Étude de couches minces piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie vibratoire

Thibault Dufay

▶ **To cite this version:**

Thibault Dufay. Étude de couches minces piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie vibratoire. Sciences de l'ingénieur [physics]. UNIVERSITE DE NANTES, 2017. Français. NNT : . tel-02000299

HAL Id: tel-02000299
https://hal.science/tel-02000299

Submitted on 4 Feb 2019

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

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

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Thibault DUFAY

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : Sciences et Technologies de l'information et Mathématiques

Discipline : Milieux denses, matériaux et composants
Unité de recherche : Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes

Soutenue le 12 octobre 2017

Étude de couches minces piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie vibratoire

JURY

Président du jury	**Mme Maryline GUILLOX-VIRY**, Professeur des Universités, Université de Rennes 1
Rapporteurs :	**M. Lionel PETIT**, Professeur des Universités, INSA de Lyon **M. Emmanuel DEFAY**, Docteur (HDR), Luxembourg Institute of Science and Technology
Examinateur :	**Mme Maryline GUILLOUX-VIRY**, Professeur des Universités, Université de Rennes 1
Invité :	**Mme Marie-Paule BESLAND**, Directrice de recherche, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	**M. Benoit GUIFFARD**, Professeur des Universités, Université de Nantes
Co-encadrants de Thèse :	**M. Raynald SEVENO**, Maître de conférences, Université de Nantes **M. Jean-Christophe THOMAS**, Maître de conférences, Université de Nantes

Remerciements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été effectué au sein de l'Institut d'Électronique et des Télécommunication de Rennes (IETR) dans l'équipe *FunMAT* (Matériaux Fonctionnels) située à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Nantes.

J'adresse tout d'abord mes remerciements aux directeurs de l'IETR Éric Pottier et Ronan Sauleau, Professeurs à l'Université de Rennes 1, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je souhaite remercier mon directeur de Benoit Guiffard, Professeur à l'Université de Nantes, ainsi que mes co-encadrants Raynald Séveno et Jean-Christophe Thomas, Maîtres de Conférences à l'Université de Nantes. Ils ont su m'apporter leur soutien et leurs remarques constructives tout en me laissant une grande autonomie sur la réalisation de ces travaux.

Je tiens à remercier les deux rapporteurs de mon jury, Lionel Petit, Professeur à l'INSA de Lyon et Emmanuel Defaÿ, Ingénieur de recherche HDR au LIST (Luxembourg), pour avoir accepté de rapporter mon travail. Je souhaite également remercier Valérie Vigneras, Professeur à l'Université de Rennes 1, et Marie-Paule Besland, Professeur à l'Université de Nantes, pour leur participation au jury de thèse.

Merci à Caroline, Raphaël, Hartmut, Samuel, Kévin et Stéphane pour les bons moments passés ensembles lors des repas et des pauses café ainsi que pour l'aide apportée. Je souhaite également une bonne continuation de thèse à Tessnim et Mamadou.

Un grand merci à Stéphane pour son aide précieuse lors des expérimentations en salle blanche ainsi que pour ses collaborations avec Polytech'et l'IMN qui ont permis d'enrichir mes travaux. Je remercie les membres de l'IETR que j'ai pu rencontrer ses trois dernières années qui ont contribué à l'avancée de cette thèse : Magali, Guillaume, Mohammed, Den, Massi, Patrick et Hongwu.

Je tiens à remercier les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer lors de ma thèse : Antoine Goullet, Michèle Carette, Victor Merupo, Clément Blanchard ainsi qu'aux nombreux stagiaires qui ont participé au projet N-air-J.

Je ne peux oublier de remercier les anciens du M2 C'nano, Adrien, pour son aide et son soutien, et Jérémy, pour les discussions scientifiques, sportives et personnelles !

Je remercie mes amis et ma famille de m'avoir entouré dans les moments de bonheur et ceux plus difficiles, c'est aussi grâce à eux que j'ai pu aller au bout de ce projet. Merci également à mes coéquipiers de basket pour m'avoir permis de relâcher la pression et d'oublier quelques heures par semaine mes travaux de recherche.

Enfin, j'exprime un immense MERCI à ma femme Élise, pour m'avoir encouragé et soutenu depuis toutes ces années, et à mon fils, Gabin, de me donner plus de joie en grandissant chaque jour.

Table des matières

Introduction **9**

1 État de l'art et procédés technologiques **13**

1.1 Introduction **14**

1.2 Récupération d'énergie vibratoire **15**

1.2.1 Conversion électromagnétique 15
1.2.2 Conversion électrostatique 16
1.2.3 Conversion piézoélectrique 17

1.3 Couches minces piézoélectriques **18**

1.3.1 Piézoélectricité 18
1.3.2 Structure pérovskite 23
1.3.3 Méthodes d'élaboration 24
1.3.4 Photolithographie 26

1.4 Couches minces piézoélectriques pour la récupération d'énergie **27**

1.4.1 Caractérisations structurales 27
1.4.2 Caractérisations ferroélectriques 29
1.4.3 Caractérisations piézoélectriques 32
1.4.4 Caractérisations mécaniques 39
1.4.5 Tests de récupération d'énergie 43

1.5 Conclusion **46**

2 Couches minces piézoélectriques de PZT sur substrat métallique **49**

2.1 Introduction **50**

2.2 Fabrication du matériau **50**

2.2.1 Réalisation des échantillons 50
2.2.2 Caractérisations structurales 52
2.2.3 Dépôt de l'électrode supérieure 55
2.2.4 Claquages électriques et self-healing 56

2.3 Étude des propriétés diélectriques et ferroélectriques **59**

2.3.1 Influence d'une interface de RuO_2 59
2.3.2 Influence de l'épaisseur de PZT 62
2.3.3 Influence du rapport Zr/Ti 64

2.4 Étude des propriétés piézoélectriques **65**

2.4.1 Influence de l'épaisseur de PZT 66
2.4.2 Influence du rapport Zr/Ti 68

2.5 Conclusion **70**

3 Couches minces piézoélectriques de PZT sur substrat polymère 73

3.1 Introduction 74

3.2 Procédé de transfert du PZT 74

3.2.1 Couche d'accroche 75
3.2.2 Soudage du PZT au substrat polymère 78
3.2.3 Gravure du substrat initial en aluminium 81

3.3 Structures réalisables 82

3.3.1 Métal Isolant Métal 83
3.3.2 Électrodes interdigitées 84

3.4 Caractérisation de la structure MIM 84

3.4.1 Polarisation 85
3.4.2 Propriétés diélectriques 87

3.5 Caractérisation de la structure IDE 89

3.5.1 Polarisation 89
3.5.2 Propriétés diélectriques 91

3.6 Conclusion 92

4 Modélisation mécanique des lames de PZT 93

4.1 Introduction 94

4.2 Modèle analytique 94

4.2.1 Contraintes et déformations 94
4.2.2 Lois de comportement 96
4.2.3 Modèle électromécanique poutre 99

4.3 Simulation numérique 110

4.3.1 Choix du logiciel de calcul 111
4.3.2 Interaction fluide-structure 113

4.4 Caractérisations expérimentales 120

4.4.1 Flexion statique 120
4.4.2 Oscillations libres 121
4.4.3 Oscillations forcées 123

4.5 Conclusion 127

5 Mesures énergétiques et études prospectives 129

5.1 Introduction 130

5.2 Poutre piézoélectrique bi-encastrée 130

5.2.1 Géométrie de l'électrode supérieure 131
5.2.2 Influence d'une interface de RuO_2 135

5.3 Électrodes interdigitées 137

5.3.1 Déformation harmonique 137
5.3.2 Déformation ponctuelle 140

5.4 Pot-vibrant 141

5.4.1 Poutre PET/Al/PZT/Al/PET 141
5.4.2 Poutre Al/PZT/Al/Inox 146

5.5 Soufflerie 149

5.6 Études prospectives 153

5.6.1 Simulation numérique - conversion piézoélectrique 154
5.6.2 Actionnement 156
5.6.3 Générateurs flexibles sans plomb 158

5.7 Conclusion 164

Conclusion générale 167

Table des figures 171

Liste des tableaux 177

Bibliographie 179

Publications et communications 187

Introduction

L'un des enjeux majeurs de ces prochaines années est de récupérer de l'énergie propre, dont la source est renouvelable : solaire, éolienne, marine, etc. Les générateurs de grandes dimensions (panneau solaire, éolienne, hydrolienne, é) fournissent des puissances électriques importantes et ont pour vocation de remplacer l'alimentation des réseaux électriques civils.

De plus en plus de villes ont entamé leur virage technologique vers l'ultra-connectivité. Ces « smart-cities » se retrouveront bientôt remplies de petits capteurs ou actionneurs qui devront être autonomes en énergie. C'est donc dans leur environnement direct que ces systèmes iront puiser l'énergie nécessaire à leur fonctionnement. Des réseaux de capteurs seront mis en place pour récolter un maximum d'informations, comme par exemple sur l'état de santé d'une structure. Une autre utilisation possible concerne l'interaction avec les usagers : localisation, enregistrement des habitudes et prévention des risques en temps réel, par exemple. Ces évolutions sont rendues possibles par l'amélioration de l'électronique et la diminution de la consommation d'énergie de ces capteurs/actuateurs. L'autonomie de ces systèmes résidera aussi dans la suppression de leurs batteries (accumulateurs) ou du moins leur recharge sans liaison filaire, diminuant ainsi les actions d'entretien à réaliser. Pour y parvenir, la récupération de micro-énergie ambiante (dans la gamme du micro-watt au milli-watt) et sa transformation en énergie électrique est une voie alternative à développer, avec si besoin le stockage dans une batterie.

Il existe différentes sources d'énergies ambiantes telles que les vibrations, la chaleur ou encore les courants d'airs. Cette dernière ressource est encore assez largement inexploitée du fait de la faible quantité d'énergie qu'elle transporte, mais celle-ci étant présente en grande quantité, elle pourrait alimenter des capteurs. C'est l'idée de base du projet N-air-J, financé par la région Pays de la Loire, dont l'objectif est de développer un micro-générateur souple capable de récupérer l'énergie des courants d'airs. Ces micro-générateurs de courants électriques sont composés de films piézoélectriques flexibles sensibles au moindre flux d'air tels des brins d'herbes synthétiques. La méthode de fabrication développée doit être facilement transférable à l'industrie tout en ayant un coût limité.

La récupération d'énergie des courants d'airs consiste donc à transformer une énergie mécanique de déformation du micro-générateur en une énergie électrique. Ce sont les mouvements du brin d'herbe synthétique qui seront à l'origine de la conversion énergétique. Les générateurs peuvent alors être basés sur trois types de conversion : électromagnétique, électrostatique ou piézoélectrique. C'est cette dernière méthode qui a été choisie dans le projet N-air-J. Les films piézoélectriques flexibles sont répartis suivant deux catégories. D'une part, les polymères piézoélectriques qui présentent l'avantage d'être naturellement flexibles mais dont les propriétés piézoélectriques restent limitées, et d'autre part, les céramiques piézoélectriques déposées en couche mince sur des substrats flexibles. Les matériaux céramiques piézoélectriques ont des propriétés piézoélectriques très importantes, mais ne sont pas souples. Afin de leur conférer de la flexibilité, ils sont déposés en couche mince sur des

substrats flexibles, ce qui a pour effet de diminuer leurs propriétés. C'est dans ce cadre qu'un matériau piézoélectrique, le zircono-titanate de plomb (PZT), est utilisé pour le projet N-air-J.

Le choix du substrat est un point important pour la réalisation du micro-générateur piézoélectrique. En effet, le substrat doit être flexible mais il doit aussi pouvoir supporter les procédés de fabrication du matériau piézoélectrique. Dans l'optique d'un transfert du procédé de réalisation vers l'industrie, les méthodes de fabrication du PZT privilégient la voie chimique. Dans ce cas, le matériau piézoélectrique doit être cristallisé à haute température, limitant les options envisageables pour le substrat aux feuilles métalliques de faible épaisseur. Elles présentent une bonne résistance thermique et une flexibilité certaine dès lors que leur épaisseur est assez faible. Ainsi, l'équipe FunMAT (Functional MATerials) du laboratoire IETR (Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes) a réussi à déposer du PZT sur une feuille d'aluminium commerciale [1]. Ces premiers résultats ont permis l'obtention du projet N-air-J et le financement de cette thèse.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe FunMAT de l'IETR et de l'équipe TRUST du GeM et a pour but de développer un micro-générateur piézoélectrique flexible pour récupérer l'énergie des courants d'air. Les objectifs principaux de ces travaux de recherche sont :

- la caractérisation des propriétés électriques et structurales du film piézoélectrique déposé sur une feuille d'aluminium ;
- l'optimisation du matériau piézoélectrique pour la récupération d'énergie ;
- le dimensionnement d'un micro-générateur piézoélectrique pour maximiser ses propriétés de conversion d'énergie ;
- la validation de la fonctionnalité des micro-générateurs pour la récupération d'énergie.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente l'état de l'art et positionne les travaux effectués dans cette thèse. Les différentes méthodes de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique sont présentées puis l'effet piézoélectrique est détaillé. Les matériaux piézoélectriques flexibles et leurs propriétés sont discutés. Enfin, les méthodes de caractérisations expérimentales utilisées dans la thèse sont présentées.

Le second chapitre décrit la méthode de fabrication du PZT et présente les études effectuées pour optimiser ses propriétés piézoélectriques. Les caractérisations structurales, diélectriques et ferroélectriques du PZT sur aluminium sont détaillées. Une étude préliminaire sur la capacité d'auto-réparation du PZT lors de l'étape de polarisation a été développée.

Le troisième chapitre est dédié au procédé de transfert du PZT sur un substrat polymère afin d'optimiser les propriétés du micro-générateur. Cette avancée technologique et les caractérisations des nouvelles structures réalisées sont exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation mécanique du film piézoélectrique. Un modèle analytique, basé sur la configuration poutre, a été développé pour rechercher les coefficients mécaniques de la couche mince piézoélectrique. La comparaison des résultats des simulations numériques et des études expérimentales a permis d'améliorer la connaissance des

coefficients matériaux. L'interaction fluide-structure de poutres dans un écoulement fluide a été abordée par simulation numérique.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre, propose l'étude applicative des micro-générateurs sous différents formats. Les tests réalisés ont caractérisé la récupération d'énergie du PZT lorsque celui-ci est soumis à différentes excitations mécaniques. Une seconde partie présente les études prospectives réalisées au cours de la thèse dans le cadre du projet N-air-J avec notamment, l'ouverture sur des applications d'actionnement ou l'utilisation de matériau piézoélectrique sans plomb pour la récupération d'énergie.

Pour terminer ce manuscrit, une conclusion générale rappelle les principaux résultats obtenus sur les aspects matériaux et récupération d'énergie.

Chapitre 1

1 État de l'art et procédés technologiques

Sommaire

1.1 Introduction 14

1.2 Récupération d'énergie vibratoire 15

1.2.1 Conversion électromagnétique 15
1.2.2 Conversion électrostatique 16
1.2.3 Conversion piézoélectrique 17

1.3 Couches minces piézoélectriques 18

1.3.1 Piézoélectricité 18
1.3.2 Structure pérovskite 23
1.3.3 Méthodes d'élaboration 24
1.3.4 Photolithographie 26

1.4 Couches minces piézoélectriques pour la récupération d'énergie 27

1.4.1 Caractérisations structurales 27
1.4.2 Caractérisations ferroélectriques 29
1.4.3 Caractérisations piézoélectriques 32
1.4.4 Caractérisations mécaniques 39
1.4.5 Tests de récupération d'énergie 43

1.5 Conclusion 46

1.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de définir le sujet de cette thèse et de positionner les travaux effectués par rapport à l'état de l'art.

Les travaux de recherches ont été effectués dans le cadre de la récupération d'énergie ambiante. Les motivations qui incitent aux développements de nouveaux systèmes de récupération d'énergie sont nombreuses : remplacement des énergies fossiles, pérennité des sources d'énergies ou encore l'alimentation de systèmes autonomes tels que des réseaux de capteurs. Ainsi, différentes échelles de récupération d'énergie sont mises en avant. Les puissances nécessaires pour l'alimentation électrique de véhicules ou d'habitations, ne sont pas les mêmes que celles demandées par un capteur miniature effectuant des mesures toutes les heures. La récupération d'énergie doit pouvoir répondre à toutes les demandes et fournir des puissances allant du microwatt au mégawatt. Dans ce travail, ce sont les faibles puissances qui seront étudiées puisque les dimensions des générateurs limiteront l'énergie récupérée.

De nombreuses sources d'énergie sont susceptibles de fournir des niveaux de puissance suffisants pour alimenter des systèmes autonomes communicants : l'énergie photovoltaïque issue du soleil ou de lumières artificielles, l'énergie électromagnétique, l'énergie thermique, l'énergie chimique issue de processus biologiques ou encore l'énergie mécanique résultant de vibrations. Ce sont autant d'exemples de sources d'énergies naturelles ou inhérentes à un processus industriel, qui sont actuellement envisagées pour alimenter de nombreuses applications. La comparaison de ces différentes sources est délicate car de nombreux facteurs sont à prendre en compte tout en considérant l'application visée. Néanmoins des études comparatives [2]ï [4] ont pu évaluer les densités de puissance de plusieurs sources classiques. Les résultats obtenus sont comparés dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Comparaison de la densité de puissance récupérée à partir de différentes sources d'énergies.

Source d'énergie	Technologie	Densité de puissance
Solaire	Photovoltaïque extérieur	15000 µW/cm^2 [4]
	Photovoltaïque intérieur	100 µW/cm^2 [4]
Vibration	Électrostatique	110 µW/cm^3 [4]
	Électromagnétique	300 µW/cm^3 [5]
	Piézoélectrique	8000 µW/cm^3 [6]
Chaleur	Thermoélectrique	40 µW/cm^3 [3]

Il apparaît que l'exploitation de l'énergie des vibrations ambiantes est potentiellement la deuxième plus forte densité d'énergie après l'énergie solaire. Cette source présente également l'avantage d'être disponible dans de nombreux domaines d'application, notamment dans les milieux naturels (vent, marées, houle), industriels ou de transport. Du fait de cette diversité de l'origine des vibrations, les valeurs d'accélérations s'échelonnent de 0,1 à 10 $m.s^{-2}$ (la majorité des applications étant plutôt proches de la première valeur), pour des fréquences de 50 Hz à 400 Hz [4].

Le projet N-air-J a pour but de récupérer l'énergie présente dans les courants d'air. L'idée n'est pas de concurrencer les éoliennes, mais de viser les vents de faibles puissances tels que la brise. Pour transformer l'énergie naturellement transportée par le vent en énergie électrique, un micro-générateur devra être utilisé. La mise en mouvement par le vent du micro-générateur sera à l'origine de la récupération d'énergie électrique. Dans le prochain paragraphe, les différentes méthodes de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique sont présentées.

1.2 Récupération d'énergie vibratoire

Les vibrations mécaniques sont répandues dans beaucoup d'environnements. Elles vont des faibles vibrations des murs et du sol à proximité de machines-outils aux très fortes sollicitations des pièces mécaniques en contact avec un moteur d'avion, tout en passant par des excitations naturelles telle que le vent. Les vibrations sont sujettes à de grandes variations de fréquence et d'amplitude. L'exploitation de l'énergie vibratoire ambiante apparaît donc comme un excellent moyen de limiter l'usage des batteries et des câbles pour augmenter la durée de vie des nombreux capteurs. Dans ce but, plusieurs méthodes ont été développées pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique.

1.2.1 Conversion électromagnétique

La conversion électromagnétique consiste en la modification du flux magnétique présent à la surface des spires d'une bobine par le mouvement d'un aimant permanent situé à l'intérieur de la bobine. Ce mouvement crée un courant dans la bobine proportionnel à la vitesse de l'aimant. Ainsi, la tension générée aux bornes de la bobine est proportionnelle à la vitesse de changement du flux magnétique et au nombre N de spires, comme l'indique la loi de Faraday :

$$e = -N \frac{d\Phi}{dt} . \qquad 1.1$$

Les systèmes basés sur la conversion électromagnétique sont assez simples à mettre en œuvre, et disposent d'éléments technologiques fiables et performants. De plus, ils permettent de générer des puissances importantes (basées sur un fort courant au détriment de la tension) pour des vibrations de faibles fréquences et de fortes amplitudes. Ainsi, ils sont assez bien adaptés à la récupération d'énergie liée aux mouvements du corps humain. Un point négatif majeur est l'intégration difficile de ce mode de conversion dans des générateurs de taille micrométrique.

En effet, à cette dimension, les aimants permanents sont moins efficaces et le nombre de tours des bobines planaires est limité.

La preuve de faisabilité de cette méthode de conversion a été apportée en 1996 [7]. Le premier dispositif fonctionnel a été réalisé en 1997. Avec un volume de 50 mm^3, il générait 0,3 µW [8]. Depuis, de nombreuses recherches ont permis d'améliorer les systèmes de conversions électromagnétiques. Des puissances comprises entre 1 µW et 100 µW ont été obtenues avec des dispositifs adaptés à l'échelle micrométrique des systèmes électromécaniques développés de nos jours [9]– [12]. Cependant, pour de systèmes de plus grande échelle, des puissances plus élevées sont atteintes : 1 mW [13], 3 mW [14], é

Récemment, l'effet magnétoélectrique a été utilisé pour la réalisation de transducteur. Ces dispositifs basés sur la combinaison de propriétés magnétostrictives et piézoélectriques permettent d'obtenir des densités de puissance de l'ordre du mW/cm^3 [15]– [17].

1.2.2 Conversion électrostatique

La conversion électrostatique est basée sur le déplacement relatif de deux plaques électriques chargées et isolées l'une par rapport à l'autre. Cela permet de créer un condensateur dont la variation de l'écart entre ses deux électrodes provoque la génération d'énergie. Deux cas d'exploitation sont possibles :

- en fixant la tension, le mouvement des plaques provoque l'apparition d'un courant dû au déplacement des charges électriques,
- à charge constante, une diminution de la capacité due à la variation de la distance entre les plaques résulte en une augmentation de la tension du générateur et donc de l'énergie stockée dans le condensateur.

Ainsi, l'écartement des électrodes provoqué par les vibrations mécaniques est converti en énergie électrique. Une étude comparative de trois structures classiques pour les générateurs électrostatiques a été réalisée en 2002. Elle a montré que la plus forte densité de puissance est obtenue pour une structure de type « in plane gap closing » (Figure 1.1, [18]). Puis la même équipe a comparé les densités de puissances de ces générateurs électrostatiques et de générateurs piézoélectriques avec les mêmes paramètres. Pour une fréquence d'excitation de 120 Hz et une accélération de 2,5 $m.s^{-2}$, les densités de puissances sont évaluées à 50 $\mu W/cm^3$ pour le générateur électrostatique contre 250 $\mu W/cm^3$ avec le générateur piézoélectrique [2].

Finalement, même si les générateurs électrostatiques sont facilement intégrables à l'échelle microscopique, ils présentent deux inconvénients majeurs : la nécessité d'une source de tension externe pour pré-charger le condensateur et une densité de puissance plus faible.

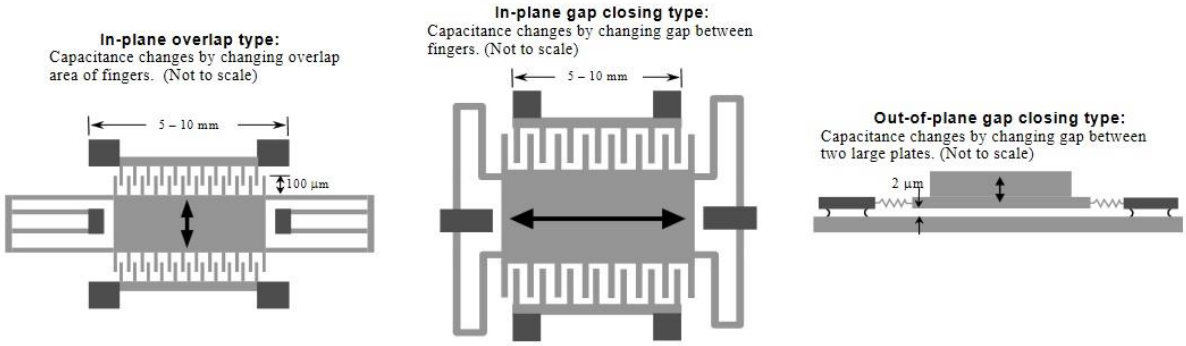


Figure 1.1 : Trois typologies classiques de convertisseurs électrostatiques [18].

1.2.3 Conversion piézoélectrique

La conversion piézoélectrique est basé sur l'effet piézoélectrique direct qui consiste à transformer une contrainte mécanique en énergie électrique. La déformation du matériau piézoélectrique provoque le déplacement des ions induisant l'apparition d'un courant électrique aux bornes du générateur. Pour obtenir un effet macroscopique, le matériau doit être polarisé. Cela consiste à orienter l'ensemble des domaines cristallins selon une direction par l'application d'un champ électrique important.

Les géométries les plus couramment utilisées sont des poutres résonantes. Dans ces générateurs, les contraintes sont dues aux mouvements importants de la structure à sa fréquence de résonance. Le coefficient piézoélectrique à prendre en compte est le coefficient transverse ou le longitudinal, selon l'axe de polarisation. La structure la plus utilisée correspond au mode transversal dans lequel l'axe de polarisation et celui des déformations sont perpendiculaires. Le matériau piézoélectrique est alors intégré entre deux électrodes, formant ainsi un ensemble métal-isolant-métal (MIM). Du fait de sa simplicité de mise en î uvre, ce type de structure utilisant des céramiques piézoélectriques est déjà commercialisé (Midé®, Piezo Systems Inc.) et peut délivrer plusieurs mW de puissance. L'un des désavantages majeurs est la fréquence de fonctionnement relativement élevée de ces systèmes, 100 Hz ou plus. L'utilisation d'une masse additionnelle peut permettre de diminuer la fréquence mais implique un encombrement plus important. Pour obtenir des systèmes efficaces pour des fréquences de travail de l'ordre de 1 Hz, il faut des générateurs flexibles. Cette propriété pourra être obtenue grâce à l'utilisation de polymères piézoélectriques ou de couches minces de céramiques piézoélectriques sur substrats flexibles. Les équipes de recherche se concentrent sur ces matériaux depuis quelques années maintenant, et les résultats sont encourageants. De par leur nature, l'utilisation de polymères piézoélectriques assure une flexibilité importante. Ainsi, Sun *et al.* ont pu récupérer avec des poutres de fluorure de polyvinylidène (PVDF) (épaisseur comprise entre 15 et 30 µm) encastrés des deux côtés, une puissance de l'ordre de plusieurs µW sous un flux d'air de faible vitesse (inférieure à 1 $m.s^{-1}$) [19]. En 2014, Chen et son équipe ont réalisé un assemblage de deux couches de PVDF dont l'une possède une porosité importante. Cette caractéristique structurale leur a permis d'atteindre une densité de puissance de 8,36 $\mu W/cm^3$ [20]. Pour les piézocéramiques en films minces, la difficulté réside dans le fait d'avoir un substrat souple. Les

solutions étudiées sont généralement des polymères ou des feuilles métalliques de fines épaisseurs. Les polymères sont très flexibles mais ne résistent pas bien aux traitements thermiques nécessaires pour la cristallisation des couches minces de céramiques. Il faut alors développer des procédés de dépôts innovants pour ne pas détruire le substrat. Suchaneck *et al.* ont utilisé un dépôt par voie physique pour réaliser du zircono-titanate de plomb (PZT) sur un substrat polymère [21]. Un procédé de dépôt à faible température d'une couche mince de ZnO sur un substrat polymère a été présenté par Chung *et al.* [22]. Ils ont obtenu une tension de 0,66 V et une densité de courant de 55 nA/cm^2 pour un rayon de courbure de 2 cm. Un autre procédé basé sur une technique de dépôt plus classique (spin-coating), consiste à transférer une couche mince de film piézoélectrique depuis un substrat rigide vers un substrat polymère par la méthode de lift-off laser [23]–[25]. En utilisant cette technique, Do *et al.* ont obtenu une densité de puissance de 8,4 nW/cm^2 avec un film de PZT de 2 µm sur un substrat plastique [25]. Liu *et al.* ont développé une poutre avec masse sismique composée d'une couche de PZT de 3 µm d'épaisseur sur une couche de silicium de 3,9 µm d'épaisseur. Avec ce dispositif intégrant 10 éléments de PZT branchés en parallèle, la puissance récupérée vaut 85,5 nW pour une accélération de 1 g et une résistance de charge de 330 kΩ [26]. Une feuille de Ni-Cr a été utilisée par Ko *et al.* comme substrat pour une couche mince de PZT dont la réponse piézoélectrique a permis de récolter un courant de court-circuit de 0,32 µA/cm^2 et une tension de circuit ouvert de 0,3 V pour une contrainte appliquée de 0,4 % [27]. Les densités de puissances générées restent assez faibles avec les structures MIM du fait de la capacité linéaire très élevée du condensateur ainsi réalisé, c'est pourquoi des chercheurs ont élaboré des générateurs s'appuyant sur la conversion piézoélectrique à partir d'électrodes interdigitées (IDE). Celles-ci permettent de diminuer la capacité du générateur et d'utiliser le mode piézoélectrique 33. Zhou *et al.* ont obtenu une puissance de 168 µW à une résistance de charge de 4 MΩ, une fréquence de 22,5 Hz et une accélération de 0,17 g. L'épaisseur de matériau piézoélectrique était de 250 µm [28], [29]. Plus récemment, Park *et al.* ont réussi à transférer une couche mince de 2 µm de zircono-titanate de plomb (PZT) sur polymère qui leur a permis de récupérer 17,5 mW/cm^2 à travers une résistance de charge de 200 MΩ [30]. La même équipe a amélioré les résultats de récupération d'énergie en utilisant un substrat MgO qui possède une meilleure compatibilité cristalline avec le PZT. Ils ont donc obtenu une densité de puissance de 356 mW/cm^3 [31].

