier la validité de cette approximation, nous avons comparé les résultats de modèles éléments finis de NF isotropes et anisotropes développés à l'aide d'AnsysTM (cf partie 4).

$\mathbf{T}$ est déterminé en résolvant le problème de Saint Venant dont les équations constitutives sont l'équation d'équilibre (1) et l'équation de Beltrami (2) [5]. On applique l'hypothèse de Saint Venant qui stipule que le tenseur des contraintes est de la forme (6) :

$$\mathbf{T}_{ij} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & 0 & 0 \\ T_{13} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Précisons que la forme de $\mathbf{T}$ est valable loin des sections chargées (à environ une distance de deux fois le diamètre du NF) et n'a donc aucun sens près de l'encastrement et du point d'application du chargement. Une solution analytique existe pour des poutres droites de sections circulaire ou carrée. Dans notre cas (section hexagonale), on utilise l'approximation de Bredt pour déterminer les contraintes de cisaillement T_{12} et T_{13} [5]. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{F(L-x_1)}{I_3} x_3 \\ T_{12} &= 0 \\ T_{13} &= \frac{F}{I_2} \frac{-2\sqrt{3}/9|x_3^3|+a|x_3^2|-1/2a^3}{2(a-\sqrt{3}/3|x_3|)} \end{aligned} \quad (7)$$

I_2 et I_3 sont les moments quadratiques de la section par rapport aux axes x_2 et x_3 :

$$I_2 = I_3 = I_S = \frac{5\sqrt{3}a^4}{16} \quad (8)$$

3.2 Calcul du potentiel électrique

Le ZnO est un matériau semiconducteur. A température ambiante, il apparaît une charge libre ρ_l à l'intérieur du NF. De part les propriétés piézoélectriques du ZnO, la déformation de la structure cristalline du NF due à l'application du champ de contraintes $\mathbf{T}$ entraîne l'apparition d'une charge piézoélectrique ρ_R . Ces deux types de charges créent un potentiel électrique ϕ à l'intérieur du NF.

La contribution de ρ_l apparaît explicitement dans (4). Dans la deuxième équation de (5), on définit le déplacement électrique rémanent $\mathbf{D}_R$ la partie de $\mathbf{D}$ due à l'effet piézoélectrique direct :

$$\mathbf{D}_R = \mathbf{e} \mathbf{S} = \mathbf{e}(\mathbf{c}^E)^{-1} \mathbf{T} \quad (9)$$

$\mathbf{D}_R$ est directement lié à ρ_R par l'équation de Gauss (10) :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_R = -\rho_R \quad (10)$$

Partant de la deuxième équation de (5) et en introduisant $\mathbf{D}_R$, on reformule (4) :

$$\nabla \cdot (\mathbf{D}_R + \epsilon^S \mathbf{E}) = \rho_l \quad (11)$$

En introduisant ϕ dans (11) de part la relation $\mathbf{E} = \nabla(\phi)$, on obtient l'équation de Poisson régissant le potentiel électrique créé au sein du NF :

$$\epsilon_{11}^S \nabla^2(\phi) = \rho_R + \rho_l \quad (12)$$

3.2.1 Charge piézoélectrique

On explicite maintenant le terme source de (12). Afin d'explicitier ρ_R , on détermine les composantes de $\mathbf{D}_R$ à partir de (9) :

$$\mathbf{D}_R = \begin{pmatrix} \frac{e_{15}(1+\nu)}{E} T_{13} \\ 0 \\ \frac{e_{33}-2\nu e_{31}}{E} T_{11} \end{pmatrix} \quad (13)$$

En injectant (13) dans (10), on détermine l'expression analytique de ρ_R :

$$\rho_R = -\frac{F}{ET_S} (e_{15}(1+\nu) \frac{\frac{2}{9}x_3^3 - \frac{4\sqrt{3}}{3}a \frac{|x_3|^3}{x_3} + 4a^2x_3 - \frac{\sqrt{3}}{3}a^3 \frac{|x_3|}{x_3}}{4(a - \frac{\sqrt{3}}{3}|x_3|)^2} - (e_{33} - 2\nu e_{31})x_3) \quad (14)$$