1.3 Couches minces piézoélectriques

1.3.1 Piézoélectricité

La première observation de l'effet piézoélectrique eu lieu en 1880. Ce sont Pierre et Jacques Curie qui après l'avoir prédit ont réussi à le prouver expérimentalement. Pour ce faire, ils ont démontré que des cristaux pouvaient avoir une charge de surface lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Le nom donné à ce phénomène est la piézoélectricité. L'année suivante, G. Lippmann prédit par le biais de la thermodynamique l'existence de l'effet inverse [32]. Cette prédiction fut vérifiée de manière expérimentale par les frères Curie la même année [33]. Ils

démontrèrent ainsi qu'une stimulation électrique est convertie en une déformation mécanique dans certains cristaux.

1.3.1.1 Explication du phénomène

L'effet piézoélectrique est une propriété cristalline. Parmi les trente-deux classes cristallines, onze sont centrosymétriques et vingt-et-une sont non centrosymétriques, comme indiqué en Figure 1.2. Parmi ces dernières, vingt sont piézoélectriques. Dans ces classes, les barycentres des ions négatifs et positifs sont dissociés et forment un dipôle, lorsque le cristal est soumis à une contrainte extérieure. Les dix classes piézoélectriques polaires, qui possèdent un dipôle même sans contrainte appliquée, sont appelées les classes pyroélectriques. Parmi ces dix classes pyroélectriques, celles dont la polarisation est réversible possèdent la propriété ferroélectrique. Pour ces matériaux dont le PZT fait partie, il est possible d'inverser les barycentres des ions positifs et négatifs [34].

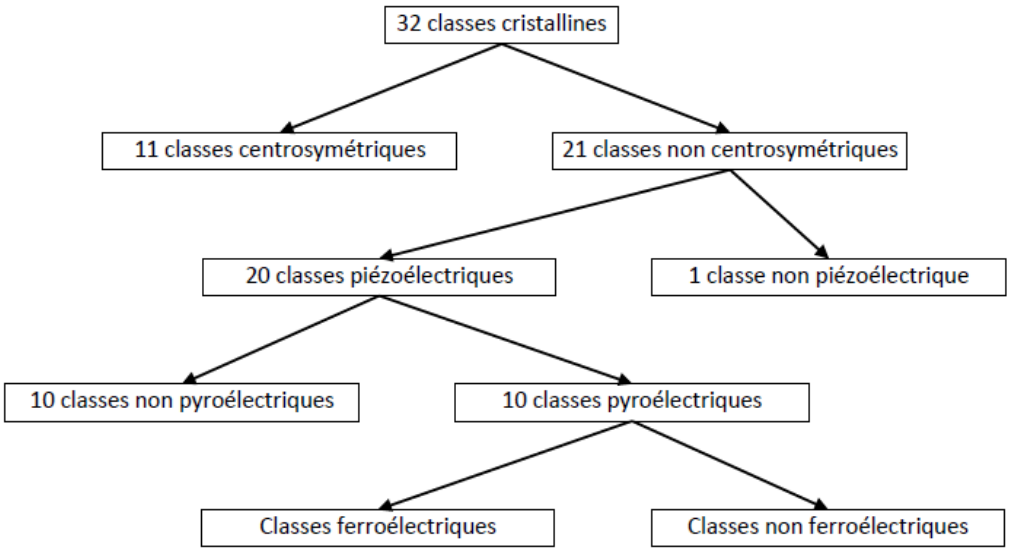


Figure 1.2 - Répartition des classes cristallines en fonction des propriétés piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique [34].

L'explication de la piézoélectricité provient du fait qu'un cristal non centrosymétrique va voir ses ions se déplacer lorsque l'état des contraintes mécaniques est modifié. Le déplacement des ions va induire une polarisation électrique et une différence de potentiel entre certaines faces du cristal.

Quand un champ électrique est appliqué au cristal, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques et entraînent une déformation mécanique du cristal, c'est l'effet piézoélectrique inverse.

1.3.1.2 Equations et coefficients piézoélectriques

Afin de modéliser le comportement des matériaux piézoélectriques et donc de pouvoir les caractériser et les classifier, il faut utiliser les coefficients piézoélectriques. Les équations piézoélectriques écrites sous forme tensorielle relient les variables mécaniques et électriques.

Les différents coefficients piézoélectriques sont définis par la norme ANSI/IEEE [35] éditée en 1987 :

$$S_{ij} = s^{E}_{ijkl} T_{kl} + d_{mij} E_m \quad , \tag{1.2}$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon^{T}_{ik} E_k \quad . \tag{1.3}$$

Les déformations sont notées S_{ij}, les contraintes T_{ik}. E_k représentent le champ appliqué sur le matériau et D_i correspond à l'induction électrique. Les modules d'élasticité du matériau sont définis par s_{ijkl}, les coefficients piézoélectriques par d_{ijk} et la permittivité diélectrique du matériau est donnée par ε_{ij}.

Le terme $d_{kij}E_k$ de l'équation 1.2 correspond à l'effet piézoélectrique indirect puisque le champ des déformations du matériau est donné en fonction du champ électrique. L'effet piézoélectrique direct est mis en évidence dans l'équation 1.3, dans laquelle l'induction est reliée à l'état de contrainte dans le matériau.

En changeant de variables indépendantes, il est possible d'obtenir des nouvelles équations représentatives de l'effet piézoélectrique :

$$T_{ij} = c^{E}_{ijkl} S_{kl} - e_{mij} E_m \quad , \tag{1.4}$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon^{S}_{ik} E_k \quad . \tag{1.5}$$

Les composantes c_{ijkl} du tenseur d'élasticité relient les contraintes aux déformations. Les coefficients piézoélectriques sont notés e_{kij}. Les termes avec des exposants correspondent à des coefficients pour lesquelles la propriété indiquée en exposant est constante.

Remarque : il existe des notations différentes pour les paramètres mécaniques. Les contraintes peuvent s'écrire σ et les déformations ε. Ce sont ces notations qui seront utilisées dans la suite de ce manuscrit. De plus, il existe des notations réduites afin de limiter les indices.

Les équations sont alors de la forme :

$$S_p = s^{E}_{pq} T_q + d_{mp} E_m \quad , \tag{1.6}$$

$$D_i = d_{iq} T_q + \varepsilon^{T}_{ik} E_k \quad , \tag{1.7}$$

$$T_p = c^{E}_{pq} S_q - e_{mp} E_m \quad , \tag{1.8}$$

$$D_i = e_{iq} S_q + \varepsilon^{S}_{ik} E_k \quad , \tag{1.9}$$

et les indices prennent les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 1-2 : Réduction des indices.

ij ou kl	11	22	33	23 ou 32	31 ou 13	12 ou 21
p ou q	1	2	3	4	5	6

1.3.1.2.1 Coefficients piézoélectriques et couches minces

Par rapport aux céramiques massives de même composition, la réponse piézoélectrique des couches minces va être atténuée par le substrat du fait de la différence importante d'épaisseur et souvent de module d'Young entre le matériau piézoélectrique et le substrat. La couche mince n'est pas libre mécaniquement, et il faut donc introduire de nouveaux coefficients piézoélectriques dits effectifs qui vont prendre en compte l'influence du substrat. Le coefficients $e_{31,f}$ a été défini par Muralt et al. en 1996 [36].

Pour une couche mince, un espace orthonormé direct (1-2-3) est défini de la façon suivante : les axes 1 et 2 sont dans le plan de la couche mince et l'axe 3 est perpendiculaire à la surface du matériau. La Figure 1.3 explicite l'espace orthonormé utilisé pour cette étude.

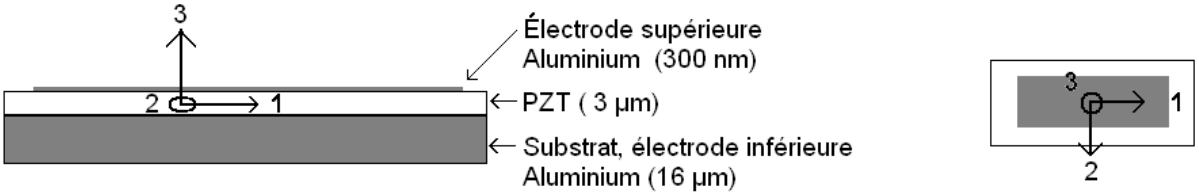


Figure 1.3 - Définition du repère orthonormé sur un schéma du matériau utilisé, (a) vue en tranche et (b) de dessus.

Dans le cas des matériaux étudiés dans cette thèse (cf. Figure 1.3), la différence d'épaisseur entre le substrat et la couche mince de PZT n'est pas assez importante pour pouvoir se rapprocher du formalisme général des couches minces. Il est donc nécessaire de définir la théorie utilisée pour le calcul des coefficients piézoélectriques.

Le substrat ne peut imposer aucune contrainte dans la direction 3, ce qui revient à écrire $\boldsymbol{u}_3 = 0$. Pour le PZT, sa symétrie par rapport à l'axe 3 implique un tenseur des déformations symétriques ainsi que $d_{31} = d_{32}$. Finalement, pour un champ électrique appliqué au PZT dans la direction 3, les équations suivantes sont obtenues :

$$\sigma_1 = c_{11}\varepsilon_1 + c_{12}\varepsilon_2 + c_{13}\varepsilon_3 - e_{31}E_3 \quad , \qquad 1.10$$

$$\sigma_2 = c_{12}\varepsilon_1 + c_{11}\varepsilon_2 + c_{13}\varepsilon_3 - e_{31}E_3 \quad , \qquad 1.11$$

$$\sigma_3 = c_{13}\varepsilon_1 + c_{13}\varepsilon_2 + c_{33}\varepsilon_3 - e_{33}E_3 \quad , \qquad 1.12$$

$$\sigma_4 = c_{44}\varepsilon_4 + c_{44}\varepsilon_5 - e_{15}E_2 \quad . \qquad 1.13$$

Il est possible de déterminer $e_{31,f}$ en partant des équations de contraintes :

$$\sigma_1 = c_{11}^E\varepsilon_1 - e_{31}E_3 \quad , \qquad 1.14$$

$$\sigma_3 = 0 = c_{13}^E\varepsilon_1 - e_{33}E_3 \quad . \qquad 1.15$$

A partir de cette dernière, la déformation ε_3 est déterminée :

$$\varepsilon_3 = \frac{e_{33}}{c_{13}^E}\varepsilon_1 \quad . \qquad 1.16$$

Elle est remplacée par son expression dans les contraintes selon l'axe 1 :

$$T_1 = \frac{c_{33}^E}{c_{33}^E} e_{31} \varepsilon_3 - e_{31} \varepsilon_3 = \frac{c_{33}^E}{c_{33}^E} e_{31} - e_{31} \varepsilon_3 = -e_{31,f} \varepsilon_3 \quad . \qquad 1.17$$

Le coefficient $e_{31,f}$ est défini et vaut :

$$e_{31,f} = e_{31} - \frac{c_{33}^E}{c_{33}^E} e_{31} \quad . \qquad 1.18$$

Remarque : il est possible de déterminer ce coefficient à partir de $(\varepsilon_1+\varepsilon_2)/2$ si les déformations dans le plan sont nulles (dans le cas d'un substrat épais). En effet, cette équation donne une relation entre $\boldsymbol{u}_1$ et E_3, c'est-à-dire une formulation du coefficient piézoélectrique effectif $e_{31,f}$.

$$T_1 = -\frac{e_{31}}{c_{33}^E + e_{33}^2} \varepsilon_3 \leftrightarrow e_{31,f} = \frac{e_{31}}{c_{33}^E + e_{33}^2} \quad . \qquad 1.19$$

C'est une autre formulation qui peut aussi être trouvée dans la littérature. Cette formulation permet de faire un lien rapide entre les coefficients adaptés aux couches minces ($e_{31,f}$) et ceux utilisés pour les matériaux piézoélectriques massifs (d_{31}).

La détermination du coefficient piézoélectrique d_{31} sera possible dans notre cas puisque l'influence du substrat sur la couche mince de PZT est limitée par le faible écart d'épaisseur entre l'aluminium et le matériau piézoélectrique (16 µm contre 3 µm, généralement). La connaissance de ce coefficient est très intéressante car à lui seul, il permet de quantifier la réponse piézoélectrique du matériau et son aptitude à la conversion électromécanique et inversement.

1.3.1.3 Mode de fonctionnement piézoélectrique

L'effet piézoélectrique peut être sollicité selon différents modes en fonction de la géométrie des électrodes et de la déformation subie par le matériau. En effet, l'axe de polarisation dépend de la position des électrodes et les contraintes induites dans le matériau sont liées à la déformation. Si la déformation est perpendiculaire à l'axe de polarisation, c'est le mode piézoélectrique transversal (31 ou 32) qui est utilisé, comme par exemple avec une structure MIM. Lorsque la contrainte et la polarisation sont dans le même plan, le mode piézoélectrique longitudinal est activé. Ce sont les électrodes interdigitées qui permettent de fonctionner en mode 33.

Avec des électrodes parallèles sur les deux faces du matériau (MIM), si ce dernier est soumis à du cisaillement, le mode piézoélectrique correspondant (15) est mis en jeu.

Le mode piézoélectrique utilisé définit les constantes piézoélectriques, diélectriques et mécaniques à prendre en compte. Dans les constantes piézoélectriques, celle correspondant au mode longitudinal est deux à trois fois plus élevée que pour le mode transverse, mais la polarisation avec des électrodes coplanaires est plus difficile à mettre en place expérimentalement.

1.3.2 Structure pérovskite

La structure cristalline pérovskite de formule générale ABO_3 est commune à de nombreux oxydes. Ces derniers peuvent présenter de nombreuses propriétés telles que :

- la ferroélasticité (ex : $SrTiO_3$),
- la ferroélectricité (ex : $BaTiO_3$),
- l'anti-ferroélectricité (ex : $PbZrO_3$),
- le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme (ex : $YTiO_3$ ou $LaTiO_3$).

Dans le cas des travaux décrits dans ce manuscrit, c'est le PZT ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$), un matériau ferroélectrique ou anti-ferroélectrique selon la valeur de x, qui est utilisé.

La structure pérovskite est, dans sa symétrie la plus élevée, une structure de symétrie cubique. La maille élémentaire de cette structure est montrée en Figure 1.4.

Cependant, dans les cas plus généraux comme celui de notre étude, la structure pérovskite présente des propriétés de symétrie différentes à cause d'un étirement de la maille dans une direction cristallographique donnée, d'une rotation ou de la déformation des octaèdres qui la composent ou bien encore d'un décalage de l'ion A (Pb) ou de l'ion B (Zr/Ti).

Pour le PZT, la symétrie cubique est obtenue pour toutes les compositions au-delà d'une température appelée point de Curie T_c. Au-dessus de T_c, le matériau est centrosymétrique et paraélectrique. En dessous de T_c, le rapport Zr/Ti va influencer la symétrie de la maille du PZT. Le diagramme de phase du PZT est donné dans la Figure 1.5.

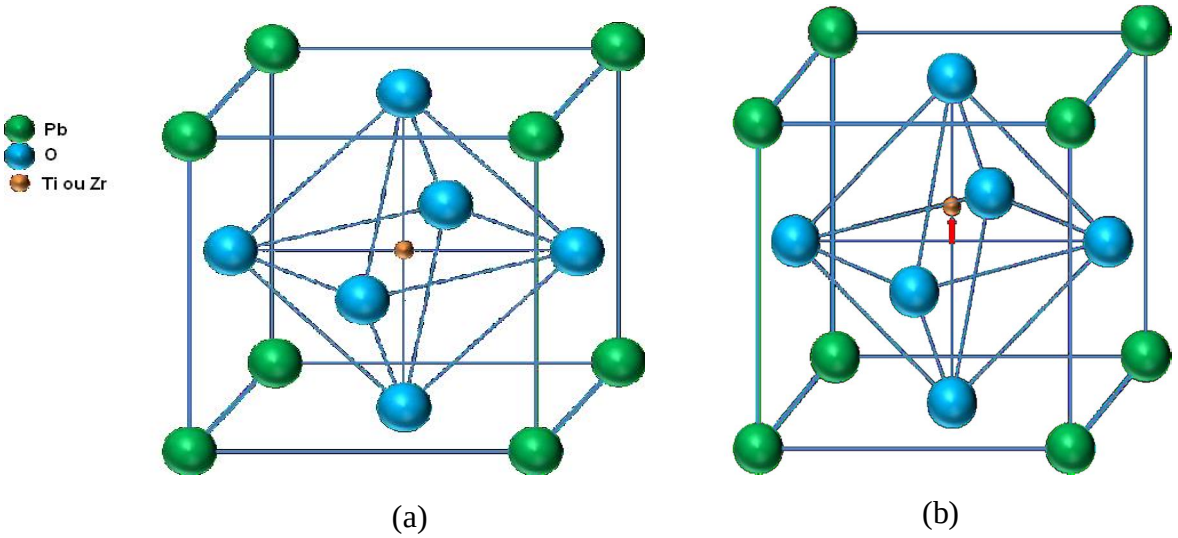


Figure 1.4 - Schéma de la structure pérovskite (a) cubique et (b) déformée par le décalage de l'ion au centre de l'octaèdre [6].

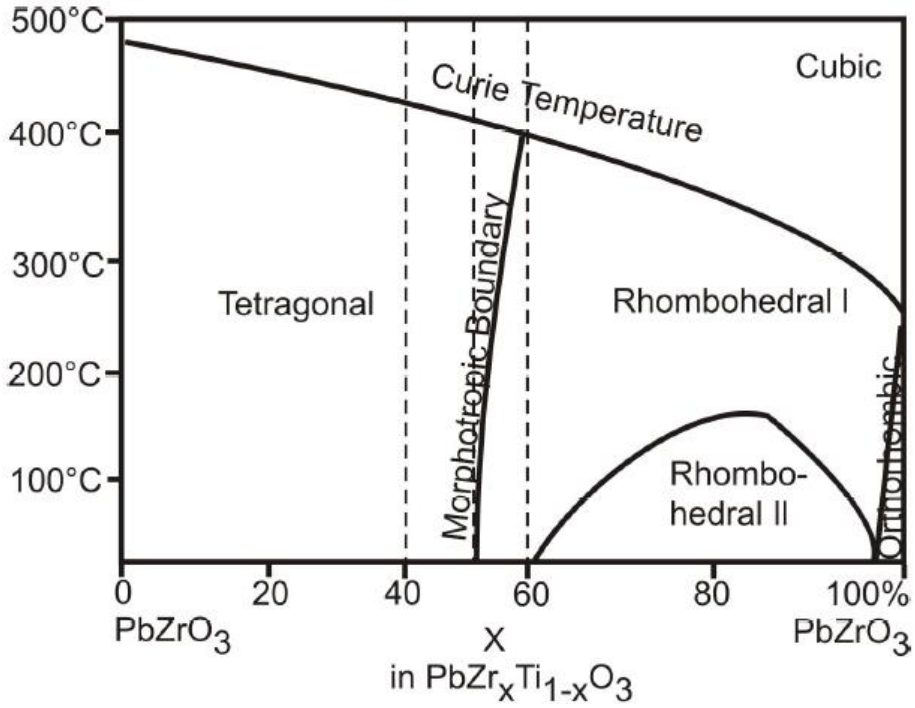


Figure 1.5 - Diagramme de phase du PZT en fonction de sa composition et de la température [37].

Pour des compositions de faible teneur en Zirconium (x < 0,48), la symétrie est de type quadratique mais lorsque le taux de Zirconium dépasse les 52%, la maille du PZT présente une symétrie rhomboédrique (ou orthorhombique pour de fortes teneurs en zirconium).

Pour ce matériau, la phase de transition entre les deux symétries (0,48 < x < 0,52) est appelée la frontière de phase morphotropique (FPM) au sein de laquelle coexistent les symétries quadratique et rhomboédrique. Il convient de noter que la FPM correspond à une certaine gamme de compositions (différents rapports Zr/Ti). De plus, cette « largeur » de composition à une température donnée fait encore l'objet de débats car elle dépend fortement de la méthode de synthèse, ainsi que du type d'échantillon étudié (céramique ou couche mince). La largeur de la FPM peut ainsi varier de 1 % mol. Zr à 10% [38].

1.3.3 Méthodes d'élaboration

Les techniques de dépôt utilisées pour la réalisation de films minces de PZT sont nombreuses et variées. Plusieurs critères sont à considérer pour choisir la méthode de dépôt. Il faut une vitesse de dépôt élevée, la possibilité de déposer sur une grande surface tout en contrôlant la stî chiométrie et la composition et une reproductibilité pour pouvoir comparer les échantillons entre eux.

Les méthodes de dépôt peuvent se diviser en deux grandes familles : les procédés physiques et les procédés chimiques.

1.3.3.1 Voie physique

Les procédés physiques de fabrication du PZT sont tous réalisés en phase vapeur, c'est-à-dire que les précurseurs ne sont pas en solution. La pulvérisation, l'évaporation ou l'ablation laser

sont trois méthodes de dépôt de films minces de PZT par voie physique. Elles consistent à attaquer une ou plusieurs cibles épaisses de matériaux précurseurs dans une enceinte à pression contrôlée. Les éléments sont libérés dans l'enceinte et vont se déposer sur le substrat choisi. Ces méthodes permettent d'obtenir des couches minces de très bonnes qualités cristallines donnant lieu à de très bonnes propriétés piézoélectriques. Cependant, les désavantages majeurs des procédés physiques sont le coût - appareillage pour le vide - et la faible compatibilité avec une production importante.

1.3.3.2 Voie chimique

Tout procédé de fabrication dans lequel les matériaux précurseurs sont sous forme liquide est compris dans les méthodes par voie chimique (ou Chemical Solution Deposition, CSD). La technique la plus connue de ces méthodes pour réaliser des films de PZT est le procédé Sol-gel. Le principe de ce procédé autrefois appelé "chimie douce" est basé sur la succession d'étapes de réaction d'hydrolyse et de condensation. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est à l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol". L'état de gel est obtenu après la polycondensation du sol. Les réactions permettant l'obtention d'un gel sont accélérées par le dépôt de la solution.

Pour les couches minces ferroélectriques, la solution de matériau précurseur peut-être déposée par différents procédés tels que le spin-coating ou le dip-coating. Dans les deux cas, la solution précurseur est étalée sur le substrat, à l'aide d'une tournette ou en plongeant le substrat dans la solution précurseur. Les schémas des deux procédés de dépôt sont donnés en Figure 1.6. Afin d'obtenir des couches minces cristallisées, la solution étalée sur le substrat est portée à haute température dans un four.

Malgré les nombreux avantages des méthodes CSD (prix, homogénéité de la couche mince, gamme d'épaisseur, simplicité, é), elles ne permettent pas d'obtenir des couches minces épitaxiées, bénéfiques aux propriétés piézoélectriques.

Pour réaliser des couches minces de PZT, il existe d'autres méthodes : la pulvérisation, l'ablation laser, les procédés M.O.C.V.D (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), le dépôt par jets gazeux, mais la plus utilisée est la méthode sol-gel.

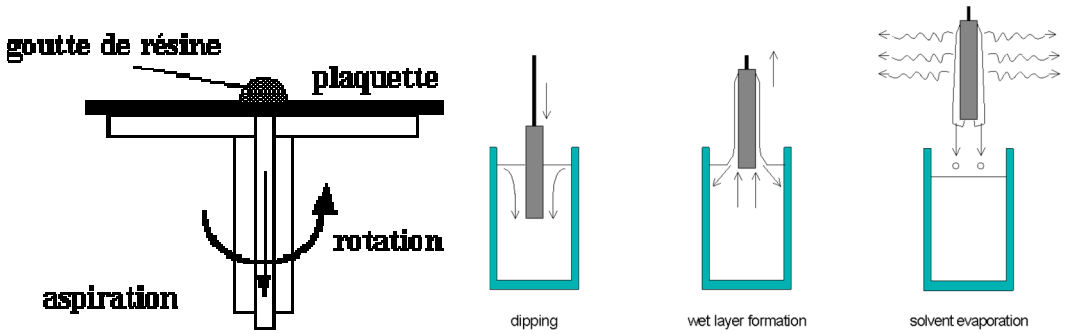


Figure 1.6 - Schémas des procédés de dépôt par spin-coating [39] et dip-coating [40].

Le problème majeur rencontré dans toutes les méthodes de fabrication est la pureté cristalline de la phase pérovskite du PZT. Il peut exister une phase secondaire de type fluorite, nommée phase pyrochlore, qui joue un rôle inhibiteur sur les propriétés électriques puisque c'est une phase paraélectrique [41]–[43]. La présence de cette phase est dépendante du traitement thermique et des paramètres de préparation des films dans le cas des méthodes CSD. La température du traitement thermique doit être assez importante pour une cristallisation du PZT dans la phase pérovskite pure. La température seuil de cristallisation est influencée par le substrat, la présence de couches intermédiaires [44], l'excès de plomb [45] et le ratio Zr/Ti [46]. La température doit être optimisée en fonction de chacun des paramètres pour obtenir une cristallisation dans la phase pérovskite pure. De plus, si la température de cristallisation est faible, la durée du traitement thermique va aussi jouer un rôle pour obtenir une couche mince bien cristallisée. Plus la température est élevée, plus le temps nécessaire pour obtenir un même taux de cristallisation sera faible [47].

L'épaisseur déposée doit être inférieure à quelques micromètres pour éviter les craquelures [48] mais elle ne doit pas être trop fine afin de limiter la porosité [49].

En ce qui concerne la méthode de fabrication utilisée pour notre étude, celle-ci est dérivée du « Sol-gel » et modifiée pour obtenir des couches minces ferroélectriques avec de bonnes propriétés électriques et piézoélectriques.

1.3.4 Photolithographie

La photolithographie est un procédé technique composé de plusieurs étapes qui permet de transférer un motif vers un substrat. Cette technique est très utilisée dans l'industrie du semi-conducteur. Le transfert de l'image est généralement réalisé par le biais d'un masque. Les images, ou motifs, réalisables peuvent être assez simple comme un ensemble de lignes parallèles, ou plus compliqués avec parfois plusieurs niveaux à superposer. Pour notre étude, seuls des motifs simples ont été réalisés, en une seule fois et avec un seul niveau.

Pour toute photolithographie, les étapes sont les suivantes :

1. Préparation et nettoyage du substrat : pour une bonne adhérence du motif sur le substrat, celui-ci doit être propre et le plus plan possible. Chaque matériau utilisé en tant que substrat sera mis en œuvre de façon spécifique, afin d'obtenir les propriétés recherchées.
2. Dépôt d'une résine photosensible : sous forme de film mince à la surface du substrat, elle peut être déposée par toute sorte de dépôt par voie chimique. L'épaisseur du film de résine dépendra des paramètres de dépôt et des propriétés de la résine utilisée telles que la viscosité, l'adhérence au substrat, etc. Cette épaisseur doit être contrôlée car elle va définir la durée d'insolation. Une cuisson de la couche déposée permet l'évaporation des solvants et la polymérisation de la résine. Le temps de cuisson est déterminé pour atteindre le taux de solvants souhaité dans la résine. Un temps de refroidissement à température ambiante doit être respecté.
3. Insolation : cette étape permet le transfert du motif dessiné sur le masque vers la résine. Suivant le type de résine utilisée, positive ou négative, les parties insolées ou non

insolées sont amenées à disparaitre. Cela permet de réaliser un motif ou son négatif. Suivant la durée d'exposition et l'énergie de la source à ultraviolet, l'énergie surfacique apportée à la résine peut être mesurée ($J.m^{-2}$). Cette dernière va définir le degré d'avancement de la réaction photochimique qui se produit dans la résine. Une sous-exposition ou surexposition peut entrainer une dégradation de la résolution des motifs. Au laboratoire, l'insolation est réalisée grâce à un aligneur Karl Süss MJB3.

4. Développement : il permet d'obtenir le motif désiré sur la couche de résine en retirant les parties de la couche non-voulue (exposées ou non suivant le type de résine). De la même façon que l'insolation, sa durée va être déterminante pour l'obtention d'une résolution élevée dans le transfert des motifs. Le développeur est une solution chimique qui va attaquer la résine insolée (ou non insolée dans le cas d'une résine négative), tout en ayant un impact minime sur la résine non-insolée (ou insolée).

Une fois le masque de résine réalisé, il peut être utilisé pour ajouter une épaisseur de matériau par un dépôt ou pour effectuer une gravure chimique.

La gravure chimique est un procédé de gravure isotrope, qui permet de graver des matériaux variés. C'est un procédé assez rapide à mettre en œuvre, avec un coût limité à celui de l'agent de gravure, mais qui ne permet pas d'obtenir des résolutions très importantes. La gravure peut être accélérée en chauffant le bain de gravure et ainsi accélérer la réaction chimique qui permet la dégradation du matériau. Les temps de gravures sont dépendants du type de matériau à graver, de l'agent de gravure choisi et des propriétés du bain de gravure (concentration, température).

Une fois la gravure réalisée, la résine photosensible peut être retirée. Pour cela, une solution chimique adaptée est utilisée. Généralement, l'acétone est suffisante pour retirer les résines utilisées.

Après les différentes étapes de la photolithographie et la gravure, il convient de vérifier les motifs réalisés par l'utilisation d'outils de microscopie (optique, électronique, ou autre).

1.4 Couches minces piézoélectriques pour la récupération d'énergie

1.4.1 Caractérisations structurales

1.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique de caractérisation permet d'étudier les propriétés cristallographiques des matériaux. Un faisceau incident de rayons X est diffracté par le matériau. Un détecteur mesure l'intensité de tous les rayons diffractés par l'échantillon. Le détecteur doit donc pouvoir tourner autour de l'échantillon pour récupérer l'ensemble des rayons diffractés par l'échantillon. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 utilisant la radiation K_{α} du cuivre (λ = 1,5406 Å). Les rayons X permettent d'apporter des informations de façon non destructive aussi bien sur la composition que sur la structure. L'angle d'incidence θ étant maîtrisé, les variations d'angle des faisceaux diffractés donnent accès aux informations sur la pureté et le

taux de cristallinité de l'échantillon. Cette étude nous permet de contrôler la cristallisation du PZT en scannant les rayons diffractés entre 2θ = 20 ° et 2θ = 60 ° avec un échantillonnage de 0,03 °. L'absence de phase pyrochlore, qui nuit aux propriétés ferroélectriques, est aussi vérifiée.

La souplesse du substrat est ici un inconvénient car elle peut masquer une évolution du paramètre de maille. En effet, le substrat n'étant pas plan, il peut exister un décalage (faible, mais de l'ordre de grandeur de celui qui serait observé lors de l'évolution du paramètre de maille) dans les données 2θ mesurées par DRX. C'est pourquoi les études cristallographiques sont uniquement qualitatives dans ce travail.

1.4.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'intérêt du MEB est sa grande résolution. La longueur d'onde des faisceaux d'électrons étant plus faible que celle des photons, il est ainsi possible d'obtenir des grossissements plus importants. Un faisceau très fin d'électrons balaie la surface d'un échantillon. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon donne naissance à des particules parmi lesquelles se trouvent les électrons secondaires. Ces électrons de basse énergie sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. Chaque point d'impact correspond à un signal électrique. Le balayage de l'échantillon permet donc de le cartographier [50].

Le MEB utilisé est un Carl Zeiss Merlin. L'énergie des électrons incidents était généralement de 3 keV. Pour exciter un élément, il faut que l'énergie des électrons incidents soit 1,5 à 2 fois supérieure à celle des électrons émis. L'échantillon doit être métallisé afin d'éviter une accumulation de charges sur la surface qui entraînerait une surbrillance et fausserait l'image finale.

La préparation des échantillons nécessitant du temps, celle-ci est réalisée la veille de la séance MEB. Il faut coller les échantillons sur les plots à l'aide de scotch carbone. Les plots utilisés permettent d'observer la surface et la tranche grâce à leur inclinaison, cela permet de limiter la surface d'échantillon à découper. De l'or est pulvérisé à l'aide d'un métalliseur Quorum Q150R ES sur les surfaces des échantillons et la tranche afin d'éviter l'accumulation de charges.

1.4.1.3 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est utilisé dans ces travaux pour effectuer des images de la surface des échantillons et en mesurer la rugosité. Une pointe de très faible diamètre (quelques nanomètres) est en contact intermittent avec la surface (mode tapping). La pointe est attachée à un micro-levier qui oscille à sa fréquence de résonance avec une amplitude de déflexion fixée. Les variations de l'amplitude de déflexion du micro-levier suite à l'interaction de la pointe avec les atomes de la surface sont enregistrées par le biais d'un laser et d'une photodiode, voir Figure 1.7.

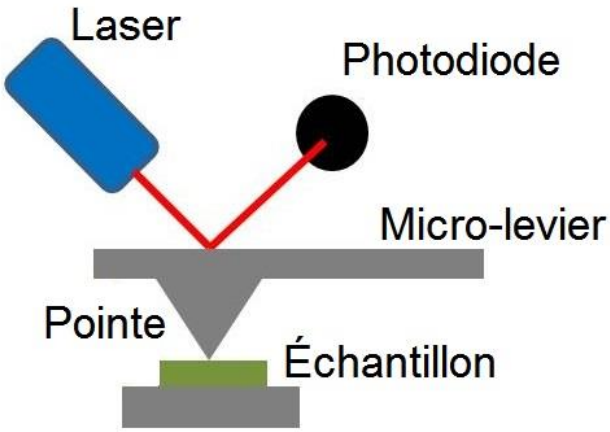


Figure 1.7 - Schéma de fonctionnement de l'AFM, modifié depuis [51], [52].

Le faisceau laser est réfléchi sur dos de la pointe pour atteindre la photodiode qui mesure les déflexions de la pointe suivant la déviation du faisceau laser.

La rugosité du substrat d'aluminium et de la surface du PZT a été mesurée sur une aire de 25 µm par 25 µm. Les images ont été enregistrées à pression ambiante à l'aide d'un AFM Easyscan 2 (Nanosurf AG) en utilisant des pointes de silicium (Nanosensors). La vitesse des scans était de 0,6 secondes par ligne.

1.4.2 Caractérisations ferroélectriques

Le matériau piézoélectrique, à la fin de sa fabrication, possède des domaines qui sont orientés aléatoirement. Sa polarisation macroscopique est nulle et ses propriétés piézoélectriques le sont aussi. Pour lui conférer des propriétés macroscopiques, il faut appliquer un champ électrique qui orientera, une grande partie des domaines suivant sa direction. Cette étape est appelée polarisation du matériau piézoélectrique.

1.4.2.1 Cycle d'hystérésis P-E

Un circuit du type Sawyer-Tower est utilisé pour polariser les échantillons et visualiser les cycles d'hystérésis polarisation - champ appliqué (P-E). Le matériau ferroélectrique est placé en série d'une capacité de mesure notée C. Un générateur basse fréquence (GBF) est utilisé pour fournir une tension sinusoïdale aux bornes du circuit. Pour l'obtention de tensions plus importantes (> 20 V), un amplificateur de tension est utilisé.

Le GBF envoie au circuit un signal en mode chariot (quelques périodes) qui est visualisé en direct par un oscilloscope (Voie 1). La voie 2 de ce dernier est branchée aux bornes du condensateur de mesure pour en visualiser la tension. Celle-ci n'a pas d'influence sur la tension aux bornes de l'échantillon tant que la capacité de mesure est au moins 100 fois supérieure à la capacité de l'échantillon. Des cycles d'hystérésis peuvent être visualisés en étudiant le signal V_2 en fonction de V_1. Un exemple de cycle d'hystérésis est donné en Figure 1.9.

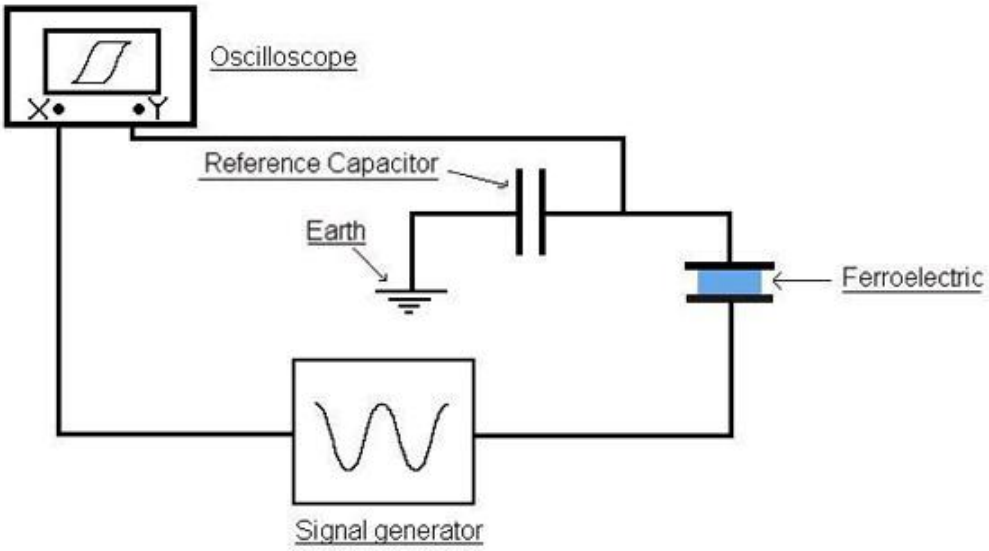


Figure 1.8 - Circuit de Sawyer-Tower [53].

Le cycle P-E, représentant la polarisation en fonction du champ appliqué à l'échantillon, est obtenu à partir des tensions mesurées à l'oscilloscope en utilisant les formules 1.20 et 1.21 :

$$P = \frac{C \cdot V_y}{S}, \qquad E = \frac{V_x}{e} \qquad 1.20, 1.21$$

où e est l'épaisseur du matériau, S est la surface de matériau actif et C la capacité de mesure.

La visualisation des cycles P-E permet de mesurer la polarisation rémanente P_r, c'est-à-dire la polarisation quand le champ E est nul et le champ coercitif E_c, le champ à polarisation nulle. Il est aussi possible de déterminer la polarisation à saturation P_s, qui correspond à la polarisation maximale du matériau pour un champ électrique appliqué.

Cette technique permet de polariser les films de PZT afin d'améliorer leurs propriétés piézoélectriques et de quantifier cette orientation par la mesure de la polarisation rémanente.

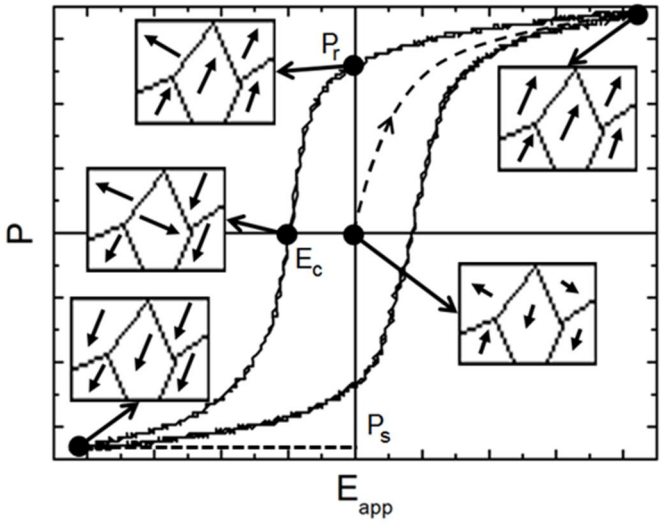


Figure 1.9 - Exemple de cycle d'hystérésis. L'orientation des domaines ferroélectriques est représentée schématiquement dans les inserts.

1.4.2.1.1 Polarisation avec des électrodes interdigitées

L'utilisation d'une structure à électrodes interdigitées nécessite un changement de méthode de polarisation. L'espace entre les électrodes est beaucoup plus important sur les IDE (quelques centaines de microns) que pour la structure MIM (épaisseur du matériau généralement comprise autour de 3 µm).

La technique utilisée consiste toujours à appliquer un champ électrique au matériau afin d'orienter ses domaines ferroélectriques. Mais la tension à appliquer pour atteindre un champ électrique élevé est beaucoup plus importante que pour les échantillons MIM. Un générateur haute tension continue est utilisé pour appliquer plusieurs kV aux échantillons IDE. Le montage est présenté en Figure 1.10. Les structures MIM et IDE sont présentées en Figure 1.11.

Il est possible d'appliquer un champ électrique moins important en DC (~ 100 kV/cm) que pour le MIM (400 kV/cm) puisque le champ DC est maintenu pendant deux heures. De plus, l'orientation des domaines est facilitée par l'augmentation de la température du matériau grâce à une plaque chauffante.

L'échantillon à polariser est placé sur une plaque chauffante préalablement réglée à 100 °C, puis un délai d'attente est respecté pour que l'échantillon monte en température. La tension appliquée au matériau est augmentée progressivement pour atteindre la valeur de champ électrique souhaitée. Celle-ci dépend de la géométrie des IDE et du niveau de polarisation voulu. Le champ électrique est appliqué pendant deux heures et il est conservé lors du retour à température ambiante du matériau.

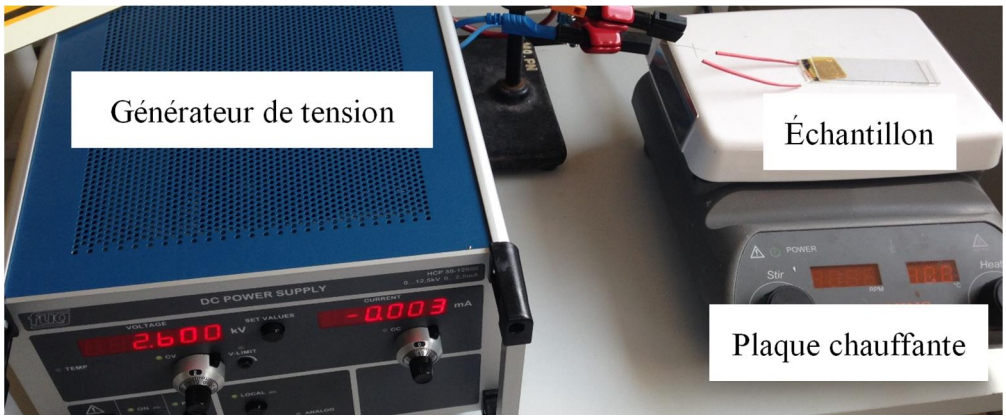


Figure 1.10 - Photographie du montage pour la polarisation avec des électrodes interdigitées.

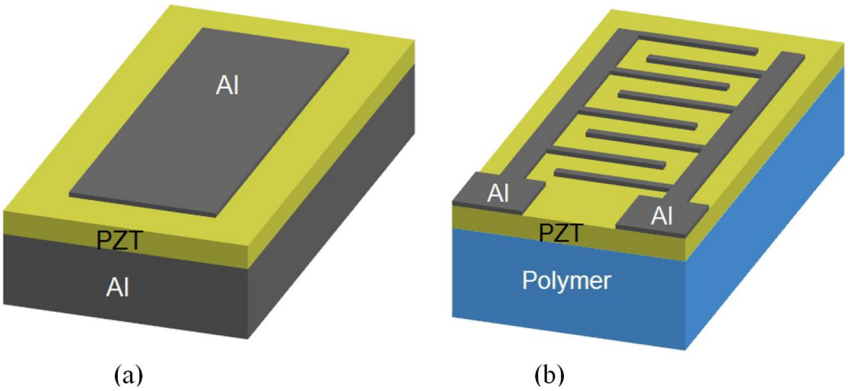


Figure 1.11 - Schéma des structures (a) MIM et (b) IDE.

1.4.3 Caractérisations piézoélectriques

Les méthodes de mesure de coefficients piézoélectriques sont classées en deux catégories suivant la manière d'obtenir le coefficient voulu. Si le coefficient est directement obtenu par la mesure, c'est une méthode directe, alors que s'il faut l'extraire de la mesure d'un autre paramètre de sortie, c'est une technique indirecte. Dans les méthodes directes, une séparation est aussi effectuée entre celles qui utilisent l'effet piézoélectrique direct et celles qui utilisent l'effet inverse. Cette séparation ne se retrouve pas pour les méthodes indirectes étant donné qu'elles sont basées sur d'autres effets que la piézoélectricité.

- Méthodes directes :
  - Effet piézoélectrique direct :
    - Chargement vertical
    - Chargement vertical dynamique
    - Poutre encastrée libre
    - Chambre sous pression
  - Effet piézoélectrique inverse - Techniques d'interférométries :
    - Double interféromètre sur une capacité encastrée
    - Interférométrie sur une micropoutre
- Méthodes indirectes :
  - Résonateur à ondes de volume (BAW)
  - Résonateur à ondes de surface (SAW)

Dans cette étude, les méthodes indirectes ne sont pas approfondies.

1.4.3.1 Effet piézoélectrique direct

La première catégorie de méthodes directes regroupe les mesures utilisant l'effet piézoélectrique direct, cela signifie que ce sont les charges générées par le matériau piézoélectrique qui sont mesurées lorsqu'une déformation mécanique est appliquée. La seconde catégorie regroupe les méthodes de mesure utilisant l'effet piézoélectrique inverse, c'est-à-dire la mesure de la déflexion générée par le matériau piézoélectrique lorsque ce dernier est soumis à un champ électrique externe. Cette catégorie est détaillée dans le paragraphe 1.4.3.2.

La méthode de chargement vertical peut être quasi-statique ou dynamique. Le fait de réaliser la mesure en régime dynamique permet d'améliorer la précision et la reproductibilité de la mesure.

La méthode de la poutre encastrée libre est très utilisée car elle est simple à mettre en œuvre. Un composant bilame, tel que « substrat/PZT » présenté en Figure 1.3, est mis en oscillation de façon forcée ou libre. La mesure du signal électrique à ses bornes permet de déterminer le coefficient piézoélectrique.

Enfin, la dernière méthode de mesure utilisant l'effet piézoélectrique direct consiste à placer le substrat sur lequel a été déposée la couche mince dans une chambre sous pression. La pression de chaque côté de l'ensemble matériau-substrat est identique pour ne pas défléchir le substrat.

Les charges électriques sont issues de la déformation générée par la pression appliquée sur le matériau piézoélectrique [54].

Dans le cas des mesures utilisant l'effet piézoélectrique direct, l'une des conditions essentielles est la polarisation de l'échantillon avant la mesure. L'influence de la polarisation a notamment été étudiée par Ledermann [55]. Elle est un moyen d'augmenter le coefficient piézoélectrique mesuré.

1.4.3.2 Effet piézoélectrique inverse

Les méthodes de mesure utilisant l'effet piézoélectrique inverse s'appuient sur la mesure de la déflexion d'une structure piézoélectrique sous champ électrique. Le coefficient piézoélectrique peut être mesuré pour une couche mince déposée sur un substrat. La mesure de la déformation peut être réalisée par un simple interféromètre ou par un double interféromètre [56].

Le double interféromètre présente l'avantage de prendre en compte la contribution du substrat qui se déforme sous la contrainte piézoélectrique. La mesure du déplacement du matériau piézoélectrique est améliorée, ce qui permet de mesurer le coefficient piézoélectrique en appliquant des tensions plus faibles.

Le coefficient d_{31} doit être mesuré sur une structure libérée, sinon la déflexion est bloquée par le substrat. Le coefficient d_{31} peut être mesuré sur un composant bilame comme une membrane [57] ou une poutre silicium/PZT [58], [59]. Dans tous les cas, la géométrie du composant étudié est utilisée pour calculer le coefficient piézoélectrique du matériau.

La méthode d'interférométrie a été utilisée sur une poutre encastrée-libre (ou clampée-libre) afin de pouvoir déterminer le coefficient d_{31}. Elle est détaillée dans la suite de ce paragraphe.

Une photographie du dispositif de mesure est donnée en Figure 1.12. Un générateur de tension (GBF) est utilisé afin d'appliquer un champ électrique à la poutre et ainsi la faire osciller par effet piézoélectrique inverse. Le GBF est relié à un oscilloscope pour visualiser la tension appliquée, de la forme $V_0\cos(\omega t)$. Différentes amplitudes V_0 de la tension sont appliquées pour suivre l'évolution du déplacement. Pour chaque tension, la gamme de fréquence parcourue correspond à celle de la première résonance de la poutre, soit de 10 à 300-350 Hz. Afin de connaitre la fréquence propre théorique de la poutre, le formalisme de la dynamique et de la mécanique des structures (sans aucun effet piézoélectrique) est utilisé. La formule adaptée à un composant bilame s'écrit [60]:

$$f_0 = \frac{\beta_0^2}{2\pi L^2\sqrt{12}} \times t\sqrt{\frac{E_{Si}}{\rho_{Si}}} \times \sqrt{\frac{E_{Si}t_{Si} + E_{PZT}t_{PZT}}{\rho_{Si}t_{Si} + \rho_{PZT}t_{PZT}}} \qquad 1.22$$

avec β_0 = 1,875, racine du premier mode propre ; L la longueur de la poutre ; t, E et ρ sont l'épaisseur, le module d'Young et la masse volumique. Les paramètres utiles pour ce calcul sont donnés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Paramètres des matériaux étudiés.

Paramètre \ Matériau	PZT	Al
Module d'Young *E* (GPa)	92,5	69
Masse volumique ρ (kg/m^3)	7650	2700
Epaisseur *t* (µm)	3	16

Le terme prépondérant de cette équation est la longueur de la poutre. Lors des mesures du déplacement, la longueur de poutre est proche de 9 mm. Pour une poutre de cette longueur, la fréquence propre théorique est 173 Hz. Dans cette étude sur les propriétés piézoélectriques, la longueur de poutre varie de 8,5 mm à 1 cm, suivant les conditions d'encastrement. Théoriquement, les résonances devraient se trouver entre 140 Hz et 194 Hz. Les valeurs obtenues pour les différentes poutres étudiées ne correspondent pas tout à fait à la théorie et sont comprises entre 150 Hz et 225 Hz. La variation observée implique une erreur possible de 0,25 mm lors de la mesure de la longueur de la poutre. Cela correspond à un écart en fréquence de résonance théorique de 20 Hz environ pour une poutre de 9 mm. Une explication de la différence observée peut donc venir de l'incertitude sur la mesure de la longueur de la poutre.

Un vibromètre laser OFV-2200 (Polytec®) est utilisé pour mesurer soit la vitesse des oscillations soit le déplacement réel de la poutre. Il est relié à l'oscilloscope et permet la mesure précise de la vitesse ou du déplacement. Dans tous les cas, c'est la valeur du déplacement (mesurée directement ou calculée) qui est utilisée. Lors de la mesure de la vitesse *v*, la formule $v = \omega d = 2\pi fd$ permet de déterminer l'amplitude du déplacement *d*. Le déplacement est tracé en fonction de la fréquence *f* puis il est modélisé à l'aide du modèle théorique de l'oscillateur linéaire, défini pour cette étude par l'équation suivante [61]:

$$\delta = \frac{\delta_0}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)^2 + \frac{1}{Q^2}\left(\frac{f}{f_0}\right)^2}} \quad . \qquad 1.23$$

Dans l'équation 1.23, d_0 est le déplacement quasi-statique, f_0 la fréquence propre théorique du mode libre et *Q*, le facteur de qualité.

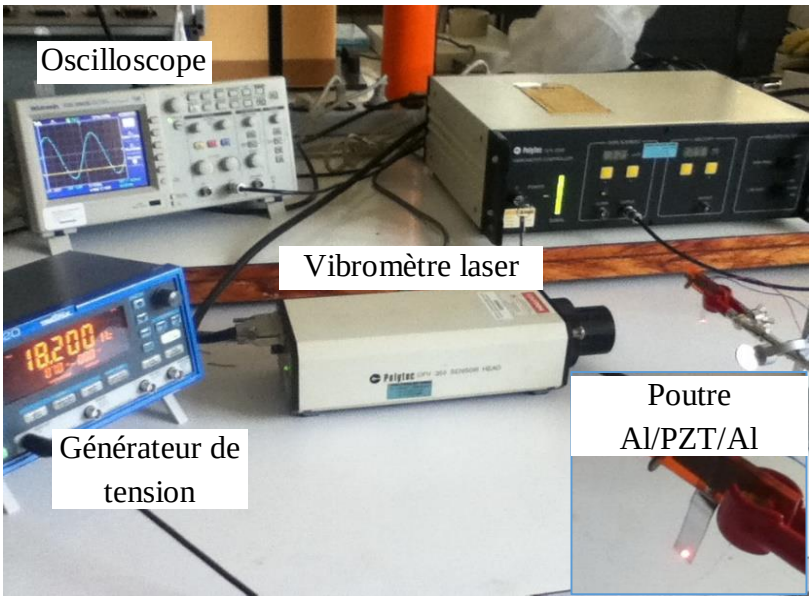


Figure 1.12 - Photographie du dispositif de mesure du coefficient d_{31}.

La comparaison entre les courbes du déplacement mesuré directement ou calculé à partir des mesures de vitesse est présentée en Figure 1.13 pour une poutre de composition Zr/Ti = 50/50. Les différentes tensions V_0 appliquées à l'échantillon vont de 0,7 V à 8,4 V par pas de 0,7 V, mais seules les tensions de 1,4 V, 4,2 V et 8,4 V sont présentées pour faciliter la lecture des données. Pour chaque tension, la fréquence varie de 10 Hz à 300 Hz et il est très difficile de voir une différence entre les courbes du déplacement mesuré et calculé (vitesse). Pour les tensions les plus élevées, une très petite différence apparaît entre les deux courbes au niveau de la résonance, comme cela est visible pour les courbes correspondant à une tension appliquée de 8,4 V. Cette tension étant la plus forte appliquée et l'écart maximum observé restant faible, par la suite les mesures obtenues ne sont données que pour une seule mesure, celle de la vitesse. En effet, la mesure de la vitesse de déplacement est plus précise et facile à effectuer car le signal de la mesure en déplacement est moins stable. A partir des courbes du déplacement en fonction de la fréquence, les valeurs de d_0, f_0 et Q sont obtenues pour chaque tension appliquée à l'échantillon. Le déplacement quasi-statique est l'ordonnée à l'origine de la courbe et correspond au déplacement à fréquence quasi-nulle. La fréquence de résonance de la poutre étudiée est celle correspondant au maximum de déplacement, elle est quasiment-égale à f_0. L'équation 1.24 permet de relier f_r à f_0 [61]:

$$f_r = f_0 \times \sqrt{1 - 1/2Q^2} \approx f_0 \quad . \qquad 1.24$$

Le facteur de qualité est relié à la largeur du pic à mi-hauteur et peut s'approximer en divisant la valeur maximale du déplacement par le déplacement quasi-statique. L'obtention de ces trois données est facilitée par l'utilisation de la modélisation théorique présentée en amont.

Les valeurs de la fréquence propre et du facteur de qualité pour la poutre de composition Zr/Ti = 50/50 sont comparées en Figure 1.14. Les valeurs de fréquences de résonance et du facteur de qualité issues de la mesure directe du déplacement sont très proches de celles issues de la mesure de la vitesse. Ceci confirme la décision prise de n'utiliser par la suite que la mesure en vitesse, celle-ci étant plus stable que la mesure directe du déplacement.

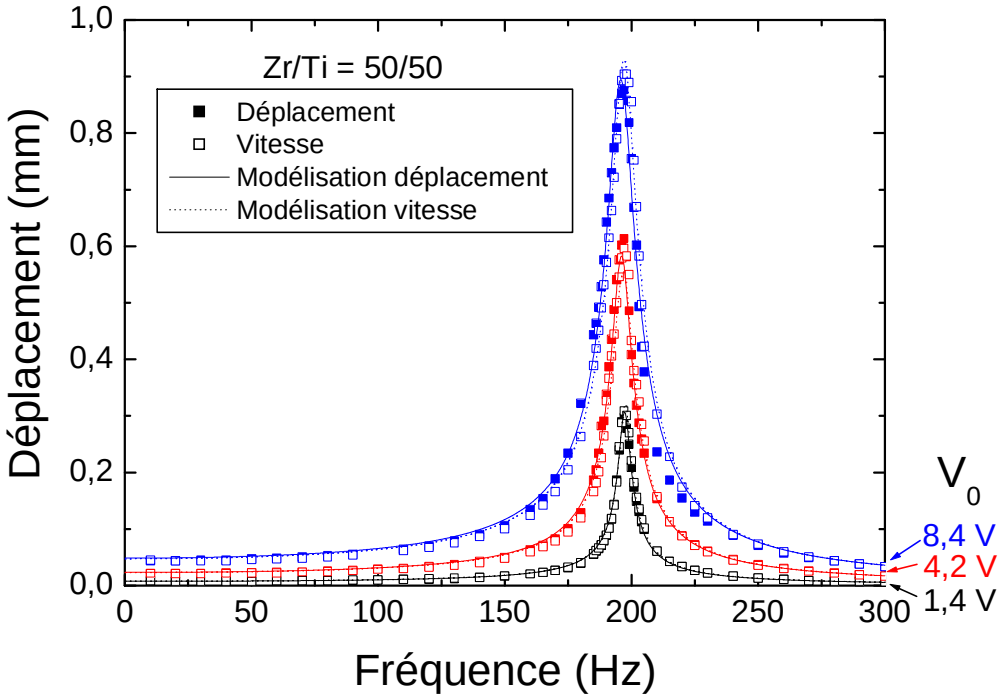


Figure 1.13 - Comparaison des courbes du déplacement mesuré directement et calculé à partir de la vitesse d'une poutre de composition Zr/Ti = 50/50 et d'épaisseur 3 µm, pour des tensions V_0 de 1,4 V, 4,2 V et 8,4 V.