3.2.2 Charge libre

On s'intéresse désormais à ρ_l . Le ZnO est un matériau semiconducteur naturellement dopé N. Sa structure cristalline présente un certain nombre de défauts comme des atomes de Zn interstitiels (Zn_i) et des absences d'atomes O (V_O) agissant comme des impuretés. Dans le diagramme de bandes d'énergie du ZnO (figure 3), on représente ces défauts comme des niveaux donneurs d'électrons E_{di} se situant dans la bande interdite. L'énergie nécessaire pour ioniser ces niveaux est d'autant plus faible que le niveau est proche du bas de la bande de conduction E_C . Pour simplifier le modèle, nous ne considérons que le seul niveau donneur E_{d0} . C'est un niveau léger de valeur $E_{d0} = 30$ meV qui a pour origine Zn_i [8].

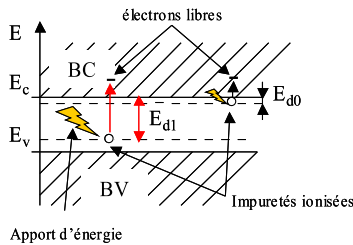


FIG. 3: Diagramme de bandes d'énergies du ZnO

Les charges libres proviennent d'électrons se situant dans la bande de conduction (BC) et d'impuretés ionisées de concentrations respectives n et N_d^+ , la charge totale générée par effet semiconducteur étant :

$$\rho_l = q(n - N_d^+) \quad (15)$$

où q est la charge électrique élémentaire ($q = -1.6 \times 10^{-19}$ C).

Dans le cas d'un NF non déformé et sans perturbations extérieures (champ électrique, irradiation...), les charges libres sont générées par agitation thermique. Les concentrations de porteurs de charges libres sont calculées à l'équilibre thermodynamique grâce à la relation statistique de Fermi-Dirac :

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_{C0}}{k\Theta}\right) \quad (16)$$

$$N_d^+ = N_d \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{d0}}{k\Theta}\right)} \quad (17)$$

avec E_F le niveau de Fermi, E_{C0} le niveau du bas de la BC, k la constante de Boltzmann, Θ la température, N_d la concentration en impuretés et N_c la densité effective d'états de la BC [9] :

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k\Theta}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (18)$$

h est la constante de Planck et m_e la masse effective de l'électron.

Lorsque le NF est fléchi, les contraintes mécaniques et le potentiel piézoélectrique vont modifier ses propriétés électroniques. Ces deux actions sont modélisées comme des niveaux d'énergie, respectivement $E_{\mathbf{T}}$ et E_{ϕ} , qui déforment le bas de la BC [9, 10]. Le niveau de la BC du NF fléchi s'écrit :

$$E_C = E_{C0} - E_{\phi} + E_{\mathbf{T}} \quad (19)$$

avec :

$$E_{\phi} = -q\phi \quad (20)$$

$$E_{\mathbf{T}} = \frac{-a_c(1-2\nu)}{E} Tr(\mathbf{T}) \quad (21)$$

où a_c est le potentiel de déformation volumique de la BC exprimé en eV [10]. De même, le niveau donneur E_{d0} défini par rapport au niveau du bas de la BC est modifié :

$$E_d = E_C - E_{d0} \quad (22)$$

En remplaçant E_{C0} et E_{d0} par E_C et E_d dans (16) et (17) et d'après (15), on obtient l'expression analytique de ρ_l lorsque le NF est fléchi.

On a complètement défini le terme source de l'équation du potentiel (12). N_d^+ et n dépendant de ϕ , (12) est une équation elliptique non-linéaire de la forme $\nabla^2\phi = f(\phi)$. ϕ est calculé dans une section du NF grâce à la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel ComsolTM.

En parallèle, des modèles numériques de NF ont été implémentés à l'aide d'AnsysTM. On les utilise notamment pour valider les approximations présentées dans cette partie. Deux modèles de NF non piézoélectriques, l'un isotrope et l'autre hexagonal $6mm$ ainsi qu'un modèle de NF isotrope piézoélectrique ont été développés. On les nomme respectivement NIH, NAH et NPH.