La mesure du déplacement donne aussi accès au facteur de qualité. Dans le cas du modèle à 1 degré de liberté (DDL) utilisé, cette propriété est intrinsèque au matériau et ne doit pas varier en fonction de la tension appliquée à l'échantillon. Or, sur la Figure 1.14, Q diminue lorsque la tension d'entrée augmente. Une explication à ce phénomène peut venir de la légèreté et de la grande surface de la poutre. En effet, cette dernière vibre dans l'air avec une amplitude importante, impliquant des frottements fluides importants. Or, le formalisme utilisé ne tient pas compte des frottements dus à l'air. Ceux-ci pourraient être à l'origine de la diminution du facteur de qualité car quand la tension augmente, la vitesse de la poutre augmente également et les frottements sont donc plus importants.

Il est aussi possible de mesurer le déphasage entre le signal appliqué à l'échantillon et celui donné en sortie par le vibromètre laser. Cette mesure donne accès à la fréquence f_0 et au facteur Q par le formalisme de l'oscillateur mécanique à un degré de liberté.

Les équations qui définissent le modèle théorique associé sont les suivantes [61] :

si $\frac{f}{f_0} < 1$, alors $\varphi = -\tan^{-1}\left(\frac{\frac{f}{f_0}}{Q\left(1-\left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)}\right)$, 1.25

et si $\frac{f}{f_0} > 1$, alors $\varphi = -\pi - \tan^{-1}\left(\frac{\frac{f}{f_0}}{Q\left(1-\left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)}\right)$. 1.26

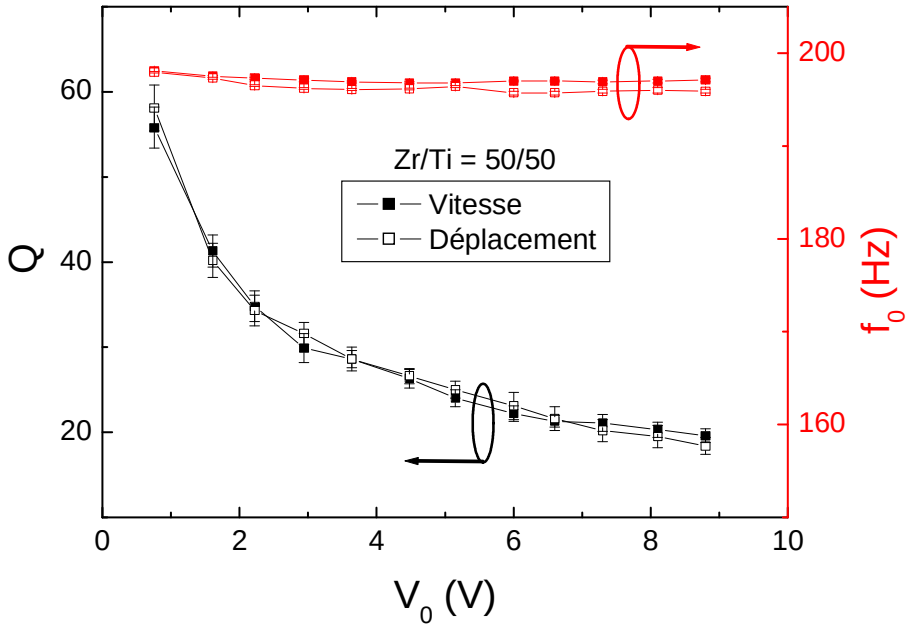


Figure 1.14 - Évolution du facteur de qualité *Q* et de la fréquence propre f_0 en fonction de la tension appliquée pour des mesures en déplacement et en vitesse.

Ces équations sont valables pour les mesures directes du déplacement. Dans le cas des mesures en vitesse, il faut ajouter π/2 à chacune des équations. Le déphasage permet de confirmer les valeurs de f_0 et *Q* trouvées par la mesure du déplacement mais il ne donne pas accès au d_0. Cette mesure est donc secondaire et est effectuée uniquement pour quelques échantillons afin de s'assurer de la cohérence des résultats obtenus en comparant les mesures du déphasage avec celles du déplacement (mesuré ou calculé à partir de la vitesse). La Figure 1.15 montre le déphasage et le déplacement expérimentaux ainsi que les modélisations respectives pour une poutre de composition 44/56, à une tension de 2,1 V. La modélisation des points expérimentaux est effectuée à partir des équations 1.25 et 1.26 pour le déphasage et de l'équation 1.23 pour le déplacement.

Les courbes concordent expérimentalement puisque la fréquence de résonance f_r est similaire pour la courbe en déphasage, 222,2 Hz, et celle issue de la mesure de la vitesse de déplacement, 222,5 Hz.

La détermination du facteur de qualité *Q* à partir de la mesure du déphasage est délicate. Il dépend de la pente du déphasage lorsqu'il chute de 0 à -π et celle-ci varie très peu lors des mesures. Ainsi, il est difficile d'estimer une valeur correcte du facteur de qualité. Cette mesure est moins précise, notamment à haut niveau de tension appliquée car la pente est de plus en plus importante, et les points expérimentaux qui composent cette partie de la courbe sont de moins en moins nombreux. Finalement, la correspondance entre expérience et théorie est forte pour les deux mesures effectuées ce qui valide les modèles théoriques utilisés. Il est donc possible d'utiliser la mesure du déplacement pour remonter au coefficient piézoélectrique à partir du déplacement quasi-statique d_0.

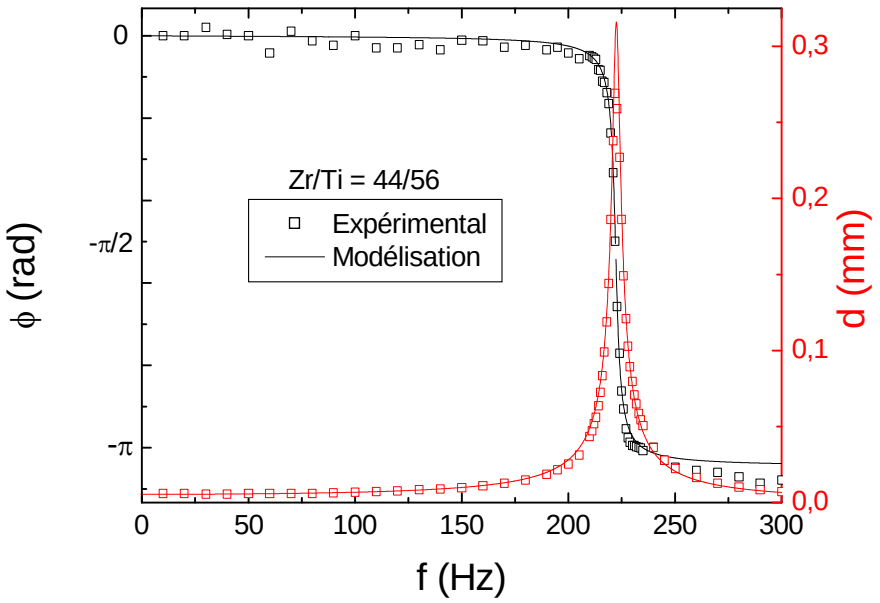


Figure 1.15 - Comparaison des courbes expérimentales et théoriques du déphasage et du déplacement pour une tension appliquée de 2,1 V sur une poutre de PZT 44/56 de 3 µm d'épaisseur.

Les courbes présentées Figure 1.13 montrent que, pour une fréquence donnée quelconque, l'amplitude augmente avec la tension appliquée et ce, pour toute la gamme de fréquence étudiée. Cela signifie que le déplacement quasi-statique d_0 modélisé évolue en fonction de l'amplitude de la tension appliquée, ce qui suit la logique développée ci-dessous.

Les déplacements quasi-statiques obtenus permettent de remonter à la valeur du coefficient d_{31} à l'aide de la formule suivante [62], [63] :

$$\begin{aligned} d_{31} &= \frac{\square_{\square} \times \square\square\square\square + 4\square\square\square\square\square + 6\square\square\square\square\square + 4\square\square\square\square\square + \square\square\square\square}{6\square\square\square\square\square + \square\square \times \square\square\square - \frac{\square}{2}\square \times \square} \times \frac{\square_{\square}}{\square_{\square}} \\ &= \square_{\square} \times \frac{1}{\square \times \square_{\square}} \end{aligned} \qquad 1.27$$

où s est l'inverse du module d'Young, t est l'épaisseur, l_p, w_p et l_e, w_e sont respectivement, les longueurs et largeurs de la poutre et de l'électrode et V_0, l'amplitude de la tension appliquée. Les indices a et p correspondent au substrat d'aluminium et au PZT.

Le tracé de d_0 en fonction de l'amplitude de la tension appliquée (cf. Figure 1.16) permet d'obtenir une valeur plus précise du coefficient d_{31}. Le déplacement quasi-statique étant proportionnel à la tension appliquée, une régression linéaire permet de trouver le coefficient de proportionnalité. La formule 1.28 ci-dessous montre la proportionnalité entre d_0 et la tension appliquée.

$$\begin{aligned} \square_{\square} &= \frac{\square_{\square\square} \times 6\square\square\square\square\square + \square\square \times \square\square\square - \frac{\square}{2}\square \times \square}{\square\square\square\square + 4\square\square\square\square\square + 6\square\square\square\square\square + 4\square\square\square\square\square + \square\square\square\square} \times \frac{\square_{\square}}{\square_{\square}} \\ &= \square_{\square\square} \times \square \times \square_{\square} \end{aligned} \qquad 1.28$$

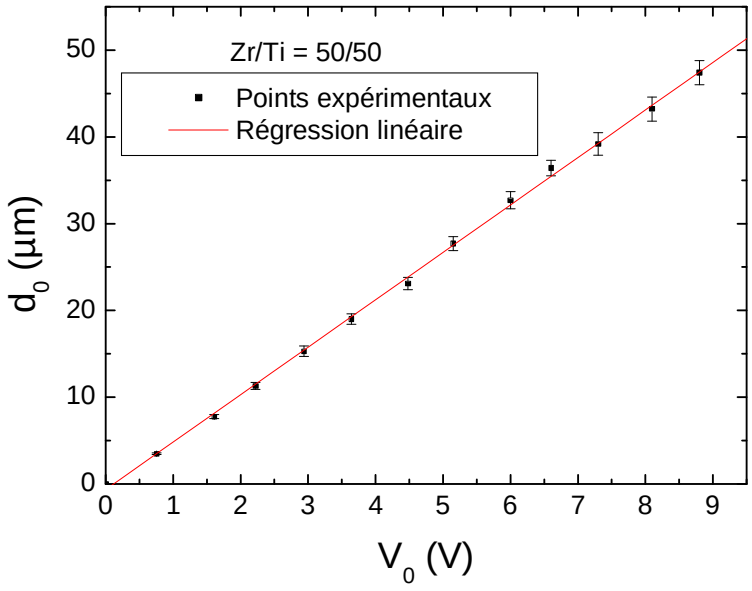


Figure 1.16 - Évolution du déplacement quasi-statique d_0 en fonction de l'amplitude de la tension appliquée.

Le coefficient d_{31} est alors égal au coefficient directeur de la droite $d_0 = f(V_0)$ divisé par le coefficient β qui dépend des paramètres géométriques et matériaux de la poutre Al/PZT/Al.

1.4.4 Caractérisations mécaniques

Un modèle mécanique est un outil mathématique qui permet, par la définition des caractéristiques d'un matériau qui le constitue, et de la géométrie, de prévoir son comportement. A partir de la mesure du comportement observé, il permet d'identifier tout ou certaines des variables du modèle : coefficients matériaux et/ou grandeurs géométriques.

Si les modèles sont conçus pour être valables en analyse directe, il n'est pas toujours évident de faire le chemin inverse. En effet, suivant les caractéristiques recherchées, le nombre de variables ou encore la configuration expérimentale, l'analyse inverse est souvent un problème non-linéaire et peut présenter des soucis d'unicité de la solution cherchée.

Pour réaliser l'analyse inverse, il a été choisi de minimiser l'écart entre le modèle et les données expérimentales.

La détermination du module d'Young effectif du film est importante dans notre étude. En effet, le module d'Young, E, est relié à de nombreuses propriétés et il est notamment nécessaire pour un calcul précis des coefficients piézoélectriques.

Cependant, si la mesure de ce module est aisée et bien connue pour des matériaux massifs (essais de traction, mesure du déplacement en fonction de la force appliquéeé), la mise en place d'essais expérimentaux et la théorie correspondante demande des adaptations pour un matériau fin et souple comme celui utilisé dans ce travail. Celles-ci doivent prendre en compte les spécificités du système étudié et notamment sa fragilité.

Après réflexion, trois approches principales ont été mises en avant. Pour chacune, la théorie mécanique est définie puis des mesures expérimentales des déplacements sont réalisées. Le module d'Young est identifié à partir des courbes expérimentales.

1.4.4.1 Oscillations forcées

La première approche consiste à modéliser les oscillations forcées d'une poutre PZT/Al autour de sa résonance. La vibration est induite par l'effet piézoélectrique inverse. Le montage expérimental est présenté en Figure 1.17. Les modèles analytiques utilisés dans ce cas sont la poutre continue possédant une infinité de mode propre et l'oscillateur harmonique à un degré de liberté.

Le modèle analytique de la poutre continue en flexion statique a été développé au cours de cette thèse et sera présenté dans le Chapitre 4. Il donne accès à une expression de la flèche [illegible] (déplacement en bout de poutre) :

$$[illegible] = \frac{6[illegible] + [illegible]2[illegible] - [illegible]}{2[illegible] + [illegible] + [illegible]4[illegible] + 6[illegible] + 4[illegible]}\frac{[illegible]}{[illegible]}[illegible] \quad . \qquad 1.29$$

Dans la formule 1.29, E est le module d'Young, h l'épaisseur du matériau, e le coefficient piézoélectrique, V_0 la tension appliquée, L la longueur et b la largeur. Les indices a, e et p correspondent à l'aluminium, à l'électrode et au PZT.

La mise en équation de dynamique est effectuée en exprimant l'opérateur Lagrangien, en intégrant l'énergie cinétique de la poutre, l'énergie de déformation de flexion et l'énergie potentielle électrique.

Une force de frottement visqueuse est introduite pour modéliser l'amortissement, et la mise en équation de la poutre continue mène à :

$$\langle [illegible] \rangle \frac{[illegible]}{[illegible]} + [illegible]\frac{[illegible]}{[illegible]} + \langle [illegible] \rangle \frac{[illegible]}{[illegible]} = 0 \quad . \qquad 1.30$$

Dans la formule 1.30, $\boldsymbol{J}$ est la masse volumique, S la section de la poutre et $\langle EI \rangle$ la rigidité mécanique équivalente de flexion.

La résolution s'effectue de façon classique en utilisant la méthode de séparation des variables :

$$[illegible] = [illegible] = [illegible] \quad ,$$

$$\frac{[illegible]}{[illegible]} - [illegible] = 0 \qquad \text{avec} \qquad [illegible] = [illegible]\frac{\langle [illegible] \rangle [illegible] + [illegible]}{\langle [illegible] \rangle}[illegible] \quad . \qquad 1.31$$

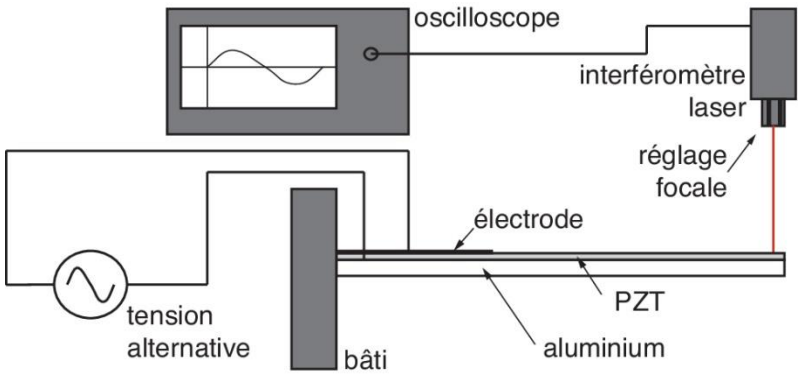


Figure 1.17 - Schéma du montage expérimental en oscillations forcées.

Les solutions de cette équation sont recherchées sous la forme de combinaisons d'exponentielles réelles et complexes, exprimées en fonction de 4 constantes sur chaque tronçon de la poutre. Il y a donc en tout 8 constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites.

Pour la poutre encastrée libre, les conditions aux limites sont classiques :

- rotation de section et flèche nuls à l'encastrement
- effort tranchant et moment de flexion nuls à l'extrémité libre.

La condition aux limites sur le moment de flexion introduit dans les équations l'effet piézoélectrique. Les quatre conditions de raccord entre les zones avec et sans électrode mènent finalement à un système de huit équations à huit inconnues, qui se résout numériquement. Les coefficients déterminés par ce modèle sont le module d'Young *E*, le coefficient piézoélectrique *e* du PZT et le coefficient d'amortissement *c* du système.

Le modèle analytique de l'oscillateur harmonique à un degré de liberté a été présenté précédemment pour la caractérisation piézoélectrique du PZT (cf. § 1.4.3.2). Pour identifier le module d'Young de la poutre, elle est modélisée par l'équation 1.23 permettant d'obtenir la flèche correspondante. L'observation des vibrations entretenues donne accès à la fréquence propre f_0 et donc à la pulsation propre ω_0. Lorsque la poutre est soumise à une force répartie, celle-ci est caractérisée par sa masse équivalente et sa constante de raideur k_{eq}, qui dépend du module d'Young. Elles sont définies par le calcul telles que :

$$m_{eq} = \frac{104}{405} m_{tot} \quad , \qquad k_{eq} = \omega_0^2 \frac{8 m_{eq}}{L^3} \quad . \qquad 1.32 \text{ , } 1.33$$

Puis, grâce à la formule suivante, il est possible de retrouver le module d'Young :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_{eq}}{m_{eq}}} = \sqrt{\frac{405}{13} \frac{EI}{\rho S L^4}} \qquad 1.34$$

avec ρ la masse volumique, *S* la section, *L* la longueur, *E* le module d'Young et *I* le moment quadratique.

Cette expérience a aussi été reproduite sous une cloche à vide afin d'étudier l'impact des frottements de l'air. La Figure 1.18 illustre l'installation mise en place pour cette étude. La mise en oscillation forcée d'une poutre sous différentes pressions était un moyen d'obtenir de nouvelles informations sur le coefficient d'amortissement *c* et le facteur de qualité *Q*. L'objectif est d'ajuster le modèle analytique en essayant de définir de nouvelles conditions telles que la valeur du coefficient d'amortissement soit fixée ou réécrite.

Les deux autres études menées pour identifier le module d'Young du PZT ont été réalisées sur des poutres non polarisées afin de réduire le nombre de variables à prendre en compte. Ainsi, le PZT ne présente pas, au niveau macroscopique, de propriété piézoélectrique.

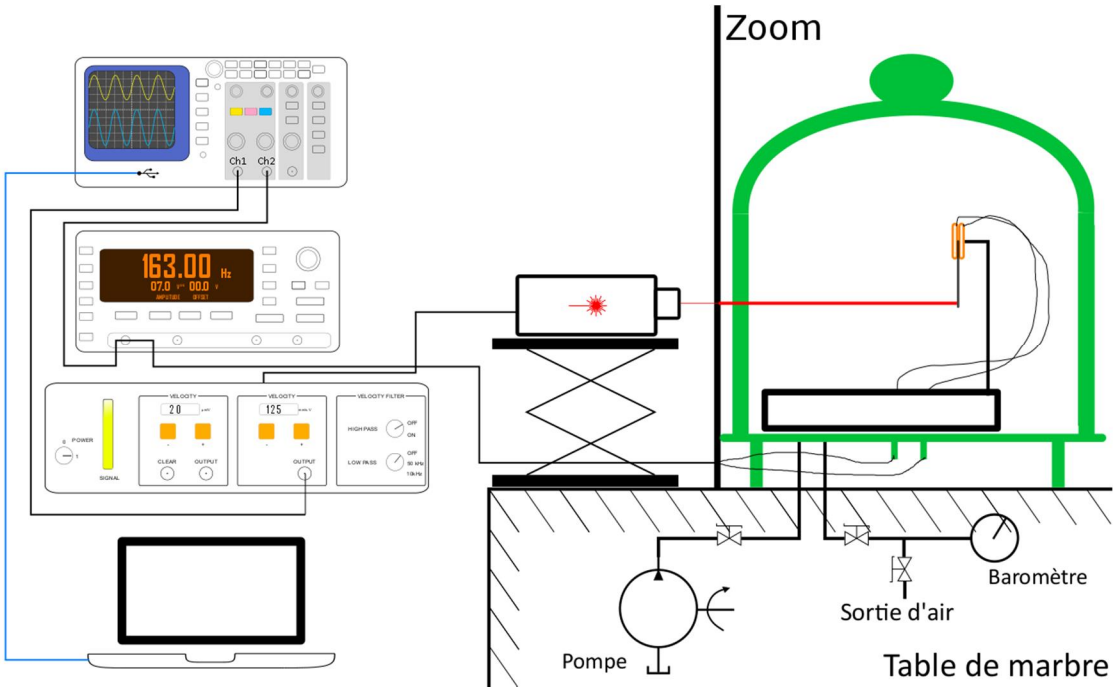


Figure 1.18 - Schéma du montage expérimental pour la mesure de la flèche à différentes pressions.

1.4.4.2 Flexion statique

La flexion statique a été exécutée sur des poutres bi-appuyées. Le schéma du montage expérimental est donné en Figure 1.19. La poutre de PZT/Al est placée sur deux appuis glissants qui permettent un libre mouvement de rotation. Une masselotte est déposée au milieu de la poutre et l'écart entre les positions initiale et finale est mesuré à l'aide d'un interféromètre laser. Théoriquement, la flèche au centre d'une telle poutre dont les appuis sont séparés de *L* s'exprime par :

$$\delta = \frac{FL^3}{48EI} \qquad 1.35$$

avec F la force imposée à la poutre par la masselotte. Cette équation permet de retrouver le module d'Young du matériau connaissant les dimensions géométriques de la poutre.

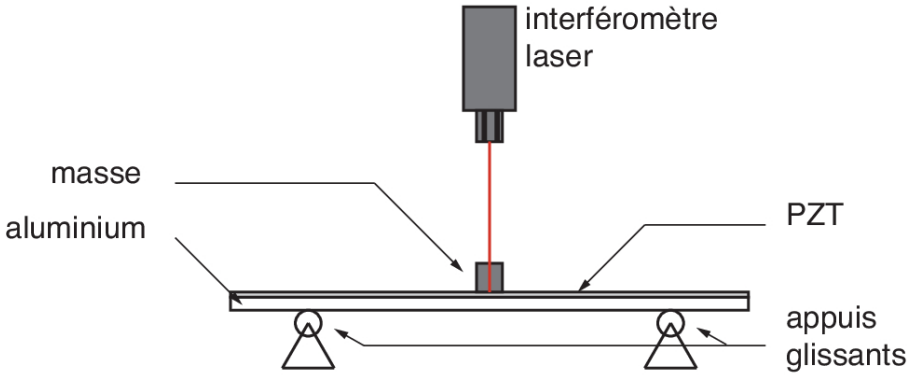


Figure 1.19 - Schéma du montage expérimental en flexion statique.

1.4.4.3 Oscillations libres

Les oscillations libres d'une poutre piézoélectrique encastrée de longueur *L* ont été étudiées. Le schéma du montage est présenté en Figure 1.20. Un déplacement est imposé à la poutre avant de la libérer brusquement à l'instant t = 0. L'oscilloscope permet alors l'enregistrement des oscillations de la poutre. Une fois l'acquisition effectuée, il faut adapter un modèle de vibration à un degré de liberté de la forme :

$$\square\square\square = \square\square^{\square\square\square}\cos\square\square\square + \square\square \qquad 1.36$$

où les paramètres à identifier sont *A*, l'amplitude en m, $\boldsymbol{\partial}$, le paramètre d'amortissement en s^{-1}, $\boldsymbol{\gamma}$ la pulsation en $rad.s^{-1}$, et $\bar{\boldsymbol{u}}$ la phase à l'origine en rad. En considérant le décrément logarithmique ŭ, égal au rapport de l'amplitude de deux crêtes successives et grâce au modèle équivalent poutre encastrée-libre qui a déjà été évoqué, il est possible d'écrire le module de rigidité à la flexion comme :

$$\langle\square\square\rangle = \frac{1}{3}\square 4\square^{\square} + \square^{\square}\square\square^{\square}\square\square + \frac{33}{140}\square\square\square^{\square} \qquad 1.37$$

où *f* est la fréquence d'oscillation, *M* une éventuelle masse ponctuelle à l'extrémité libre de la poutre et *m* la masse de la poutre.

Finalement, le calcul du module du PZT est réalisé en connaissant l'expression de <*EI*> et en postulant sur la valeur du module de l'aluminium.

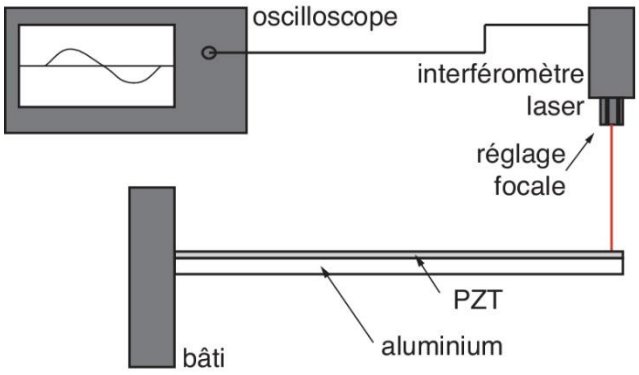


Figure 1.20 - Schéma du montage expérimental en oscillations libres.

1.4.5 Tests de récupération d'énergie

L'application visée pour ce matériau est la récupération d'énergie propre et renouvelable. Dans l'optique de caractériser la réponse du matériau à des contraintes extérieures, différents mécanismes d'excitations ont été étudiés. Pour chaque expérience, le matériau est déformé pour créer des charges grâce à l'effet piézoélectrique direct. Celles-ci sont récupérées en branchant le générateur piézoélectrique aux bornes d'une résistance.

Le circuit équivalent de ces systèmes est un circuit RC composé d'une résistance, d'un condensateur et d'un générateur de courant (voir Figure 1.21 - (a)). L'allure des courbes théoriques du courant, de la tension et de la puissance obtenues à partir de ce circuit est montrée en Figure 1.21 - (b).

Ces deux derniers composants correspondent au film piézoélectrique. Pour ce circuit, l'évolution de la tension, du courant et de la puissance dissipée par la résistance peut être calculée théoriquement.

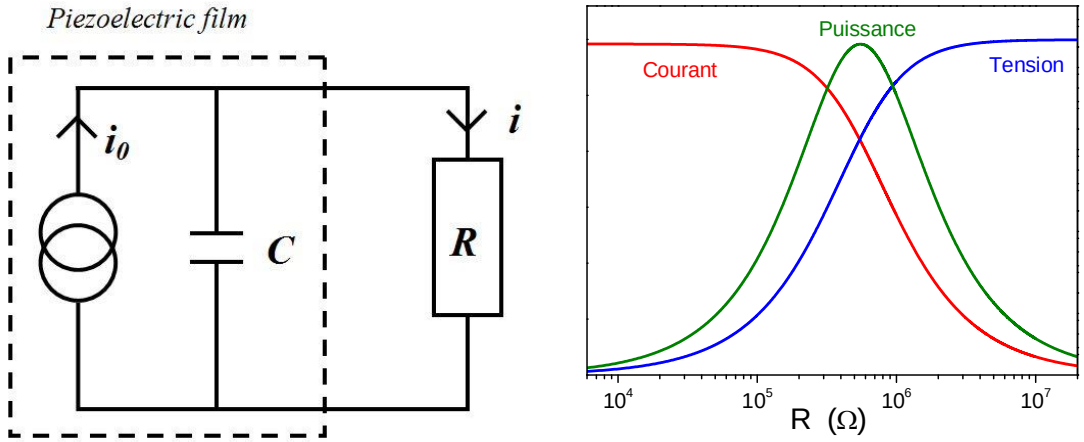
Pour une résistance R, une fréquence f, un courant I_0 et une capacité C donnés, il est possible de calculer le courant I_R, la tension U et la puissance P aux bornes de R :

$$I_R = \frac{I_0}{\sqrt{1 + (2\pi f R C)^2}} \quad 1.38$$

$$U = \frac{I_0 R}{\sqrt{1 + (2\pi f R C)^2}} \quad 1.39$$

$$P = \frac{U \times I_R}{2} = \frac{R I_0^2}{2(1 + (2\pi f R C)^2)} \quad 1.40$$

Les prochains paragraphes présentent les différentes sources d'excitations mécaniques utilisés au cours de cette thèse.



(a) (b)

Figure 1.21 - (a) Schéma du circuit électrique équivalent au montage expérimental. (b) Évolution théorique de la tension *U*, du courant I_R et de la puissance *P* en fonction de la résistance.

1.4.5.1 Système Lego ®

Ce système permet d'imposer une variation de déformation quasi-sinusoïdale au matériau à une fréquence choisie. Pour cette manipulation, une poutre de PZT est bi-encastrée dont une de ses liaisons est fixe. Un moteur actionne un bras pour faire avancer et reculer la seconde extrémité. La poutre est déformée par le mouvement du bras. Les déformations minimales et maximales obtenues avec ce système d'actionnement sont montrées en Figure 1.22 - (a) et (b). Le rayon de courbure minimal utilisé dans ces travaux est de 0,7 cm. Cette faible valeur de rayon de courbure est atteignable grâce à la grande flexibilité des générateurs développés. Grâce aux électrodes en aluminium sur le PZT et à une résistance placée en parallèle, il est possible de récupérer la tension générée aux bornes de la résistance par le matériau. Un exemple de signal

mesuré à l'oscilloscope est donné en Figure 1.22 - (c). Le signal récupéré est quasi-sinusoïdal, il croît lorsque la poutre est déformée puis décroît lors du retour à la position d'origine.

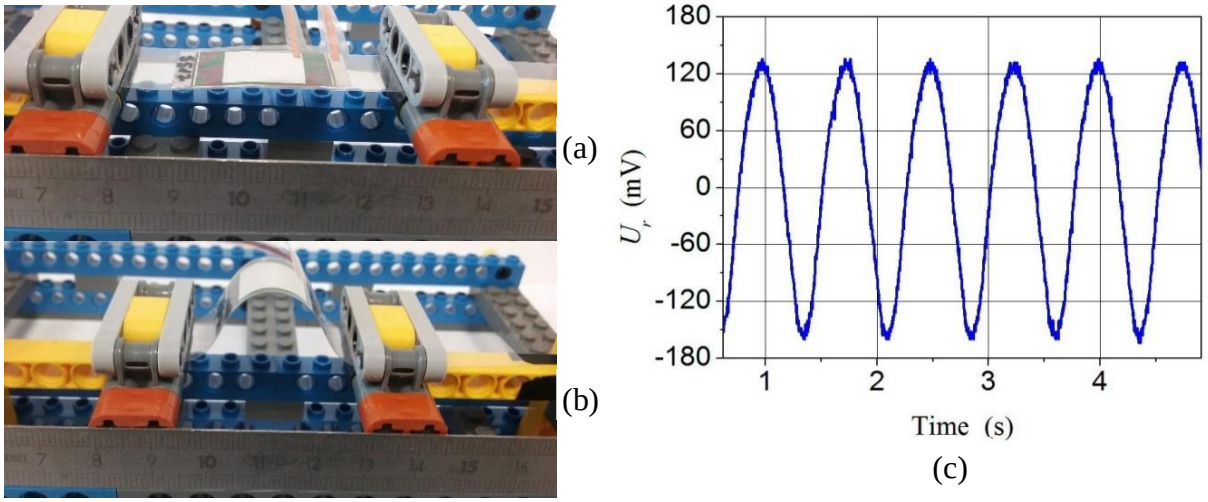


Figure 1.22 - Photographies du générateur piézoélectrique lié au dispositif d'actionnement avec (a) une déformation minimale et (b) une déformation maximale. (b) Exemple de tension recueillie aux bornes du générateur piézoélectrique par un oscilloscope.

1.4.5.2 Pot vibrant

Dans la littérature, beaucoup d'études de récupération d'énergie sont réalisées à la fréquence de résonance du micro-générateur. Le système d'excitation mécanique utilisé est un pot vibrant. Le générateur piézoélectrique est fixé sur le pot vibrant qui va lui imposer la fréquence de vibration. Il suffit alors de brancher le film piézoélectrique sur une résistance de charge et il devient possible de mesurer l'énergie produite par le générateur. Un accéléromètre a été placé sur le socle d'encastrement des poutres afin de mesurer l'accélération et la fréquence d'excitation réellement appliquées.

Ce système offre la possibilité de comparer les générateurs de PZT encapsulés ou accolés sur des poutres de différents matériaux. La fréquence de résonance variant, cela permet de vérifier l'impact de ce paramètre. Les vibrations imposées sont contrôlées par un générateur de tension.

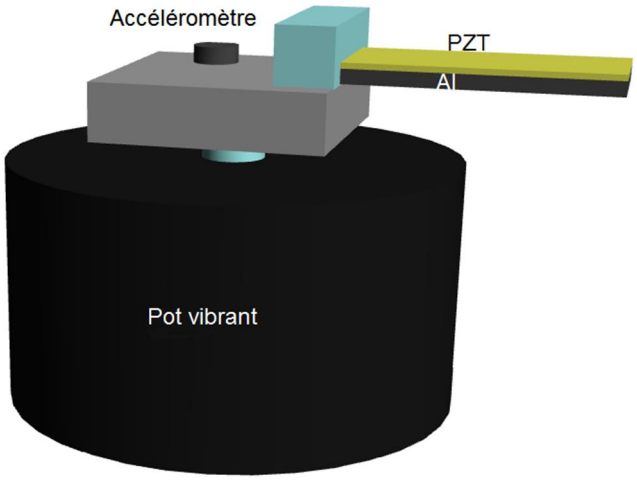


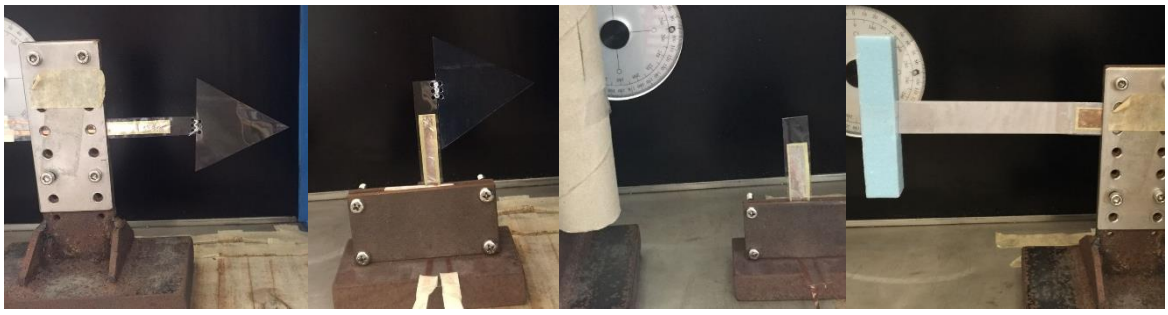
Figure 1.23 - Schéma du pot vibrant.

La fréquence des vibrations, l'amplitude de déplacement du pot-vibrant pour une fréquence donnée, soit son accélération, sont ajustables.

La détermination de la fréquence de résonance du système est effectuée pour une accélération et une résistance de charge données. La fréquence est fixée à la résonance, l'influence de l'accélération est étudiée avant de mesurer la tension délivrée en fonction de la résistance de charge.

1.4.5.3 Soufflerie

L'objectif final du projet est de récupérer l'énergie des courants d'air. Des échantillons ont été placés en soufflerie dans le cadre d'une collaboration avec le Smart Structures Laboratory de l'Université de Nanyang de Singapour. Les générateurs piézoélectriques étaient encapsulés dans des feuilles de polymères. Celles-ci ont pu être découpées selon plusieurs géométries couramment utilisées dans les études de récupération d'énergie aéroélastique. Ces géométries sont présentées dans la Figure 1.24. Le générateur a été placé en positions horizontale et verticale avec une feuille triangulaire pour augmenter les déplacements de l'ensemble. Il a aussi été positionné verticalement à la suite d'un rouleau provoquant des turbulences dans le flux d'air. Une dernière configuration est appelée « galloping » : un film de PZT sur feuille d'aluminium souple a été collé à l'encastrement d'une poutre en aluminium de longueur élevée. Un morceau de polystyrène est ajouté au bout de la poutre en aluminium pour augmenter ses déformations. Pour chaque configuration, différentes vitesses de vent laminaire ont été appliquées. La tension générée par le piézoélectrique a été enregistrée par un oscilloscope aux bornes d'une résistance de charge.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Figure 1.24 - Configurations étudiées en soufflerie : (a) horizontale et (b) verticale avec feuille triangulaire, (c) horizontale avec tube créateur de turbulences et (d) « galloping ».

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été montré dans une première partie l'intérêt des générateurs piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie à basse fréquence. Les matériaux piézoélectriques sont très répandus sous forme massive, mais ne possèdent pas une flexibilité suffisamment importante pour les applications visées. Seuls les polymères piézoélectriques présentent une flexibilité naturelle mais leur propriété de conversion mécano-électrique est plus faible. C'est pourquoi il faut travailler avec des couches minces piézoélectriques de la famille

des céramiques, déposées sur des substrats flexibles. Les propriétés de conversion d'énergie sont moins élevées que pour les céramiques massives, mais la mise en forme des couches minces pour un fonctionnement à basse fréquence est plus simple. Il a été choisi de travailler avec le zircono-titanate de plomb (PZT), dont les propriétés piézoélectriques sont parmi les plus élevées dans la littérature. Ce matériau, sous forme massive et en couche mince, est l'un des plus étudiés pour la récupération d'énergie. La réalisation de couches minces de PZT sur substrat souple est un des axes de recherches les plus étudiés aujourd'hui. La flexibilité de ces dispositifs permet une efficacité de conversion hors résonance de la structure piézoélectrique, présentant ainsi une gamme de fonctionnement plus large. La puissance générée par les couches minces piézoélectriques de PZT est à déterminer.

De plus, l'obtention du PZT sur substrat souple ne suit pas forcément un procédé simple et peu coûteux comme cela est souhaité dans le projet N-air-J dans lequel s'inscrit la thèse. L'utilisation d'une méthode de dépôt par voie chimique pour réaliser les couches minces de PZT sur une feuille d'aluminium commercial est un procédé simple et respectant le cahier des charges du projet. L'originalité du substrat et la réussite du dépôt sur celui-ci sont des paramètres innovants permettant de positionner ces travaux dans la recherche internationale actuelle sur la récupération d'énergie à l'aide de micro-générateurs piézoélectriques flexibles.

Le but de ce travail de recherche est de démontrer la fonctionnalité d'un générateur flexible PZT/aluminium pour la récupération d'énergie à basse fréquence (<100 Hz). Cette thématique est nouvelle pour l'équipe Matériaux Fonctionnels (FunMAT), les objectifs principaux sont donc :

- la réalisation et l'optimisation des micro-générateurs : dépôt du PZT sur aluminium, encapsulation dans des polymères, transfert du PZT sur un substrat polymère ;
- la caractérisation des propriétés du PZT : recherche des coefficients matériaux, études ferroélectriques et diélectriques, mesures piézoélectriques et tests de récupération d'énergie.

La deuxième partie de ce chapitre introduisait les méthodes utilisées pour la réalisation et la caractérisation du PZT. Les électrodes ont été réalisées par évaporation Joule pour l'aluminium et l'or ainsi que par pulvérisation RF pour le platine. Les films piézoélectriques sont polarisés afin de leur conférer un effet piézoélectrique macroscopique. Les caractérisations des différentes propriétés (électriques, mécaniques et mécano-électriques) sont effectuées à l'aide de techniques éprouvées ou mises au point au cours de la thèse. Les données récupérées permettront de dimensionner au mieux les générateurs piézoélectriques flexibles à base de PZT.

Chapitre 2

2 Couches minces piézoélectriques de PZT sur substrat métallique

Sommaire

2.1 Introduction 50

2.2 Fabrication du matériau 50

2.2.1 Réalisation des échantillons 50
2.2.2 Caractérisations structurales 52
2.2.3 Dépôt de l'électrode supérieure 55
2.2.4 Claquages électriques et self-healing 56

2.3 Étude des propriétés diélectriques et ferroélectriques 59

2.3.1 Influence d'une interface de RuO_2 59
2.3.2 Influence de l'épaisseur de PZT 62
2.3.3 Influence du rapport Zr/Ti 64

2.4 Étude des propriétés piézoélectriques 65

2.4.1 Influence de l'épaisseur de PZT 66
2.4.2 Influence du rapport Zr/Ti 68

2.5 Conclusion 70

2.1 Introduction

Actuellement, les dispositifs de récupération d'énergie vibratoire utilisent les matériaux piézoélectriques afin d'assurer la conversion mécano-électrique de l'énergie. Pour les applications visant les vibrations basses fréquences (< 100 Hz), le matériau doit avoir un coefficient piézoélectrique le plus élevé possible tout en présentant une flexibilité importante. Les couches minces de céramiques piézoélectriques telles que le zircono-titanate de plomb (PZT) sont intéressantes en raison de leur coefficient piézoélectrique relativement élevé alors que les polymères piézoélectriques dont le plus connu est le polyfluorure de vinylidène (PVDF) sont naturellement souples. Un bon compromis entre ces deux familles est l'utilisation de couches minces piézoélectriques déposées sur un substrat flexible, comme par exemple le PZT sur une feuille d'aluminium de fine épaisseur (10 à 30 µm) développé au sein du laboratoire.

Le PZT est le matériau sous forme massive le plus utilisé industriellement pour la conversion d'énergie piézoélectrique en raison de ses propriétés diélectriques et piézoélectriques ainsi que de sa stabilité à température élevée. De plus, en ajustant le rapport des éléments Zr/Ti et par dopage, il est possible de moduler ses propriétés selon l'application ciblée [64], [55]. Plus spécifiquement, l'utilisation d'une fine feuille en aluminium comme substrat permet d'obtenir la flexibilité souhaitée pour les applications basses fréquences.

Les propriétés piézoélectriques des matériaux dépendent de leur cristallisation, de la qualité de la couche mince et de la quantité de défaut. Il a été démontré que des lacunes d'oxygène peuvent se former à l'interface entre un substrat métallique et le PZT lors de la cristallisation des premières couches de ce dernier [65], [66]. Pour y remédier, il est possible d'ajouter une couche conductrice entre le substrat et le PZT [44].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'optimisation des couches minces de PZT déposées sur substrat d'aluminium. La présence d'une interface, l'épaisseur de la couche active ou encore le rapport Zr/Ti sont étudiés d'un point de vue ferroélectrique puis piézoélectrique, afin de définir la structure adéquate pour l'application de récupération d'énergie visée.

2.2 Fabrication du matériau

Le procédé de dépôt de PZT sur feuille d'aluminium n'a pas été développé au cours de la thèse mais reste une avancée très récente du laboratoire et cette thèse constitue la première étude sur la récupération d'énergie mécanique basse fréquence avec ce type de couches. De plus, la méthode présentée ci-dessous reste à ce jour une des rares connues pour la réalisation de PZT sur substrat flexible.

2.2.1 Réalisation des échantillons

Les films minces de PZT sont élaborés par une méthode communément utilisée au laboratoire, dérivée du procédé sol-gel [67], [68]. Le diagramme du protocole de dépôt est présenté en Figure 2.1. L'acétate de plomb [$Pb(CH_3CO_2)_2$, $3H_20$] et les n-propoxydes de zirconium

$Zr(C_3H_7O)_4$ et de titane $(Ti(CH_3)_2CHO)_4$ sont utilisés en tant que matériaux précurseurs. L'acide acétique CH_3COOH est utilisé comme solvant afin de dissoudre l'acétate de plomb par agitation magnétique à 110 °C. Parallèlement, le rapport Zr/Ti est ajusté lors du mélange des n-propoxydes de zirconium et titane. Après refroidissement de la solution de plomb, les n-propoxydes y sont ajoutés. Afin de prévenir les craquelures lors des traitements thermiques, l'éthylène glycol $HO-(CH_2)_2-OH$ est ajouté à la solution. Avant dépôt, la solution est filtrée afin d'éviter la présence d'agglomérats dans la solution qui sera déposée.

Les couches de PZT sont déposées par spin-coating. Le substrat est placé sur une tournette et maintenu par aspiration, la rotation étant effectuée à 6000 tr/min pendant une vingtaine de secondes. Ensuite, la couche est cristallisée en étant portée à 650°C pendant 2 minutes. L'épaisseur moyenne d'une couche de PZT étant de 300 nm, dix couches sont déposées pour obtenir un matériau de 3 µm d'épaisseur.

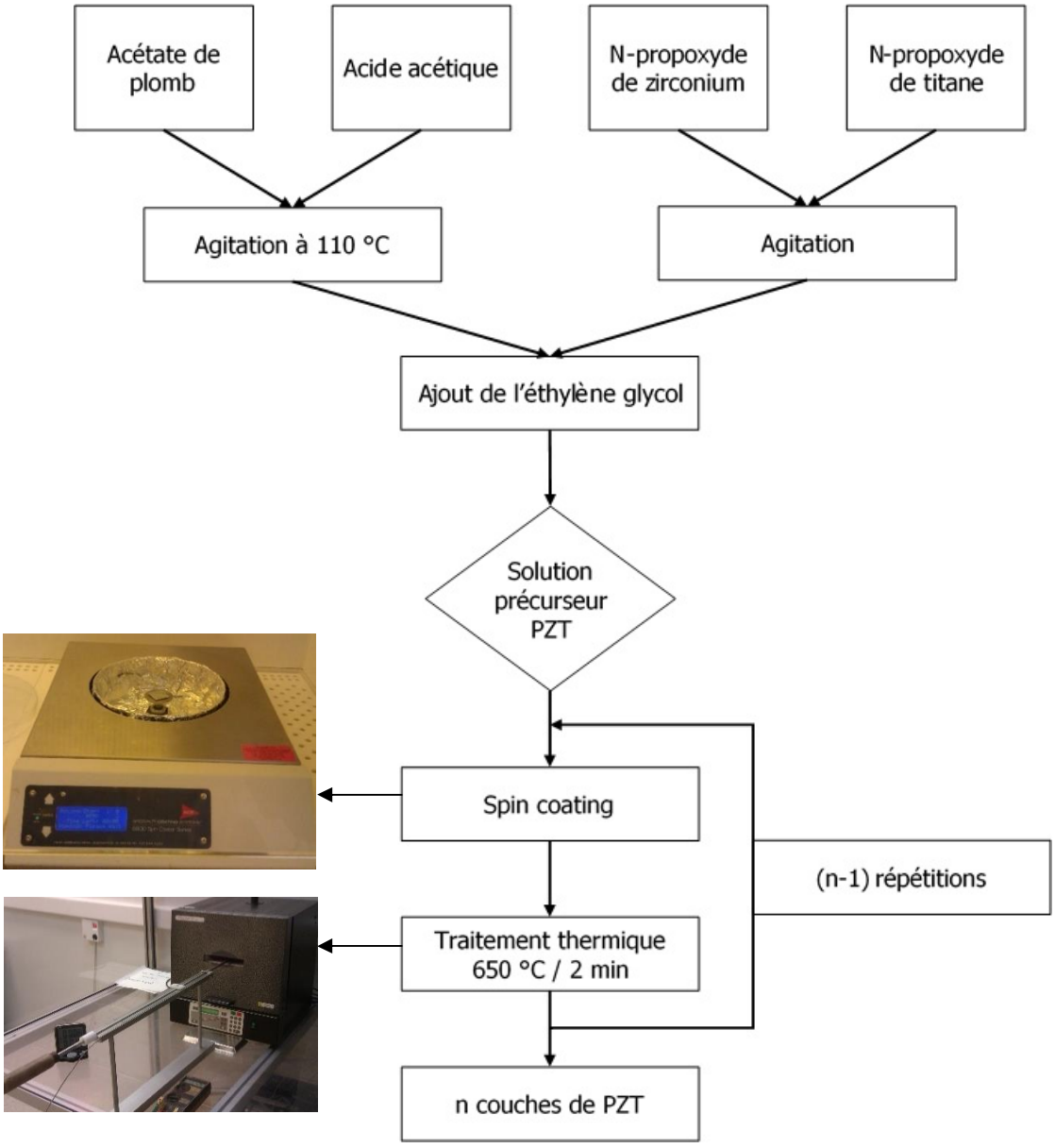


Figure 2.1 - Diagramme du protocole de dépôt par voie chimique du PZT sur substrat d'aluminium.

Afin d'améliorer les propriétés ferroélectriques, il est possible d'ajouter une couche d'oxyde intermédiaire de dioxyde de ruthénium (RuO_2). Elle est préparée en mélangeant une solution aqueuse de nitrosylnitrate de ruthénium (III) [$Ru(NO)(NO_3)_3$] avec du 2-méthoxyéthanol [$CH_3O(CH_2)_2OH$]. La solution finale est déposée par spin-coating sur la feuille d'aluminium avant de subir un traitement thermique à 450 °C [44]. Cette couche de RuO_2 a déjà été utilisée pour améliorer les propriétés ferroélectriques de films minces de PZT déposés sur de l'inox [44].

2.2.2 Caractérisations structurales

Le matériau piézoélectrique étant fabriqué, il faut s'assurer des propriétés structurales obtenues. La cristallisation de la couche mince piézoélectrique est vérifiée par diffraction des rayons X (DRX). L'épaisseur et l'état de surface du matériau sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Un microscope à force atomique est utilisé pour connaitre la rugosité de surface des échantillons.

2.2.2.1 Diffraction des rayons X

Les propriétés piézoélectriques du PZT sont liées à sa symétrie cristalline. Suivant la teneur en zirconium, le PZT va cristalliser dans une phase quadratique (faible teneur en Zr) ou rhomboédrique (forte teneur en Zr). La zone de transition entre les deux phases est appelée frontière de phase morphotropique (FPM). Dans cette zone, les deux symétries cristallines coexistent et favorisent l'effet piézoélectrique [55]. La largeur de la FPM dépend de la méthode de synthèse et peut varier de 1 à 10 % mol. Zr [38]. Pour étudier cette propriété, des films de PZT ont été réalisés avec onze rapports Zr/Ti allant de 40/60 à 60/40. L'étude de l'influence d'une interface de RuO_2 a aussi été menée.

Les diagrammes de diffractions X sont présentés en Figure 2.2. Les indices (hkl) sont indiqués pour le PZT pour les deux symétries cristallines, chacune étant identifiée par sa première lettre inscrite en exposant. La variation de composition n'entraine pas de changement majeur et l'absence de phase pyrochlore - phase paraélectrique qui nuit aux propriétés - est vérifiée. La phase pyrochlore se décèle lors de l'apparition d'un pic à $2\theta = 29{,}6$ °, soit à la base du pic (110)/(101) du PZT. Elle cristallise dans un système cubique $A_2B_2O_6$ ou $A_2B_2O_7$, qui est non-ferroélectrique. Lorsque la phase pyrochlore est présente, les propriétés piézoélectriques du PZT sont diminuées. Il a été montré sur différents substrats, que le PZT cristallise uniquement dans une structure pérovskite pour une température supérieure à 600 °C [68], [69]. La feuille d'aluminium ne présentant pas d'orientation particulière, le PZT est polycristallin et ne dispose pas d'orientation préférentielle. Les résultats obtenus confirment la bonne cristallisation du PZT dans une structure cristalline adéquate pour la piézoélectricité. Cependant, l'utilisation de substrats souples implique la présence d'un déplacement en 2θ non contrôlé des pics qui limite les exploitations des diagrammes de diffractions X. C'est pourquoi le décalage des pics n'est pas observé avec la variation de composition. De plus, il n'est pas possible de comparer quantitativement les diffractogrammes du PZT/Al et du PZT/RuO_2/Al à cause de la flexibilité du substrat. La présence de RuO_2 n'entraine pas de décalage des pics correspondants au PZT.

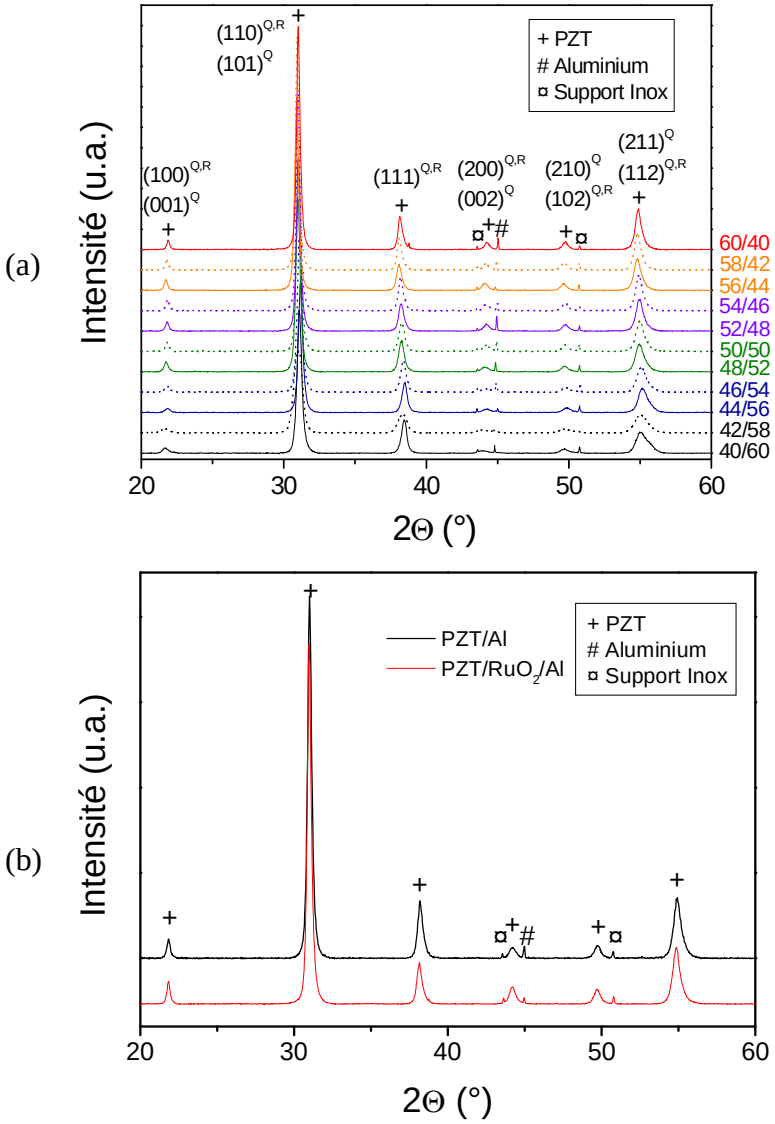


Figure 2.2 - Diffractogrammes du PZT (a) déposé sur aluminium seul pour différentes compositions Zr/Ti et (b) comparaison avec une interface de RuO_2.

2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Les images MEB de la tranche et de la surface de la couche de PZT sont données en Figure 2.3. La comparaison entre une couche de PZT déposée sur aluminium et sur aluminium recouvert de RuO_2 ne montre pas de différence en surface. Des grains ayant un diamètre compris entre 100 nm et 300 nm sont présents pour les structures MIM avec et sans RuO_2. La répartition du diamètre des grains est due au traitement thermique relativement faible conduisant à une cristallisation de qualité moindre.

L'épaisseur du PZT déposé sur aluminium avec et sans RuO_2 est proche de 3 µm. Elle est conforme aux 10 couches de 300 nm. Une meilleure cristallisation des 10 couches de PZT est visible sur RuO_2 car la délimitation entre chaque couche est plus marquée par rapport au PZT déposé sur aluminium. Une certaine porosité est observée sur les tranches de PZT. Celle-ci est reliée à la cristallisation du matériau, car plus le PZT est cristallisé moins il y a de porosité.