4 Résultats et discussion

Les calculs ont été effectués pour un NF de longueur $L = 1 \mu\text{m}$ et de rayon $a = 50 \text{ nm}$ fléchi par une force ponctuelle d'amplitude $F = 0.2 \mu\text{N}$ à $\theta = 300 \text{ K}$. Les

constantes élastiques et piézoélectriques du ZnO sont tirées de [6]. On considère un NF modérément dopé ($N_d^+ = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), valeurs couramment rencontrées pour des NF de ces dimensions [11]. On prend $a_c = -6.05 \text{ eV}$ le potentiel de déformation [12] et $m_e = 0.21 \times m_0$ la masse effective de l'électron dans un crystal de ZnO (pour rappel on a $m_0 = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$) [13].

Dans un premier temps, on détermine les constantes élastiques $c_{\alpha\beta}^{iso}$ du matériau isotrope équivalent. Pour ce faire, on cherche le couple de valeurs $(c_{11}^{iso}, c_{12}^{iso})$ qui minimise l'erreur quadratique introduite par l'approximation [7] :

$$err^2 = \frac{\sum_{\alpha,\beta} (c_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta}^{iso})^2}{\sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha\beta}^2} \quad (23)$$

Le matériau isotrope équivalent a un module de Young $E = 142 \text{ GPa}$ et un coefficient de Poisson $\nu = 0.323$ pour une erreur minimisée $err = 21\%$.

Afin de valider l'approximation, on compare $\mathbf{T}$ obtenu par les modèles NAH et NIH. Les erreurs quadratiques sur T_{11} et T_{13} sont minimales : $err_{T_{11}} < 1\%$ et $err_{T_{13}} = 2.7\%$. On peut donc utiliser le matériau isotrope équivalent pour la suite de notre étude. Les valeurs trouvées pour E et ν sont somme toute relatives car calculées d'après les caractéristiques mécaniques du ZnO sous forme massive. Pour des NF de dimensions réduites ($a < 50 \text{ nm}$), les propriétés mécaniques varient fortement avec le diamètre [14]. Sur la figure 4 on représente T_{11} et T_{13} calculées le long de x_3 dans la section à mi-hauteur du NF par NAH, NIH et l'équation (7).

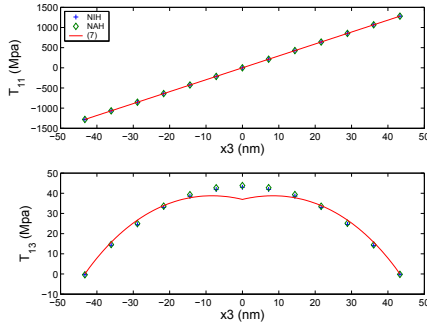


FIG. 4: Contraintes T_{11} et T_{13} calculées à $x_1 = \frac{L}{2}$ et $x_2 = 0$ suivant x_3

Lorsqu'on compare $\mathbf{T}$ obtenu par NIH et l'équation (7), on a $err_{T_{11}} < 1\%$ et $err_{T_{13}} = 7.7\%$. D'après (7) on a $T_{12} = 0$, or les résultats numériques montrent qu'il existe une composante T_{12} non négligeable puisqu'on a $|T_{12}|_{max} \approx 0.5|T_{13}|_{max}$. Ainsi, l'approximation de Bredt permet d'obtenir une expression analytique approchée des contraintes tangentielles, cependant on néglige T_{12} et sa contribution dans l'établissement de ϕ . En comparant ϕ obtenu grâce à (12) pour $\rho_l = 0$ (on a alors un NF purement piézoélectrique) à ϕ calculé à l'aide de NPH, on trouve une erreur quadratique de l'ordre de 30%. Ceci ne remet cependant pas en cause notre modèle qui vise à prédire qualitativement le comportement global du NF.

Par la suite, on s'intéresse à l'effet semiconducteur

du NF. La figure 5 représente le potentiel électrique calculé dans la section à mi-hauteur d'un NF purement piézoélectrique ($\rho_l = 0$) (5a)) et d'un NF modérément dopé ($N_d^+ = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) (5b)). Dans le premier cas, ϕ a une distribution symétrique. La partie du NF en extension présente un potentiel positif qui atteint un maximum $\phi^+ = 0.28 \text{ V}$. Dans la partie du NF en compression, le potentiel est symétrique mais de signe opposé et atteint $\phi^- = -0.28 \text{ V}$. Dans le cas semiconducteur, le potentiel diminue et chute à une valeur de $\phi^+ = 0.04 \text{ V}$ dans la partie du NF en extension. La partie négative du potentiel est relativement préservée et atteint $\phi^- = -0.13 \text{ V}$.

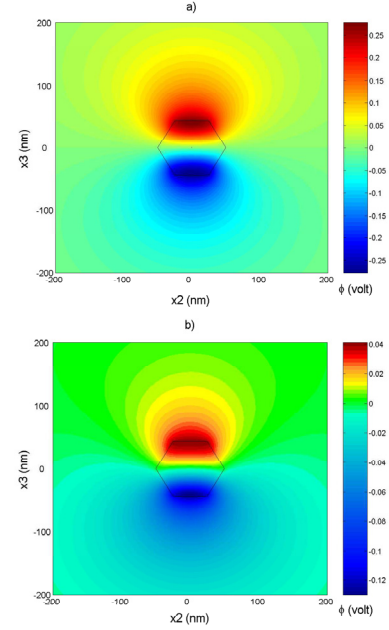


FIG. 5: ϕ calculé dans la section à mi-hauteur d'un a)NF purement piézoélectrique b)NF modérément dopé (N_d^+)

La diminution de ϕ est due au masquage de la charge piézoélectrique par les charges libres. Lorsque le NF est fléchi, une charge piézoélectrique ρ_R est créée par effet piézoélectrique. Cette charge est positive dans la partie du NF en extension et crée un potentiel positif. D'après (19), ceci entraîne un abaissement de la bande de conduction du ZnO et une diminution des niveaux d'énergie. A contrario, un potentiel négatif s'établit dans la partie du NF en compression et remonte la BC. Les niveaux d'énergie seront d'autant augmentés. Les électrons libres situés dans la BC occupant en priorité les niveaux d'énergies les plus bas [9], ils vont donc s'accumuler dans la partie du NF où le potentiel est positif et masquer ρ_R . Dans la partie du NF où ϕ est négatif, une zone de déplétion d'électrons libres se forme et on a $n \ll \rho_R/q$ et $n \ll N_d^+$. Ce phénomène est représenté sur la figure 6.

La charge totale est, d'après (12) et (15), $\rho = \rho_R + qn - qN_d^+$. Dans la zone de déplétion, la contribution de qn est négligeable par rapport aux deux autres termes. ρ_R est donc en partie masquée par la charge créée par N_d^+ . Pratiquement toutes les impuretés ont été ionisées du fait de leur faible niveau

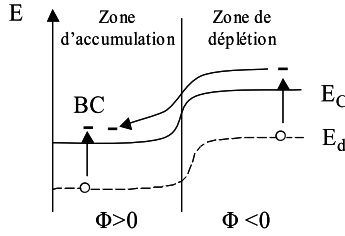


FIG. 6: Diagramme de bandes d'énergies du NF déformé

d'activation E_d et N_d^+ est quasiment homogène dans le NF avec $N_d^+ \approx N_d$. La charge nette créée par N_d^+ est $qN_d^+ \approx qN_d = 0.016$ pC. La charge piézoélectrique maximale est, d'après (14) $\rho_{Rmax} = 0.049$ pC $> qN_d$. Pour des NF hautement dopés ($N_d > 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ou si ρ_R est trop faible (NF insuffisamment fléchi), on aura $qN_d > \rho_R$ et dans ce cas le potentiel sera quasiment nul dans tout le NF. Lorsque $N_d \rightarrow 0$, on se rapproche du cas d'un NF purement piézoélectrique. En figure 7, on représente $|\phi_{max}|$ en fonction de N_d , afin d'étudier l'impact du dopage sur les performances du NF. Pour des fortes valeurs de dopage, on a effectivement $\phi \approx 0$. Un résultat intéressant est l'existence d'un dopage optimal à $N_{d_opt} = 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ où $|\phi_{max}|_{opt} > |\phi_{max}|_{pz}$ avec $|\phi_{max}|_{pz}$ le potentiel maximum pour un NF purement piézoélectrique.