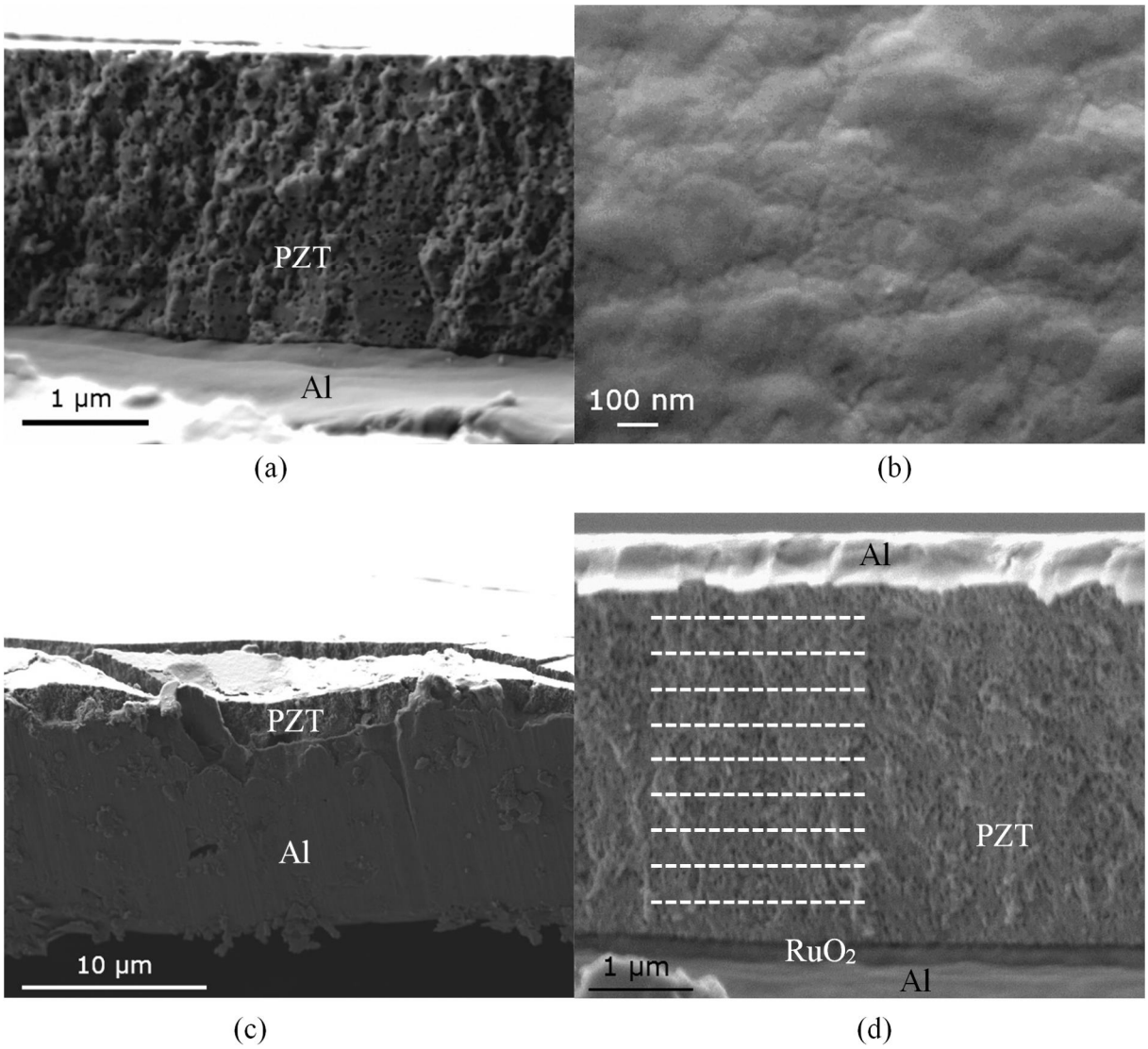
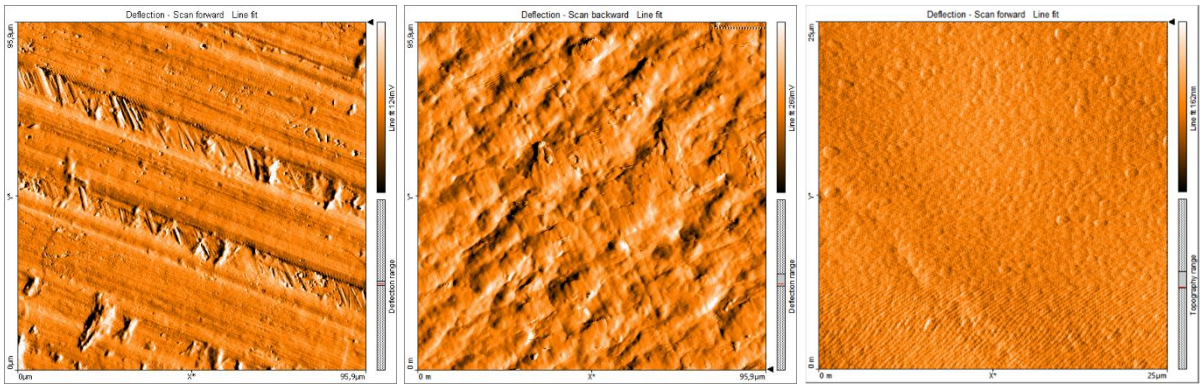


Figure 2.3 - Photos MEB (a) de la tranche et (b) de la surface de la couche de PZT déposé sur aluminium. (c) Vue en coupe complète du PZT/Al. (d) Tranche du PZT déposé sur RuO_2/Al.

2.2.2.3 Microscopie à force atomique

Les rugosités de surface du PZT et du substrat aluminium ont été mesurées au microscope à force atomique (AFM). Les images obtenues sont données en Figure 2.4. Pour le substrat, la mesure a été effectuée sur les deux faces de l'aluminium. Les rugosités sont de 30 nm pour le PZT, 180 nm pour la face brillante de l'aluminium et de 320 nm pour la face mate. Cette mesure donne une bonne indication sur l'état de surface du matériau, celle-ci devenant plus lisse au fur et à mesure des dépôts réalisés.



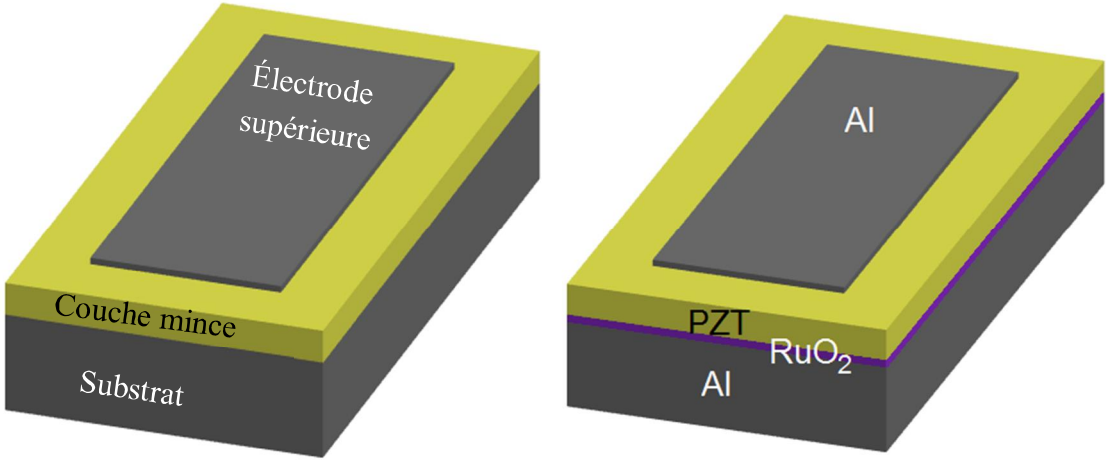
(a) (b) (c)

Figure 2.4 - Images AFM de (a) la surface brillante de l'aluminium, (b) la surface mate de l'aluminium et (c) la surface du PZT.

2.2.3 Dépôt de l'électrode supérieure

La structure utilisée dans ce chapitre est la structure Métal-Isolant-Métal (MIM) dans laquelle le substrat en aluminium est utilisé comme électrode inférieure. La Figure 2.5 présente les deux types de structures MIM étudiées dans cette thèse : avec et sans couche de dioxyde de ruthénium intermédiaire.

L'électrode supérieure est réalisée par évaporation Joule ou par pulvérisation cathodique. L'évaporation consiste à sublimer le métal dans une enceinte sous vide pour qu'il se dépose par condensation sur le matériau. La pulvérisation cathodique est basée sur la création d'un plasma réactif sous atmosphère d'argon. Les ions présents dans le plasma vont attaquer une cible métallique polarisée afin d'arracher des atomes du métal qui vont se déposer sur la surface du matériau reposant sur un support polarisé à l'opposé de la cible. Les deux méthodes donnent des résultats similaires en termes de qualité d'électrode.



(a) (b)

Figure 2.5 - Structures MIM (a) classique et (b) avec une couche de RuO_2 à l'interface substrat/PZT.

L'utilisation d'un masque mécanique permet de choisir les dimensions surfaciques de l'électrode alors que l'épaisseur dépend du temps de dépôt. Les métaux accessibles sont l'aluminium, le cuivre, l'or et le platine. Ce dernier est déposable au laboratoire uniquement par pulvérisation alors que l'or est accessible seulement par évaporation Joule. Ce sont les deux métaux les plus chers mais aussi les plus résistants aux contraintes extérieures. L'aluminium et le cuivre sont déposables par les deux méthodes : évaporation et pulvérisation cathodique. Le métal répondant aux exigences du projet N-air-J - flexibilité donc faible module d'Young, résistance élevée aux contraintes extérieures et bas coût (cf. Tableau 2-1) - est l'aluminium. Dans la plupart des expériences, c'est ce métal qui a été utilisé. Pour les caractérisations décrites dans la suite de ce chapitre, un masque mécanique a été utilisé afin d'obtenir les dimensions d'électrodes suivantes 1 cm x 3 mm. L'épaisseur de métal déposée est proche de 300 nm afin d'assurer un bon contact ohmique sur l'ensemble de la surface de l'électrode.

Tableau 2-1 : Comparaison des métaux déposables au laboratoire.

Métaux	Évaporation	Pulvérisation cathodique (alimentation)	Module d'Young (GPa)	Résistance aux contraintes extérieures	Prix
Aluminium	✓	✓ (DC)	69	✓	✓✓
Cuivre	✓	✓ (DC)	124	×	✓
Or	✓	×	78	✓✓	×
Platine	×	✓ (RF)	168	✓✓	×

2.2.4 Claquages électriques et self-healing

L'application d'un fort champ électrique à la couche mince de PZT lors de l'étape de polarisation peut provoquer des claquages électriques du fait de la présence de défauts dans le matériau. Cela se traduit par un fort courant traversant l'épaisseur du matériau isolant (ici le PZT) dans un intervalle de temps très court. Les claquages électriques se produisent généralement après dépassement du champ coercitif. Il est normal de constater ce genre d'effet sur des couches minces, surtout qu'une porosité importante a été observée au MEB dans la tranche de nos échantillons. De plus, la non-planéité de la feuille d'aluminium entraîne des différences de champs appliqués localement, ce qui favorise l'apparition de ces claquages électriques. Cependant, ces claquages ne sont pas rédhibitoires, puisqu'un phénomène "d'autoréparation" permet de continuer la polarisation de l'échantillon. Un claquage électrique correspond à une forte décharge de courant à travers le matériau isolant par le biais de canaux de conduction dus à des défauts dans le film de PZT. Cette décharge fait fondre localement l'électrode supérieure d'aluminium, ce qui a pour effet de résorber le canal de conduction. Un schéma explicatif et des photos de la surface de l'électrode avant et après les claquages sont présentés en Figure 2.6.

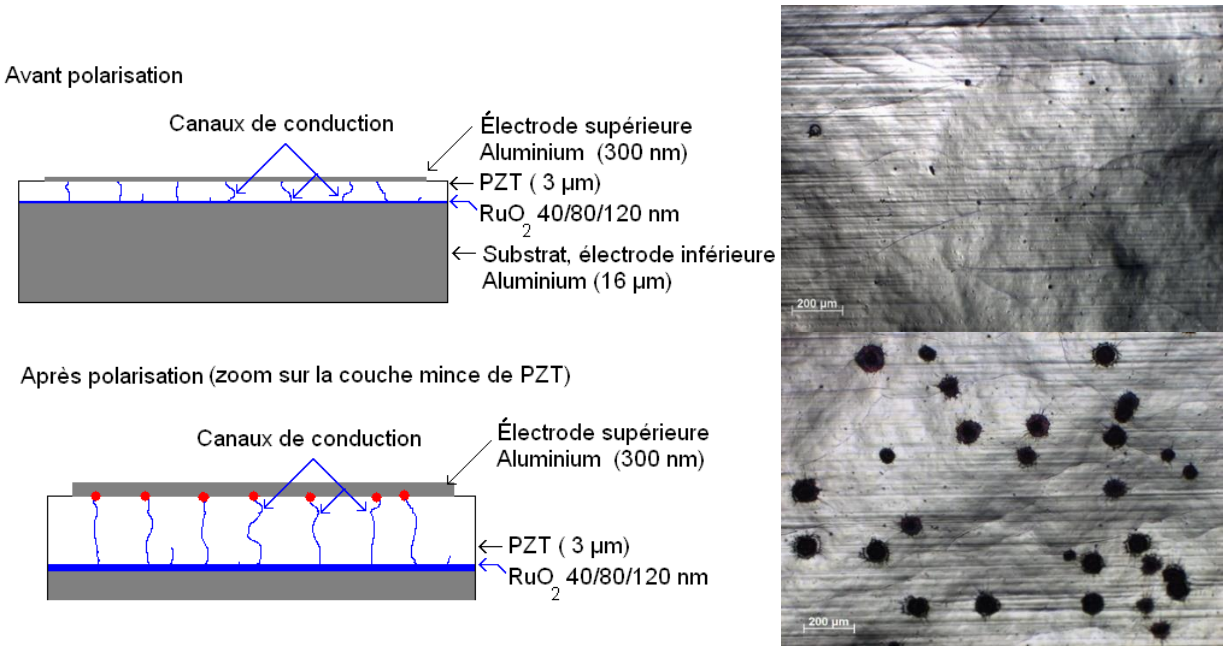


Figure 2.6 - (a) Schémas du condensateur piézoélectrique. (b) Photos optiques de la surface de l'électrode d'aluminium avant et après polarisation.

Dans le cadre d'une collaboration avec une équipe de chercheurs de l'Université de Novosibirsk, des études supplémentaires ont été réalisées sur ce phénomène d'« auto-réparation » afin d'essayer de comprendre l'origine et la formation des claquages dans les couches minces de PZT.

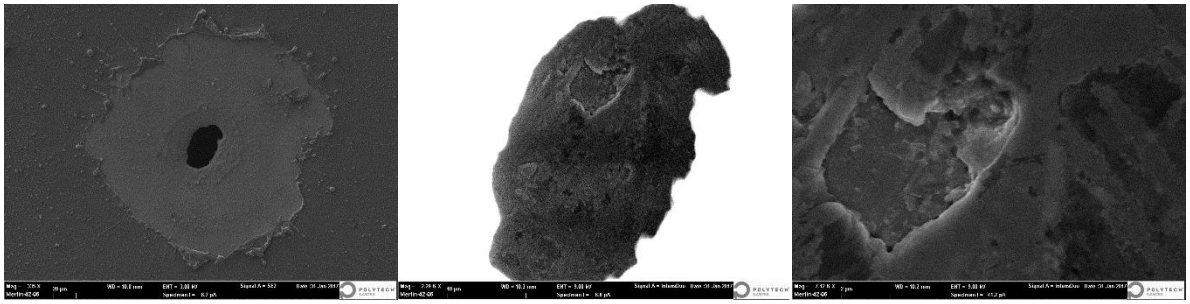
L'image MEB, Figure 2.7 - (a), de la surface de l'électrode après le phénomène de claquage montre bien une évaporation locale autour du lieu de formation de l'arc électrique. L'électrode a disparu autour du cratère créé par l'arc électrique sur une distance d'environ 50 µm. Au centre, le trou formé semble assez profond et des images de l'intérieur et du fond du trou ont été réalisées (Figure 2.7 - (b) et (c)). Il semble que le PZT soit presque totalement détruit à l'intérieur du canal puisqu'une partie d'aluminium est visible au fond du trou. Cette observation est importante pour la suite, car si l'électrode supérieure et le PZT sont détruits localement par l'arc électrique, il se peut que l'utilisation de colle conductrice pour attacher des fils aux échantillons provoque des court-circuits.

Afin de vérifier l'observation faite au MEB, de l'imagerie AFM a été utilisée. Elle présente l'avantage de pouvoir réaliser des images en accumulant des données sur le mouvement de la pointe. Ainsi, il est possible de remonter au profil de déflection de la pointe lorsqu'elle passe dans le trou. L'image AFM d'un cratère résultant d'un claquage électrique et le profil correspondant sont donnés en Figure 2.8.

La forme de cratère est encore observée autour de deux trous, confirmant l'observation de surface effectuée au MEB. Le tracé de la variation de hauteur de la pointe AFM lors de la mesure montre une profondeur de trou d'environ 4 µm, signifiant bien que la couche de PZT a été entièrement traversée. L'utilisation de différents métaux (or et platine) en électrode supérieure n'a pas permis d'observer de différence majeure. Les températures de sublimations

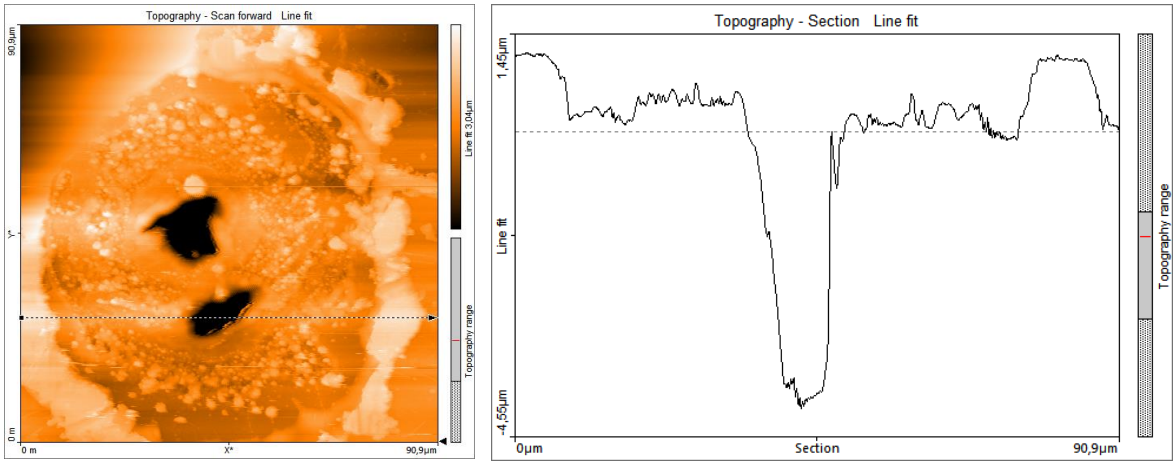
de ces trois métaux n'étant pas les mêmes, il est difficile de pouvoir conclure sur la quantité d'énergie nécessaire à l'initiation du claquage.

Les photos de la Figure 2.9 ont été prises à l'aide d'un microscope optique. Elles montrent un cratère à la surface d'une électrode d'or (a) et deux zooms - (b) et (c) - pour observer l'intérieur du cratère. Sur la dernière photo, le focus est effectué sur le fond du trou et l'aluminium du substrat apparait.



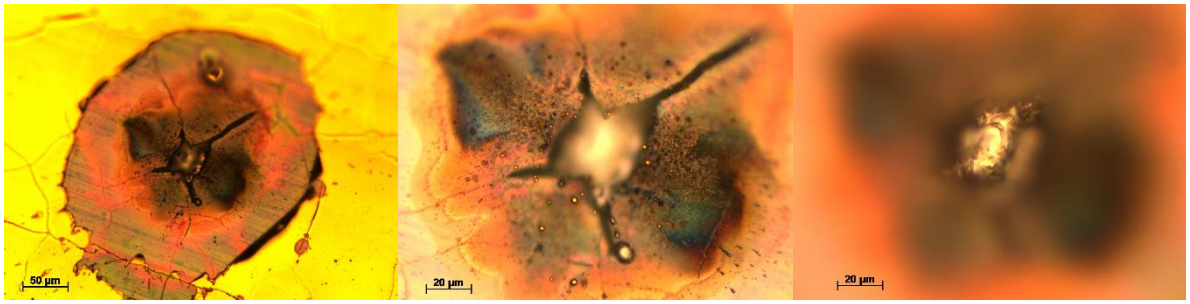
(a) (b) (c)

Figure 2.7 - Images MEB (a) de la surface de l'électrode après un claquage électrique, (b) de l'intérieur et (c) du fond du trou créé par l'arc électrique.



(a) (b)

Figure 2.8 - (a) Image AFM d'un cratère formé par un arc électrique. (b) Profil de la variation de hauteur de la pointe selon la ligne présente sur l'image.



(a) (b) (c)

Figure 2.9 - Photographies optiques (a) d'un cratère à la surface d'une électrode d'or et du trou central du cratère avec le focus réalisé (b) en haut et (c) en bas du trou.

2.3 Étude des propriétés diélectriques et ferroélectriques

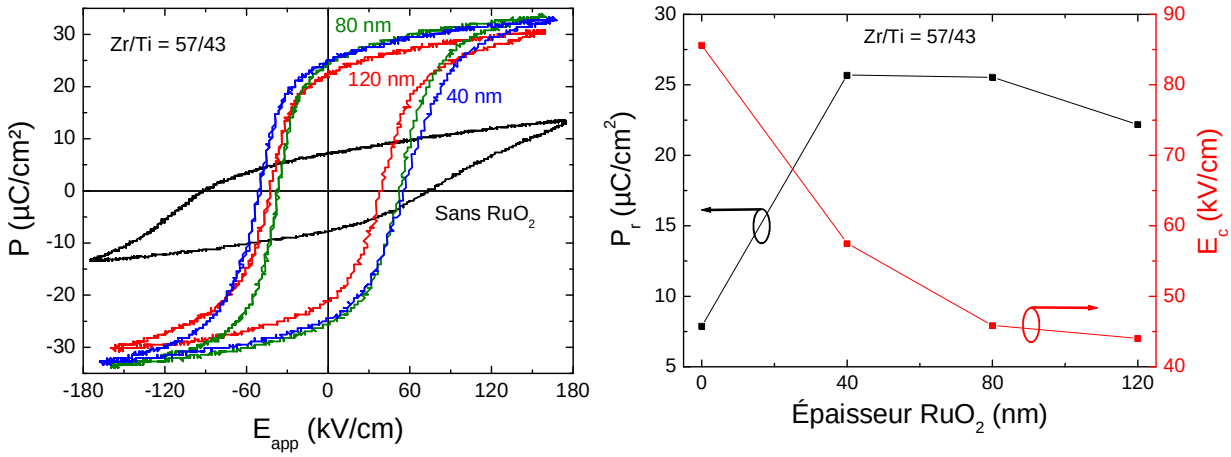
Avant de s'intéresser aux propriétés utiles pour la conversion d'énergie, il faut s'assurer du bon comportement piézoélectrique de notre matériau. Les cycles P-E servent à vérifier le caractère ferroélectrique du PZT ainsi qu'à mesurer la polarisation rémanente qui atteste d'un effet piézoélectrique macroscopique. Les mesures de permittivités et de pertes diélectriques en fonction de la fréquence donnent des informations sur la qualité de la couche mince de PZT.

La mesure de la capacité est réalisée à l'aide d'un impédancemètre *Agilent* 4292A et la permittivité est calculée à partir de la formule du condensateur plan.

2.3.1 Influence d'une interface de RuO_2

Dans cette section, l'objectif est de statuer sur l'influence d'une interface substrat-couche mince sur les propriétés électriques du matériau. Les échantillons étudiés sont composés d'une couche mince de PZT de 3 µm d'épaisseur déposée soit sur aluminium, soit sur aluminium recouvert d'une couche de dioxyde de ruthénium (RuO_2). Cette couche a été utilisée au laboratoire dans une étude similaire sur des films de PZT déposés sur acier inoxydable où elle avait permis d'améliorer sensiblement les propriétés diélectriques et ferroélectriques. C'est pourquoi il a été décidé de l'étudier à l'interface aluminium-PZT et de tester différentes épaisseurs (40, 80 et 120 nm) afin d'améliorer les propriétés électriques du PZT/Al. Les échantillons sont polarisés avec un champ électrique de 167 kV/cm. La composition du PZT est Zr/Ti = 57/43, habituellement utilisée au laboratoire puisqu'elle permet d'obtenir les meilleures performances électriques sur substrat d'inox, étudié avant l'aluminium.

Les cycles *P-E* des films de $PZ_{57}T_{43}$ sont donnés en Figure 2.10 et les valeurs de polarisation rémanente et de champ coercitif sont tracées en fonction de l'épaisseur de RuO_2.



(a) (b)

Figure 2.10 - (a) Cycles d'hystérésis polarisation en fonction du champ électrique alternatif (amplitude 167 kV/cm, fréquence 50 Hz) pour différentes épaisseurs de RuO_2. (b) Polarisation rémanente et champ coercitif en fonction de l'épaisseur de RuO_2.

Les cycles *P-E* montrent une différence importante entre l'échantillon sans interface de dioxyde de ruthénium et ceux avec cette couche intermédiaire. Avec une interface conductrice, les cycles d'hystérésis sont saturés alors que sans, le cycle est peu ouvert et la saturation n'est pas atteinte. La variation d'épaisseur de la couche de RuO_2 n'a pas d'impact significatif sur l'allure des cycles *P-E*, une épaisseur de 40 nm semble suffisante pour améliorer les propriétés ferroélectriques. Les valeurs de polarisation rémanente (P_r) et de champ coercitif (E_c) correspondantes aux cycles *P-E* confirment l'apport bénéfique du RuO_2. P_r varie de 7 à 25 $\mu C/cm^2$ lorsque la couche de dioxyde de ruthénium est ajoutée et une légère diminution est observée lorsque l'épaisseur de l'interface augmente. Cette différence était attendue puisque le champ appliqué aux échantillons n'a pas permis de saturer le PZT déposé directement sur aluminium et il faudra bien sûr refaire cette comparaison pour des cycles saturés, ce qui impliquera un champ électrique appliqué différent. Pour le champ coercitif, sans couche intermédiaire, E_c vaut 85 kV/cm alors qu'il passe respectivement à 57, 46 et 44 kV/cm pour des épaisseurs de RuO_2 de 40, 80 et 120 nm, respectivement. L'écart ne pourra qu'augmenter avec l'application d'un champ plus important pour saturer le PZT/Al, rendant compte de l'intérêt d'une couche de RuO_2 pour obtenir des propriétés ferroélectriques plus intéressantes. Ainsi, il est plus aisé de renverser la polarisation des domaines ferroélectriques lorsque la structure contient une couche intermédiaire de dioxyde de ruthénium.

Les évolutions de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de la couche intermédiaire de dioxyde de ruthénium sont montrées en Figure 2.11, avant et après polarisation.

La permittivité relative ε_r augmente fortement lorsque l'interface conductrice est présente, mais sa variation reste minime en fonction de l'épaisseur de RuO_2. L'influence de la polarisation est aussi limitée sur ε_r, seule une très légère diminution après polarisation est observée pour tous les échantillons. En passant d'une valeur de 305 sans RuO_2 à 520 avec 40 nm, une amélioration de la qualité cristalline de la couche piézoélectrique par la présence de l'interface conductrice est confirmée, comme observée à l'aide du MEB. Cependant, l'augmentation de la permittivité, et donc de la capacité, implique une diminution de la tension de sortie délivrée par les générateurs. Il faudra vérifier que l'amélioration du courant piézoélectrique est suffisamment importante pour combler le déficit en tension.

Afin de déterminer l'épaisseur de RuO_2 à utiliser par la suite, il faut observer l'impact sur les pertes diélectriques $tan\delta$. Sans polarisation des échantillons, les pertes augmentent avec la présence de la couche de dioxyde de ruthénium et atteignent une valeur très élevée (209 %) avec la plus grande épaisseur testée. Une fois polarisées, les couches minces de PZT déposées sur RuO_2 retrouvent des valeurs correctes inférieures à 6 %. Cette diminution peut s'expliquer par la propriété d'auto-réparation évoquée précédemment qui permet de détruire les défauts présents dans la couche de PZT lors de l'apparition d'arc électrique pendant la polarisation. Ainsi, la couche piézoélectrique retrouve un bon caractère isolant après avoir été polarisée. Pour cette propriété, l'influence de la couche de RuO_2 n'est pas bénéfique puisque sa présence provoque l'augmentation de $tan\delta$. Cependant, l'augmentation reste limitée et ne dépend que très peu de l'épaisseur de RuO_2.