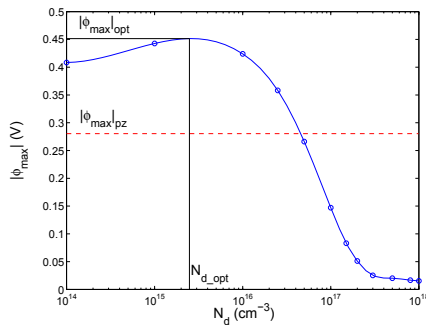


FIG. 7: Effet du dopage sur ϕ

De même, les différents modèles montrent qu'à longueur L et force F fixées, les NF présentant un facteur de forme $f_{nf} = L/2a$ élevé seront plus performants. La valeur maximale de f_{nf} est limitée par la résistance mécanique du NF : un NF de rayon a trop petit sera sujet à des déformations plastiques voir à une rupture si F est trop élevée.

5 Conclusion

Les modèles nous indiquent des tendances et sont une aide pour réaliser une synthèse optimisée des NF : les NF ayant un facteur de forme et un dopage optimaux seront les plus performants. Il faut cependant garder à l'esprit que l'optimisation des nanostructures passe avant tout par une maîtrise accrue des procédés de fabrication. Actuellement, s'il est possible de maîtriser le dopage, les NF obtenus par synthèse *bottom-up* présentent des disparités au niveau de leurs dimensions et de leur

orientation. De plus, les caractéristiques mécaniques et la conductivité des NF peuvent dépendre de leurs dimensions. Pour obtenir un modèle fiable, il est nécessaire de tenir compte de ces disparités en introduisant une répartition statistique des caractéristiques des NF. Finalement, un enjeu majeur est la caractérisation des NF à l'aide de pointes AFM (Atomic Force Microscopy). La connaissance des caractéristiques géométriques, mécaniques et électriques (conductivité) des NF permettra d'affiner la modélisation. A un niveau macroscopique, la caractérisation électrique du système nous permettra d'évaluer la puissance délivrée et les performances du générateur.

Références

- [1] Wang X. et al, "Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves", *Science* 316, 102-105 (2007)
- [2] Wang Z.L., "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology", *Mat. Sci. Eng. R* 64, 33-71 (2009)
- [3] Lee W. et al, "Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation", *Acta Mater.* 52, 3949-3957 (2004)
- [4] Badel A., "Récupération d'énergie et contrôle vibratoire par éléments piézoélectriques suivant une approche non-linéaire", Thèse de Doctorat, Université de Savoie (2008)
- [5] Garrigues J., "Statique des poutres élastiques", Manuscrit de cours, Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille (1999)
- [6] Royer D., Dieulesaint E., "Ondes élastiques dans les solides", Tome 1, *Masson*, Paris (1996)
- [7] Gao Y., Wang Z.L., "Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. The fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics", *Nano Lett.* 7 (8), 2499-2505 (2007)
- [8] Look D.C., "Progress in ZnO materials and devices", *J. Electron. Mater.* 35 (6), 1299-1305 (2006)
- [9] Vapaille A., Castagné R. "Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs", *Dunod*, Paris (1990)
- [10] Yu P.Y., Cardona M., "Fundamental of semiconductors - Physics and material properties", 3rd edition, *Springer*, New-York (2005)
- [11] Scrymgeour D.A., Hsu J.W.P., "Correlated piezoelectric and electrical properties in individual ZnO nanorods", *Nano Lett.* 8 (8), 2204-2209 (2008)
- [12] Shan W. et al, "Pressure-dependent photoluminescence study of ZnO nanowires", *Appl. Phys. Lett.* 86, 153117 (2005)
- [13] Oshikiri M. et al, "Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory", *Physica B* 298, 472-476 (2001)
- [14] Stan G. et al, "Diameter-dependent radial and longitudinal elastic moduli of ZnO nanowires", *Nano Lett.* 7 (12), 3691-3697 (2007)