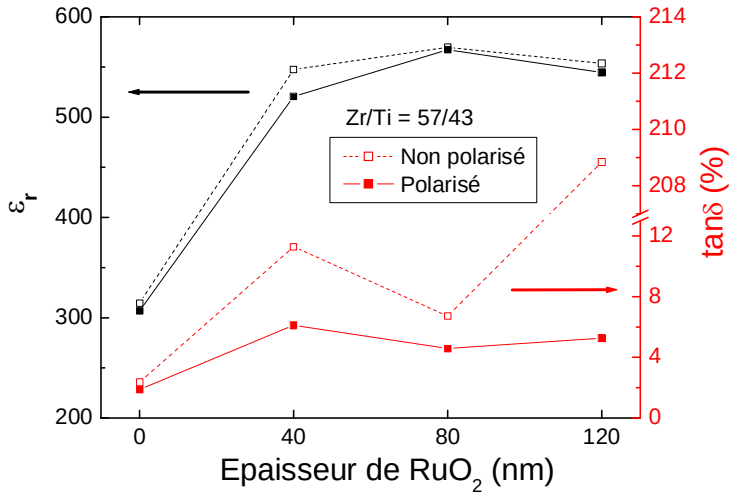
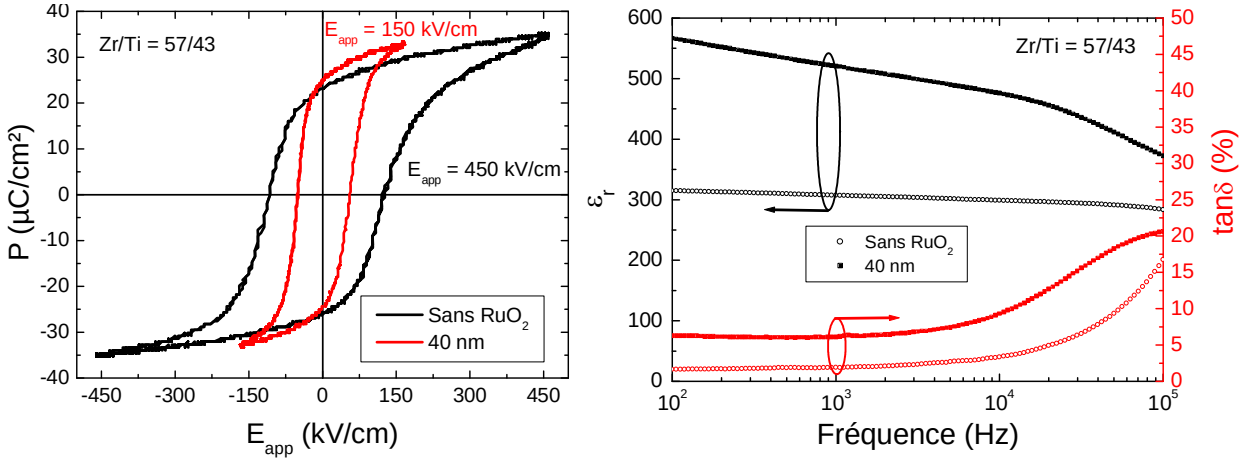


Figure 2.11 - Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de RuO_2.

L'étude de l'influence de l'épaisseur de RuO_2 permet de confirmer l'impact bénéfique d'une couche intermédiaire conductrice à l'interface substrat-PZT puisqu'elle permet d'améliorer sensiblement l'allure de polarisation : diminution du champ appliqué pour atteindre la saturation, augmentation de P_r et diminution de E_c. La permittivité diélectrique montre aussi un effet bénéfique avec une augmentation de la valeur de la permittivité ε_r qui atteste d'une meilleure cristallisation de la couche de PZT. Seules les pertes diélectriques augmentent légèrement, indiquant la présence de plus de défauts dans la couche active. Par ailleurs, pour toutes les mesures effectuées, il a été observé que l'épaisseur de RuO_2 avait une influence limitée sur les propriétés. C'est pourquoi, une épaisseur de 40 nm de dioxyde ruthénium sera utilisée dans la suite de la thèse. En effet, cela permet un bon compromis entre facilité de fabrication (dépôt de deux couches par spin-coating) et amélioration des propriétés.

Les échantillons de PZT 57/43 de 3 µm d'épaisseur déposés sur aluminium et sur 40 nm de RuO_2 sur aluminium vont maintenant être comparés. Ils ont été soumis à un champ de polarisation suffisant pour saturer leurs cycles d'hystérésis et obtenir une polarisation rémanente de l'ordre de 25 µC/cm^2. Les cycles P-E (Figure 2.12 - (a)) montrent que pour obtenir une même polarisation rémanente P_r, le champ électrique appliqué à un échantillon sans RuO_2 est trois fois plus élevé que pour du PZT sur RuO_2. Cela se traduit aussi par une diminution du champ coercitif avec RuO_2, de 111 kV/cm à 53 kV/cm, et confirme l'utilité de la couche de dioxyde de ruthénium. L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence est donnée en Figure 2.12 - (b). La tendance observée précédemment pour les pertes diélectriques, avec une augmentation quand RuO_2 est présent, se retrouve ici. L'écart entre les deux courbes est assez stable et laisse entrevoir un comportement similaire dans les basses fréquences visées pour la récupération d'énergie. Pour la permittivité relative ε_r l'apport de RuO_2 est aussi visible pour toute la gamme de fréquence étudiée, mais celui-ci est plus variable en fonction de la fréquence. En effet, ε_r diminue plus rapidement avec la fréquence lorsque le PZT est déposé sur RuO_2 et sa valeur subit donc une plus grande amplitude de variation. Pour les fréquences inférieures à 1 kHz ciblées dans le projet, l'écart entre la permittivité du PZT/RuO_2/Al et celle du PZT/Al est conséquent et confirme la meilleure qualité cristalline avec RuO_2.

L'information importante à retenir est que la couche de RuO_2 est bénéfique pour les propriétés ferroélectriques du PZT, excepté pour les pertes diélectriques. Néanmoins, l'obtention de la même polarisation macroscopique reste possible en appliquant un champ électrique trois fois plus grand au PZT déposé directement sur l'aluminium mais ceci implique un champ coercitif plus élevé et n'améliore pas la permittivité diélectrique.



(a) (b

Figure 2.12 - (a) Cycles d'hystérésis *P-E* avec 40 nm et sans RuO_2. (b) Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence avec et sans RuO_2.

2.3.2 Influence de l'épaisseur de PZT

Un autre paramètre dont l'influence est à vérifier est l'épaisseur de la couche mince de PZT. Il a été montré que l'épaisseur des couches minces de PZT pouvait jouer sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. D'une manière générale, les propriétés des couches minces de PZT semblent diminuer avec l'épaisseur [70], [71]. Il faut alors étudier le PZT déposé sur aluminium afin de voir si l'influence de l'épaisseur est identique à la littérature.

Pour cette étude, la solution de PZT est préparée pour obtenir un ratio Zr/Ti de 57/43 puis est déposée sur RuO_2/Al afin d'obtenir des couches d'épaisseurs allant de 1,8 µm à 4,2 µm. Les échantillons ont été polarisés à 167 kV/cm.

La polarisation rémanente P_r et le champ coercitif E_c sont tracés en fonction de l'épaisseur de PZT en Figure 2.13. Il a été trouvé que ni P_r, ni E_c ne dépendent de l'épaisseur de PZT, celle-ci étant suffisante pour rendre négligeable l'influence du substrat. Il semble que l'épaisseur de PZT n'impacte pas les propriétés ferroélectriques.

L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de PZT est présentée en Figure 2.14.

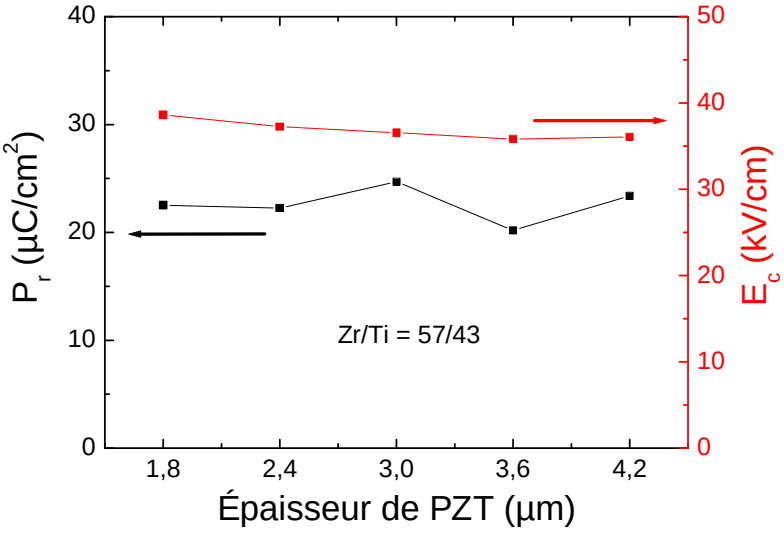


Figure 2.13 - Évolution de la polarisation rémanente et du champ coercitif en fonction de l'épaisseur de la couche de PZT.

Comme pour P_r et E_c, la permittivité relative ε_r et $\tan\delta$ varient peu en fonction de l'épaisseur de PZT. Si une légère augmentation semble se produire pour ε_r lorsque l'épaisseur de matériau augmente, il apparait au contraire une légère diminution pour les pertes $\tan\delta$. De plus, pour les trois épaisseurs centrales, 2,4 à 3,6 µm, l'évolution est encore plus limitée pour les deux paramètres étudiés.

L'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de PZT est présentée en Figure 2.14. Comme pour P_r et E_c, la permittivité relative ε_r et $\tan\delta$ varient peu en fonction de l'épaisseur de PZT. Si une légère augmentation semble se produire pour ε_r lorsque l'épaisseur de matériau augmente, il apparait au contraire une légère diminution pour les pertes $\tan\delta$. De plus, pour les trois épaisseurs centrales, 2,4 à 3,6 µm, l'évolution est encore plus limitée pour les deux paramètres étudiés.

A la vue de ces résultats, il est difficile de définir une épaisseur de référence qui permettrait de maximiser les propriétés ferroélectriques du matériau piézoélectrique.

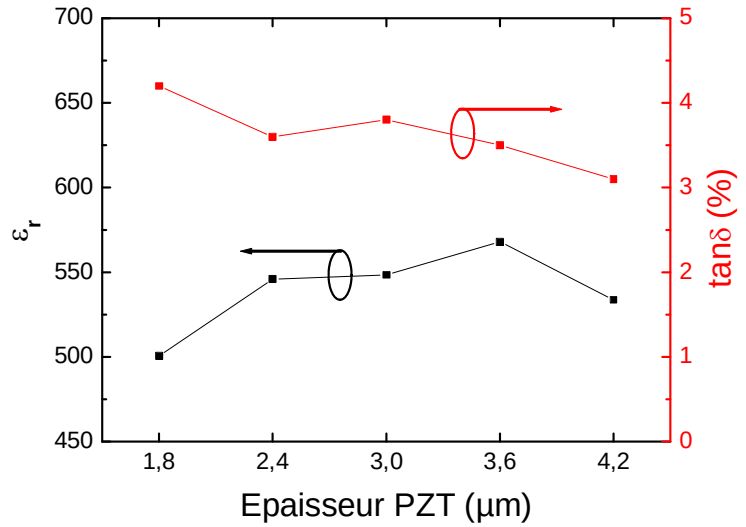


Figure 2.14 - Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de PZT.

2.3.3 Influence du rapport Zr/Ti

Une étude courante dans la littérature sur le PZT est basée sur l'influence du rapport Zr/Ti. Il a été démontré pour les céramiques massives comme pour les couches minces, que la composition du PZT était déterminante pour ses propriétés piézoélectriques et ferroélectriques [55], [64]. Dans le but de rechercher une composition de PZT idéale, 11 compositions de PZT, allant de Zr/Ti = 40/60 à Zr/Ti = 60/40, ont été étudiées. Ces rapports Zr/Ti choisis permettent de balayer largement de part et d'autre de la frontière de phase morphotropique (MPB) théorique (48 < % mol. Zr < 52). Les propriétés ferroélectriques de ces échantillons de 3 µm d'épaisseur avec et sans couche de RuO_2 ont été mesurées. Afin de maximiser les propriétés étudiées, la polarisation des échantillons a été effectuée pour obtenir des cycles d'hystérésis saturés. C'est pourquoi, avec RuO_2, le champ appliqué était de 167 kV/cm et sans RuO_2, il était de 267 kV/cm.

Pour les deux séries, avec et sans couche d'oxyde intermédiaire, il n'apparait pas, en Figure 2.15, de tendance particulière lors de l'étude de P_r et E_c. Cependant, l'influence de la couche de RuO_2 est significative pour tous les rapports Zr/Ti. En effet, les valeurs moyennes de P_r passent de 14 µC/cm² sans RuO_2 à 24 µC/cm² avec la couche d'oxyde. De plus, l'effet sur E_c est bien visible avec une division par 2 des valeurs observées. Les propriétés ferroélectriques sont bien améliorées par la présence de la couche intermédiaire de RuO_2 et les cycles d'hystérésis observés sont plus symétriques que sans la couche d'oxyde, comme cela est visible sur la Figure 2.12 - (a). Cela est une conséquence directe de la diminution des lacunes d'oxygènes à l'interface aluminium-PZT due à la présence de la couche de dioxyde de ruthénium [65], [66], [72].

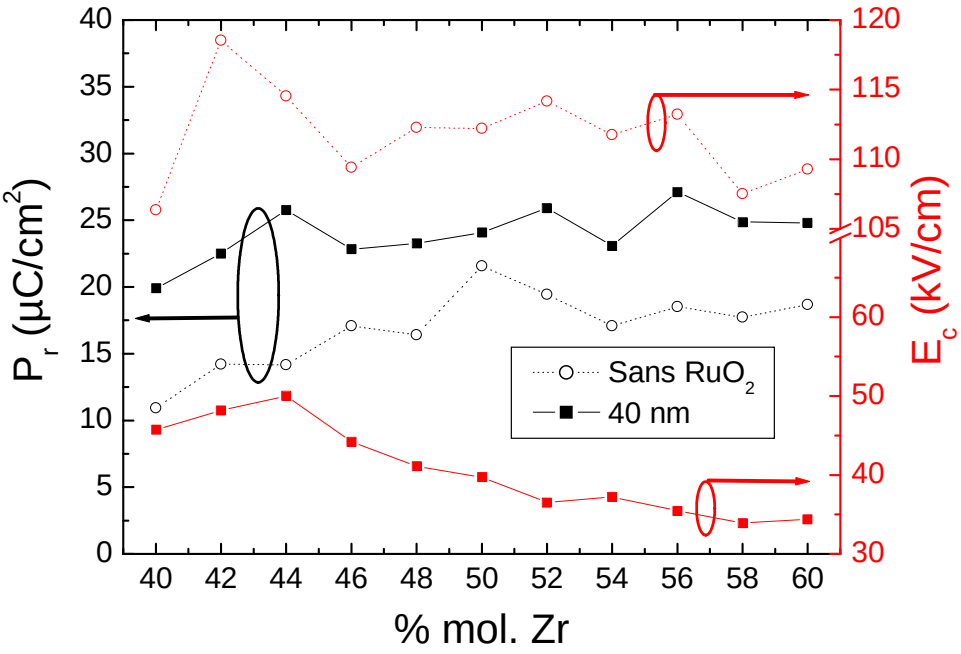


Figure 2.15 - Évolution de la polarisation rémanente et du champ coercitif en fonction du pourcentage molaire de Zr dans le PZT déposé sur aluminium seul et recouvert de RuO_2.

L'évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction du rapport Zr/Ti est présentée en Figure 2.16 pour du PZT déposé avec et sans RuO_2. Concernant la permittivité, l'apport bénéfique de la couche d'oxyde intermédiaire est reconfirmé. Une multiplication de ε_r par ~2 est observée pour l'ensemble des compositions Zr/Ti mais si l'évolution est très légère sans RuO_2, la présence d'une couche d'oxyde de 40 nm induit une forte augmentation de la permittivité pour la composition 52/48. Celle-ci correspond à la frontière de phase morphotropique (FPM) au sein de laquelle les deux phases cristallines du PZT coexistent. La phase quadratique correspond aux faibles teneurs en Zr et la phase rhomboédrique aux fortes teneurs, mais pour les compositions intermédiaires les deux phases sont présentes et participent à l'amélioration des propriétés du matériau piézoélectrique. La forte augmentation de la permittivité coïncide bien avec la présence d'un mélange de phase au sein de la structure PZT/RuO_2/Al. Cependant, l'utilisation de RuO_2 impacte négativement les pertes $tan\delta$ puisqu'elles sont plus grandes que pour le PZT sans RuO_2. Cela est d'autant plus vrai pour les fortes teneurs en zirconium (Zr > 52), lorsque les écarts sont les plus importants, ce qui pourrait nuancer l'amélioration de la permittivité notée précédemment.

D'une manière générale, la variation du rapport Zr/Ti influence peu les propriétés ferroélectriques. Seule la permittivité relative ε_r laisse entrevoir une modification importante des propriétés diélectriques du PZT en fonction de sa composition, avec un pic observé pour de la MPB. Il faut vérifier cette observation avec l'étude des propriétés piézoélectriques.

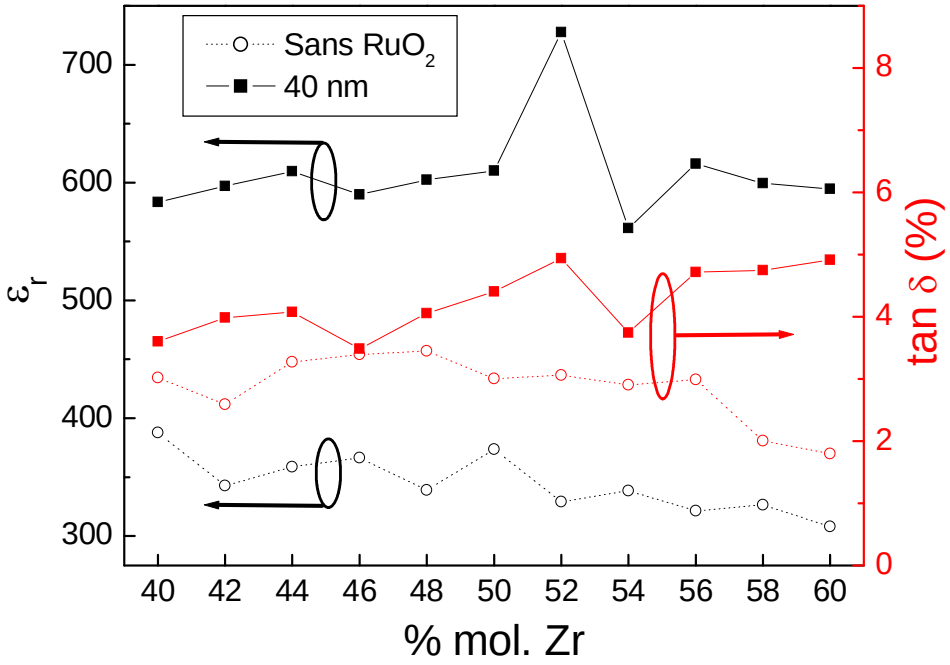


Figure 2.16 - Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du pourcentage molaire de Zr dans le PZT déposé sur aluminium seul et recouvert de RuO_2.

2.4 Étude des propriétés piézoélectriques

Dans l'optique de la récupération d'énergie, il est utile de pouvoir comparer les échantillons entre eux par rapport à leur caractère électromécanique. Comme il a été vu dans le chapitre

précédent, les méthodes de caractérisation de l'effet piézoélectrique sont diverses et variées, et donnent accès à différents coefficients piézoélectriques. Celle disponible au laboratoire consiste à mesurer le déplacement d'une poutre en fonction du champ électrique appliqué. La forme utilisée définit le modèle théorique qui permettra de calculer le coefficient piézoélectrique d_{31}. La mesure est effectuée sur une poutre encastrée libre, c'est-à-dire qu'elle est fixée à l'une de ses extrémités et libre à l'autre. Le porte-échantillon qui sert à encastrer l'extrémité de la poutre sert également aux contacts électriques par l'intermédiaire de scotch cuivré relié à des fils électriques. Une photographie du dispositif de mesure est donnée en Figure 2.17.

La méthode permettant de remonter de la mesure du déplacement au coefficient piézoélectrique a été présentée dans le chapitre précédent. En résumé, une poutre piézoélectrique est actionnée par effet inverse (application d'un champ électrique) et oscille en fonction de la fréquence et de l'amplitude de la tension imposée. Pour chaque amplitude de tension, une courbe de résonance en fréquence est tracée. Le déplacement quasi-statique d_0 est alors utilisé pour déterminer le coefficient piézoélectrique connaissant les propriétés structurales et géométriques (coefficient β) du substrat, de la couche de PZT et de l'électrode [62], [63] :

$$d_{31,f} = d_0 \times \frac{1}{\beta \times t_p} \quad . \qquad 2.1$$

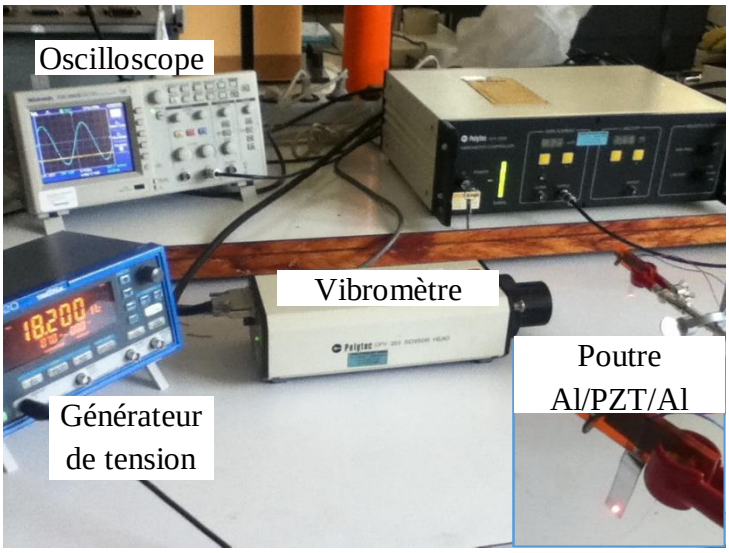


Figure 2.17 - Photographie du dispositif de mesure du coefficient d_{31}.

2.4.1 Influence de l'épaisseur de PZT

La conversion électromécanique dépend des propriétés piézoélectriques, c'est pourquoi la dépendance en épaisseur du coefficient d_{31} a été étudiée. Comme pour les propriétés ferroélectriques, des échantillons de PZT déposés sur RuO_2/Al et d'épaisseur comprise entre 1,8 et 4,2 µm sont expérimentés. Le comportement ferroélectrique des couches de PZT n'ayant pas montré de dépendance en fonction de l'épaisseur, il faut maintenant vérifier si l'épaisseur de la couche mince de PZT peut influencer les propriétés piézoélectriques.

Dans un premier temps, les droites du déplacement quasi-statique d_0 en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué sont tracées en Figure 2.18. Dans cette figure, la différence de coefficient directeur est importante entre les droites issues des échantillons de faibles épaisseurs et celles issues des échantillons de plus forte épaisseur.

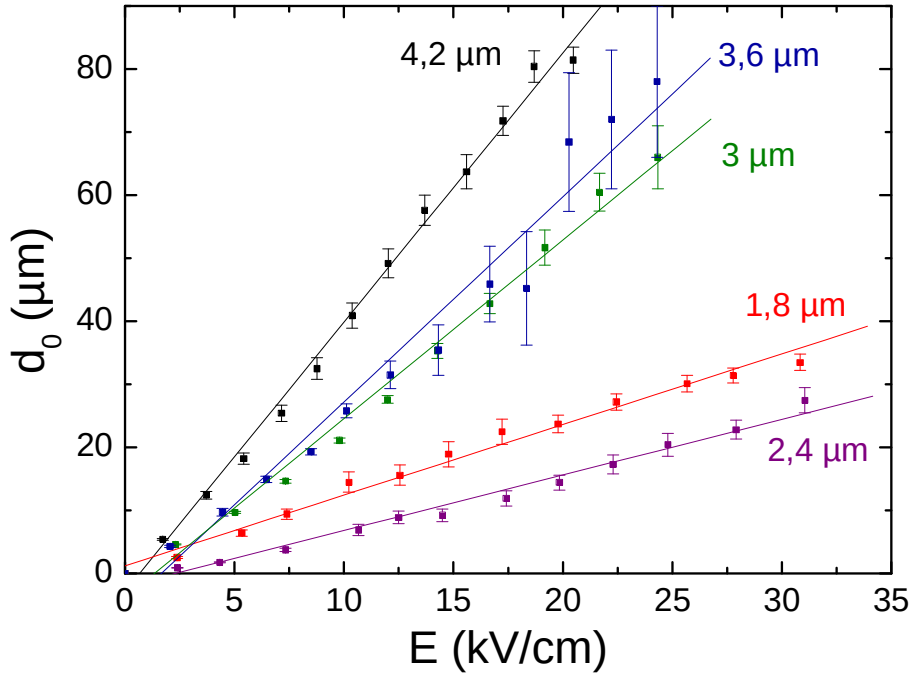


Figure 2.18 - Évolution du déplacement quasi-statique d_0 en fonction du champ électrique appliqué pour les différentes épaisseurs de PZT.

L'évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} en fonction de l'épaisseur du PZT est présentée en Figure 2.19. Pour les faibles épaisseurs (< 2,5 µm) le d_{31} a été mesuré autour de 12 pC/N alors que pour les épaisseurs supérieures à 3 µm, le d_{31} est multiplié par 2 et atteint 27 pC/N pour 4,2 µm de PZT. Une augmentation brutale du coefficient piézoélectrique est observée lorsque l'épaisseur de PZT varie de 2,4 à 3,0 µm. Cependant, pour les faibles épaisseurs (< 2,5 µm), des difficultés ont été rencontrées lors de la polarisation avec certains échantillons qui étaient en court-circuit. Cela peut signifier que les propriétés isolantes des premières couches de PZT déposées sur l'aluminium sont moyennes et qu'il pourrait y avoir une diffusion d'éléments conducteurs depuis la couche de dioxyde de ruthénium. C'est une des explications possibles des faibles propriétés piézoélectriques de nos échantillons de PZT de faibles épaisseurs. Finalement, une épaisseur de PZT de 3 µm est un bon compromis entre une bonne qualité de matériau et une faible rigidité.

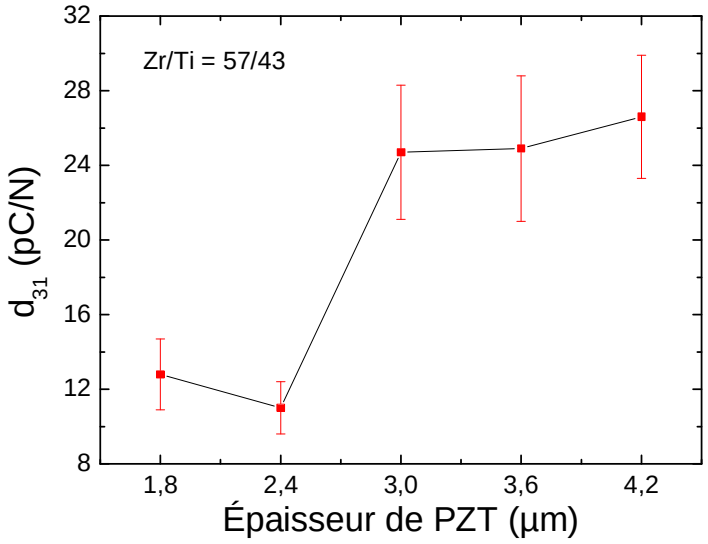


Figure 2.19 - Évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} en fonction de l'épaisseur de PZT.

2.4.2 Influence du rapport Zr/Ti

Les valeurs de d_0 obtenues pour différents rapports Zr/Ti sont tracées en Figure 2.20 en fonction de l'amplitude de la tension appliquée. La régression linéaire associée à chaque droite donne accès à la pente et donc au coefficient piézoélectrique d_{31} (cf. équation 2.1).

Les barres d'erreurs sont relativement faibles (< 10 %) et dépendent de la mesure expérimentale du déplacement. La valeur de d_0 est obtenue par la modélisation du déplacement en fonction de la fréquence pour chaque tension appliquée. Si la courbe expérimentale s'éloigne du modèle théorique, l'erreur sur les valeurs déduites de cette modélisation augmente.

Comme le coefficient piézoélectrique d_{31} est déterminé à partir de la pente de la droite $d_0 = f(V)$, l'erreur sur d_0 sera à prendre en compte pour le calcul de l'incertitude sur le d_{31}. Pour ce calcul, la formule reliant d_{31} à d_0 est utilisée. Les valeurs de module d'Young et de masse volumique sont issues de la littérature et considérées comme fixes. L'épaisseur est aussi considérée comme connue précisément. L'erreur relative sur la valeur de d_{31} est alors exprimée en fonction des erreurs relatives sur le d_0 et sur la longueur de poutre l_P. La formule pour déterminer l'incertitude sur le d_{31} est donc :

$$\frac{\Delta d_{31}}{d_{31}} = \frac{\Delta d_0}{d_0} + \frac{2\Delta l_P}{l_P} \qquad 2.2$$

L'évolution du coefficient piézoélectrique transverse des couches minces de PZT avec et sans RuO_2 en fonction de la variation du taux de Zirconium est donnée en Figure 2.21.

Sans RuO_2, les valeurs de d_{31} obtenues sont croissantes pour 0,4 < x < 0,48. Le maximum de d_{31}, soit environ 14 pm/V, est obtenu pour les compositions 52/48 et 54/46. Puis quand le taux de Zirconium augmente encore, le coefficient piézoélectrique diminue.

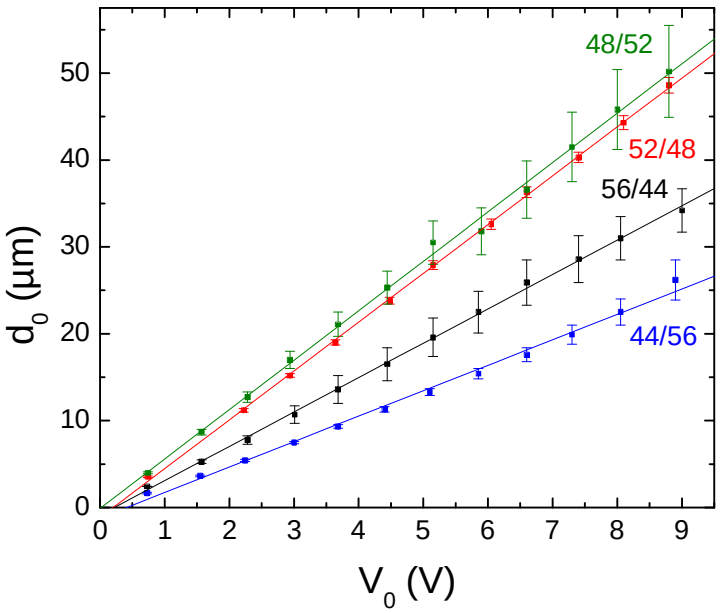


Figure 2.20 - Tracé du déplacement quasi-statique d_0 en fonction de l'amplitude de la tension appliquée au PZT pour différentes compositions Zr/Ti.

L'écart observé pour les compositions comprises entre 48/52 et 58/42 n'est pas significatif vu l'incertitude de mesure. Parmi ces six compositions, il est difficile de définir une composition plus favorable. La tendance de la variation amène à penser que la composition qui donne accès au d_{31} le plus élevé se trouve bien vers 54/46. Mais il serait intéressant de pouvoir confronter ces mesures avec celles issues d'une autre méthode de mesure.

Concernant les céramiques de PZT, elles ont un coefficient d_{31} de l'ordre de 274 pm/V [73] soit environ 20 fois supérieur à la valeur maximale (14 pm/V) obtenue pour les couches minces de PZT/Al. Pour le PZT en couche mince, les valeurs les plus élevées données dans la littérature sont proches de 150 pm/V [74], ce qui correspond à 10 fois le d_{31} trouvé lors de notre étude. Cependant, le caractère original de nos couches minces (dépôt sur une feuille d'aluminium commercial) ne permet pas une comparaison directe aux données bibliographiques.

De plus, l'ajout de la couche intermédiaire de dioxyde de ruthénium provoque une augmentation importante du d_{31}. Il est multiplié par un facteur moyen de 2,7 pour les différents rapports Zr/Ti étudiés. Avec RuO_2, l'évolution observée auparavant reste valable. En effet, lorsque le PZT cristallise dans la phase quadratique ($x < 0,48$), le coefficient piézoélectrique augmente avec le taux de Zr. Cependant, la valeur maximale observée n'est pas proche de la FPM mais pour un rapport Zr/Ti de 58/42 (d_{31} = 33 pC/N). Ce maximum est toujours légèrement inférieur aux valeurs de d_{31} observées dans la littérature [75], [76] mais, au regard des applications potentielles, le déficit en d_{31} pourra être compensé par la flexibilité remarquable du PZT/Al, les faibles fréquences de travail auxquelles les structures seront sollicitées ainsi que le faible coût de fabrication. C'est pourquoi ces films minces de PZT ultralégers sont prometteurs pour des applications telles que les capteurs de flux de gaz, l'électronique souple ou la récupération d'énergie.

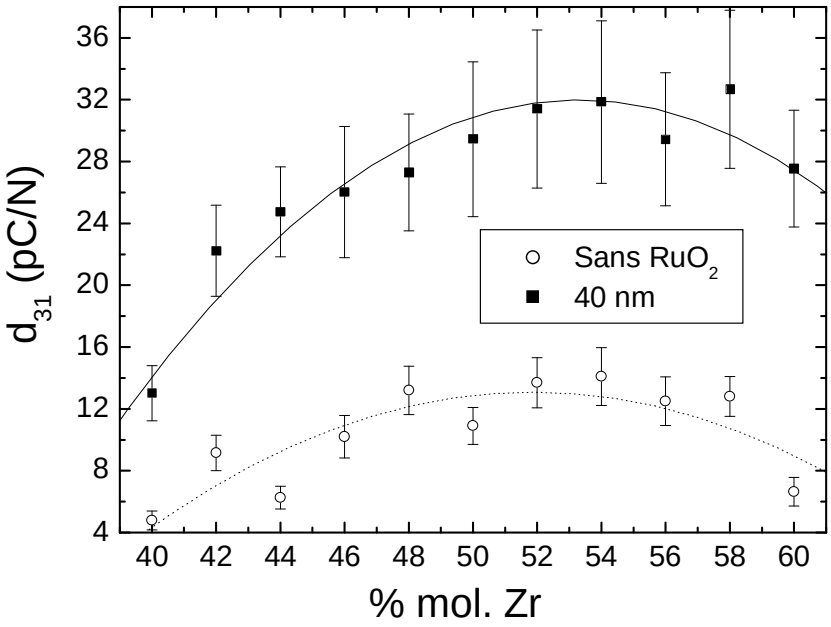


Figure 2.21 - Évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} en fonction du taux de zirconium pour du PZT/Al et PZT/RuO_2/Al.

Néanmoins, il est difficile de choisir une composition optimale du fait des incertitudes sur les mesures du d_{31} pour les taux de Zr entre 52 et 58. Si l'on prend en compte l'ensemble de la courbe, il semble que le maximum se trouverait proche de la FPM, ce qui concorde avec l'observation faite sans RuO_2. Dans tous les cas, la composition donnant le coefficient piézoélectrique transverse maximal est décalée vers la phase rhomboédrique par rapport à la FPM.

2.5 Conclusion

Les influences de l'épaisseur du RuO_2 et du PZT ont permis de déterminer une structure représentant un bon compromis entre les propriétés obtenues et le temps de fabrication. Une couche d'oxyde intermédiaire de 40 nm de RuO_2 ainsi qu'une épaisseur de PZT de 3 µm sont suffisantes pour améliorer les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des couches minces de PZT.

L'étude du taux de Zr dans les couches minces de PZT sur aluminium ne permet pas de définir une composition Zr/Ti préférentielle, que ce soit par les caractérisations structurales ou par les caractérisations diélectriques et électromécaniques. Ces dernières permettent quand même la comparaison des couches minces réalisées avec la littérature. Néanmoins, le PZT cristallisé dans la phase rhomboédrique a de meilleures propriétés piézoélectriques, qui sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature comme démontré ci-dessous. Les valeurs plus élevées sont obtenues sur des substrats rigides supportant une forte température de cristallisation.

Tableau 2-2 : Comparaison du coefficient piézoélectrique d_{31} avec la littérature.

Référence	Substrat (épaisseur)	Rapport Zr/Ti	Epaisseur PZT (µm)	$\lvert d_{31} \rvert$ (pC/N)
[77] (2010)	MgO (NC)	52/48	2,8	48,6
[74] (2010)	Si (120 µm)	53/47	3,3	150
[78] (2011)	Si (30 µm)	NC	5	12
[79] (2013)	SiO_2 (1,06 µm)	52/48	0,53	127,8
[76] (2013)	Si (356 µm)	52/48	2	93,5
[80] (2013)	Si (7,8 µm)	~ 52/48	1	118,9
[6] (2013)	Si (20 µm)	52/48	1	55
[81] (2014)	Si (10 µm)	52/48	1,9	95
Ce travail	Al (16 µm)	52/48 à 56/44	3	~ 30

Finalement, ces études nous ont permis de s'assurer de l'effet bénéfique de la couche d'oxyde intermédiaire sur les propriétés ferroélectriques et piézoélectrique des films minces de PZT déposé sur de l'aluminium. Cette couche agit bien comme une barrière de diffusion à l'interface PZT aluminium et protège le PZT d'une densité trop importante de lacunes d'oxygène. L'épaisseur de 40 nm de RuO_2 sera aussi testée pour les études de récupération d'énergie. De plus, la flexibilité importante observée et le déplacement en mode actionneur d'environ 1 mm (sous ~ 8 V) sont prometteurs pour les applications électromécaniques qui requièrent de larges déplacements sous de faibles tensions.

Chapitre 3

3 Couches minces piézoélectriques de PZT sur substrat polymère

Sommaire

3.1 Introduction 74

3.2 Procédé de transfert du PZT 74

3.2.1 Couche d'accroche Ni 75

3.2.2 Soudage du PZT au substrat polymère 78

3.2.3 Gravure du substrat initial en aluminium 81

3.3 Structures réalisables 82

3.3.1 Métal Isolant Métal 83

3.3.2 Électrodes interdigitées 84

3.4 Caractérisation de la structure MIM 84

3.4.1 Polarisation 85

3.4.2 Propriétés diélectriques 87

3.5 Caractérisation de la structure IDE 89

3.5.1 Polarisation 89

3.5.2 Propriétés diélectriques 91

3.6 Conclusion 92

3.1 Introduction

Les films minces piézoélectriques sont largement étudiés pour la récupération d'énergie du fait de leur aptitude à convertir les déformations mécaniques en énergie électrique [75], [82]–[84]. De par ses propriétés piézoélectriques supérieures, $Pb(Zr,Ti)O_3$ est le matériau le plus utilisé pour la récupération d'énergie piézoélectrique. Afin d'obtenir une grande flexibilité, les films minces de PZT doivent être déposés sur un substrat flexible telles que les feuilles de polymères. Le procédé de dépôt du film piézoélectrique requiert un traitement thermique élevé pour cristalliser le PZT et assurer de bonnes propriétés piézoélectriques, mais l'étape de cristallisation n'est pas compatible avec la faible température de fusion des substrats polymères.

Comme les propriétés mécaniques des films minces piézoélectriques dépendent fortement des propriétés structurales du substrat, la récupération d'énergie à faible fréquence de vibrations n'est pas compatible avec des substrats de fortes épaisseurs ou de haute densité massique. La solution proposée dans le chapitre précédent était de déposer le PZT sur une fine feuille métallique qui est compatible avec le procédé de fabrication et assure la flexibilité nécessaire à l'application visée. Il a été montré que le PZT déposé par voie chimique (spin-coating) sur une feuille d'aluminium commerciale est un matériau intéressant grâce à la combinaison de sa très grande flexibilité et de ses bonnes propriétés piézoélectriques. Mais l'utilisation d'un substrat métallique conduit à une structure Metal-Isolant-Metal (MIM) qui n'est pas la mieux adaptée pour les applications de récupération d'énergie.

La mise en place d'électrodes interdigitées (IDE) permet de réduire drastiquement la capacité linéaire du générateur piézoélectrique et d'utiliser le mode piézoélectrique 33 qui est 3 fois plus efficace que le mode 31. Cependant, pour obtenir cette structure, il est nécessaire de s'affranchir du plan de masse que constitue la feuille d'aluminium. La méthode développée sera détaillée dans ce chapitre ainsi que les caractérisations des assemblages PZT/polymère obtenus, pour des structures MIM et IDE.

3.2 Procédé de transfert du PZT

Ce paragraphe présente la méthode de transfert du PZT depuis l'aluminium vers un substrat polymère. Elle est composée de trois étapes principales qui consistent à : (1) améliorer l'adhésion entre le PZT et le futur substrat polymère par le dépôt d'une couche d'accroche, (2) lier la couche active au substrat polymère par une technique de thermo-soudage et (3) retirer la feuille d'aluminium par une gravure chimique. Au cours de ce transfert, toutes les étapes sont réalisées par voie chimique, facilitant ainsi un éventuel transfert industriel du procédé. Les différentes structures du procédé de transfert du PZT sont présentées en Figure 3.1.

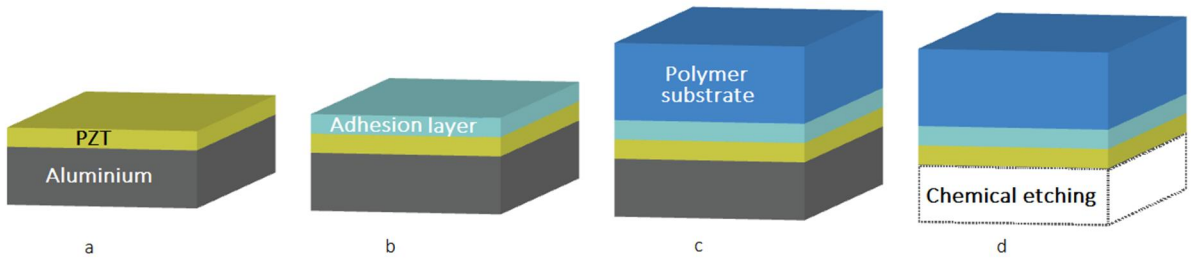


Figure 3.1 - Schéma des quatre structures du procédé de transfert du PZT depuis l'aluminium vers un substrat polymère.

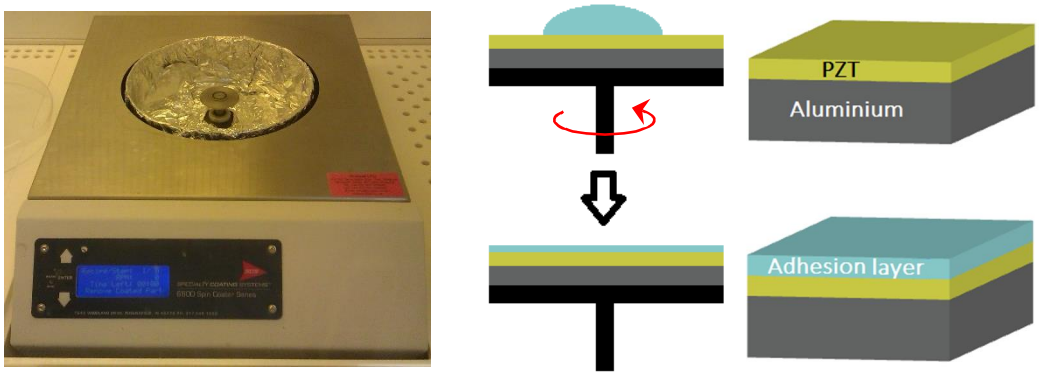
3.2.1 Couche d'accroche

L'objectif de la couche d'accroche est d'assurer un lien fort entre le matériau actif et le substrat polymère. Lors des premiers essais sans couche d'accroche, la liaison n'était pas assez forte entre le substrat polymère et le PZT. Ce dernier se décrochait du substrat polymère lors de la gravure de l'aluminium. Pour améliorer l'adhésion entre le substrat polymère et le matériau piézoélectrique, une couche d'accroche déposée par spin-coating est ajoutée comme l'indique le schéma de la Figure 3.2. Cette couche d'accroche doit présenter une bonne adhérence sur le PZT et le substrat polymère. Par nature, l'accroche entre deux polymères est assez forte, c'est pourquoi la couche d'accroche est réalisée avec ce type de matériau.

Les polymères sont répartis en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les derniers cités durcissent avec un apport de chaleur alors que les thermoplastiques sont ramollis [85]. Dans les polymères thermodurcissables, les résines de polymères sont envisageables puisqu'il est possible de les déposer par spin-coating. Ces polymères possèdent un réseau tridimensionnel de macromolécules qui est obtenu par réticulation. Cette réaction chimique peut se déclencher par un traitement thermique et/ou par une exposition aux rayons ultra-violets (UV). Dans ce dernier cas, la résine est dite photosensible. Ce sont ces résines particulières qui sont utilisées pour la réalisation de motifs par la méthode de photolithographie.

Cependant, dans la famille des thermoplastiques, les polymères mis en solution peuvent aussi être déposés par spin-coating. L'avantage des polymères thermoplastiques est leur plus grande flexibilité. De plus, les thermoplastiques ne nécessitent pas d'étape de réticulation et peuvent ainsi être mis en forme plus rapidement. Ce sont des polymères thermoplastiques, sous forme liquide, qui seront utilisés comme couche d'accroche.

Étant donné la méthode de dépôt choisie, l'épaisseur de cette couche d'accroche peut être facilement contrôlée en modifiant la vitesse du spin-coater et la viscosité de la solution. Un autre point positif lié à l'utilisation d'une couche d'accroche en polymère est le très faible impact sur la flexibilité de la structure finale.



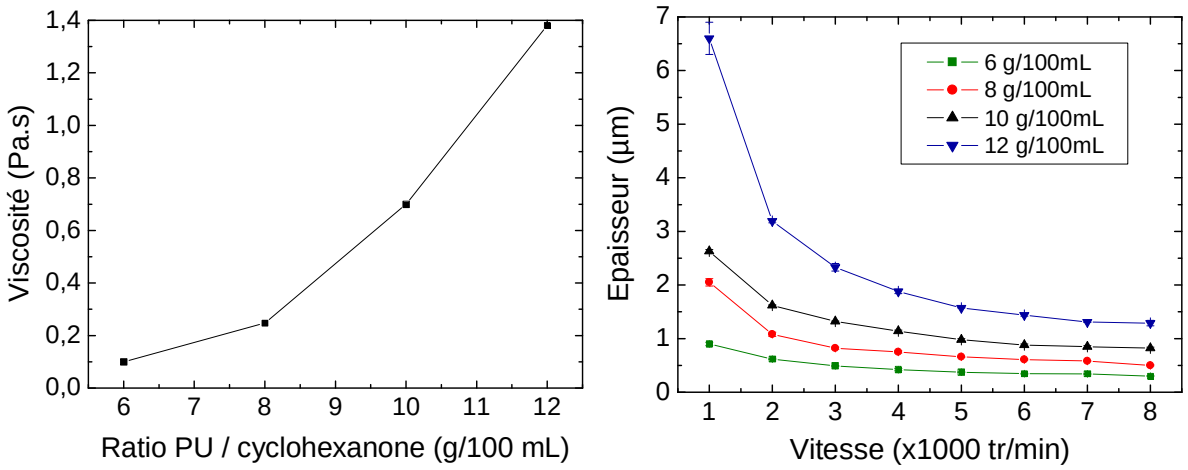
(a) (b)

Figure 3.2 - (a) Photographie du spin-coater, (b) schéma du dépôt de la couche d'accroche par spin-coating.

Plusieurs solutions de polymère ont été testées, et pour chacune d'entre elles, l'adhérence entre le PZT et le substrat polymère était améliorée. Avec les différentes couches d'accroches, la totalité du PZT peut être transférée sur le substrat polymère sans dégradation macroscopique (craquelures, trous, é). Le choix de la couche d'accroche ne sera limité que par les paramètres des procédés technologiques mis en î uvre. Ainsi, en fonction de la température nécessaire pour le soudage ou l'orientation des domaines piézoélectriques, certaines solutions de polymères ne pourront pas être utilisées du fait de leurs trop faibles températures de fusion. L'objectif final étant d'obtenir un matériau efficace à partir d'un procédé facilement transférable vers l'industrie, les étapes intervenant après le dépôt (recuit et/ou insolation UV) doivent aussi être limitées.

C'est pourquoi deux polymères ont été plus régulièrement utilisés : un polyuréthane (PU, Estane® 58887) et une solution adhésive commerciale, la NOA81 de Norland Products. La NOA81 est une solution de polymère de la famille des polyuréthanes sensibles aux UV. Dans les deux cas, une couche d'accroche d'épaisseur comprise entre 1,5 et 3 µm est déposée par spin-coating sur le PZT ayant été déshydraté au préalable. L'étape de déshydratation permet d'éviter la présence de molécules d'eau sur le PZT afin d'assurer une accroche optimale sur la surface entière. Ce traitement thermique est effectué à 100 °C pendant 5 minutes.

La solution de PU est réalisée au laboratoire à partir de billes de polymère dissoutes dans un solvant (diméthylformamide ou cyclohexanone). Ce procédé a été optimisé par Samuel Baron au cours de sa thèse [86]. Pour obtenir des couches de faible épaisseur, il faut une viscosité assez faible et c'est le cyclohexanone qui est utilisé comme solvant. Le DMF est plus adapté pour obtenir une solution plus visqueuse afin de réaliser des films plus épais. Ces films épais de PU ont été testés comme substrat et cette utilisation sera discutée dans le prochain paragraphe. Pour chaque solution, les billes de polymère sont séchées pendant 3 h à 180 °C avant d'être ajoutées au solvant préalablement chauffé à 80 °C. Le ratio poids/solvant est ajusté pour obtenir la viscosité souhaitée. L'agitation magnétique sur une durée de 20 h à l'aide d'un barreau aimanté améliore la dissolution des billes de polymères dans le solvant. Un dégazage d'une journée est nécessaire afin d'obtenir une solution sans bulle d'air. Pour chaque viscosité de solution obtenue, la variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse du spin-coater a été mesurée. La Figure 3.3 récapitule l'étude réalisée avec les solutions de PU.



(a) (b)

Figure 3.3 - (a) Évolution de la viscosité des solutions de PU en fonction du ratio PU/cylohexanone. (b) Epaisseurs des couches de PU déposées à différentes vitesses de rotation.

La viscosité augmente logiquement avec le ratio polymère/solvant et pour chaque viscosité testée, l'épaisseur diminue lorsque la vitesse de dépôt est accélérée. Pour les essais concernant la couche d'accroche, nous avons choisi d'utiliser la solution 10 g/ 100 ml puisque l'épaisseur varie entre 2,6 µm et 0,8 µm. Ainsi, pour une vitesse de 2000 tr/min, une couche d'accroche de 1,6 µm est obtenue. Après le dépôt, la couche de PU doit subir un traitement thermique à 95 °C pendant 5 minutes afin d'évaporer les solvants. Ces paramètres sont suffisants pour obtenir une liaison solide entre le PZT et le substrat polymère. Cependant, cette couche d'accroche possède un inconvénient puisqu'elle ne supporte pas de traitement thermique plus élevé (> 95 °C) sans se déformer. Or, l'étape de polarisation des électrodes interdigitées nécessite à minima une température de 100 °C pour faciliter l'orientation des domaines ferroélectriques dans le matériau. Des tests non concluants de polarisation du PZT avec des IDE ont été réalisés avec une couche d'accroche en PU. La structure obtenue se froissait lors de la montée en température, faisant apparaître des cloques sur la surface de l'échantillon comme cela est montré en Figure 3.4. Ces déformations sont à l'origine de court-circuit et/ou de perte de continuité sur les électrodes.

Pour remédier à ce problème de limitation en température, la couche d'accroche a ensuite été réalisée à partir de NOA81. Cette solution diffère peu de celle présentée auparavant hormis le remplacement du traitement thermique post-déposition par une exposition aux UV, pour le séchage du polymère. L'épaisseur des films déposés en fonction de la vitesse du spin-coater est donnée en Figure 3.5. Comme pour le PU, une décroissance de l'épaisseur est bien observée avec l'augmentation de la vitesse. La viscosité de la NOA81 est de 0,3 Pa.s et les films obtenus ont une épaisseur plus importante que celle des films de PU pour une même vitesse de rotation. Pour une rotation de 8000 tr/min, l'épaisseur de la couche d'accroche est d'environ 3 µm. L'exposition aux rayons UV pour l'évaporation des solvants dure 1h30 et permet d'obtenir une couche bien réticulée. La structure ainsi obtenue résiste mieux aux traitements thermiques puisque la plage de résistance des films exposés aux UV s'étend de -150 à 125 °C.

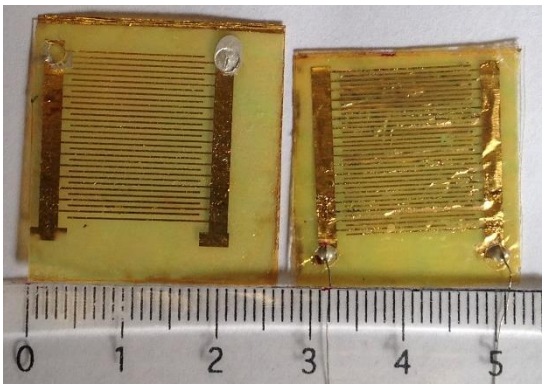


Figure 3.4 - Photo de deux échantillons de PZT transférés sur substrat polymère avec une couche d'accroche de PU de 1,5 µm : à gauche avant chauffage, à droite après chauffage pour faciliter l'orientation des domaines lors de la polarisation.

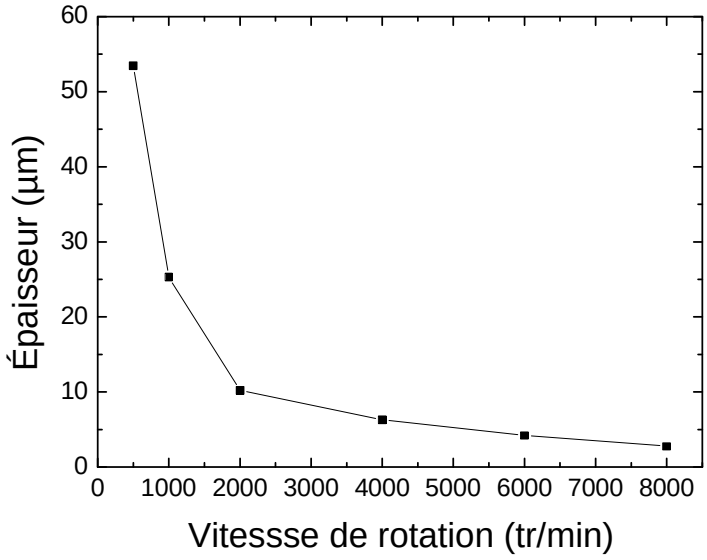


Figure 3.5 - Épaisseur des films de NOA81 déposés par spin-coating.

Les deux propositions sont fonctionnelles et le choix de l'une ou l'autre dépendra de la structure à réaliser par la suite. La NOA81 est utilisée lorsque la résistance à la température est nécessaire comme pour l'étape de poling avec des IDE. Une couche d'accroche en PU est plus rapide à déposer et peut suffire pour la réalisation de la structure Métal-Isolant-Métal (MIM) sur polymère.

3.2.2 Soudage du PZT au substrat polymère

La seconde étape du procédé de transfert du PZT depuis l'aluminium vers un substrat polymère consiste à attacher le nouveau substrat sur la couche d'accroche. Le procédé technologique utilisé ici est le thermo-soudage. Cela consiste à chauffer l'échantillon (~ 100 °C) mis en contact avec le second substrat afin de lier les deux couches de polymères. Pour cela, différents équipements ont été testés : une plaque chauffante, une plastifieuse de bureau ou une presse chauffante (Figure 3.6). Dans chaque cas, l'idée est d'assurer une bonne liaison entre la couche d'accroche et le substrat polymère avant et/ou pendant le traitement thermique. Il faut donc

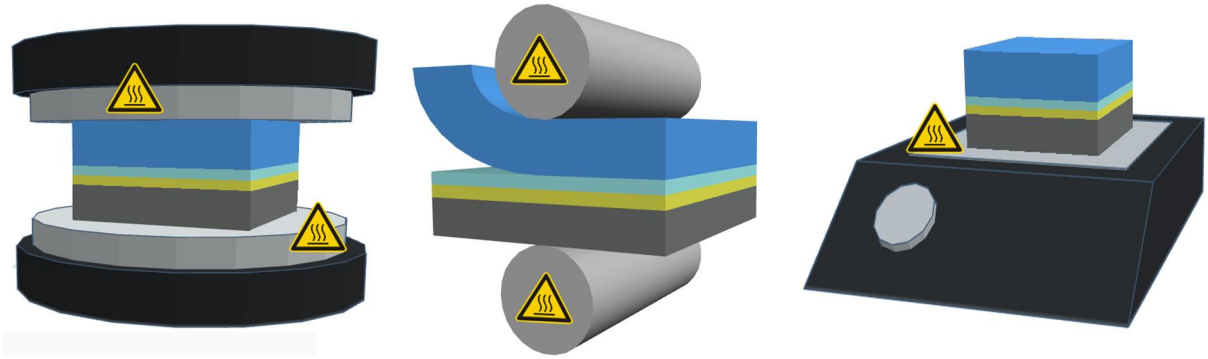
placer le substrat sur la couche d'accroche et limiter la présence de bulles d'air en utilisant un rouleau pour améliorer le contact entre les deux couches.

L'utilisation de la presse chauffante permet de chauffer tout en appliquant une pression sur l'échantillon. Cette méthode possède l'avantage d'un apport de chaleur par les deux faces de l'échantillon. En effet, l'échantillon est placé entre deux plateaux chauffants qui sont ensuite resserrés. Une pression supplémentaire peut être ajoutée, mais même s'il est possible de contrôler la pression appliquée, les plus faibles pressions exercées à l'aide de la presse ont tendance à abimer l'échantillon. Par la suite, cette méthode ne sera plus utilisée car le contrôle de l'adhésion n'est pas possible.

La plastifieuse de bureau est un moyen rapide qui permet d'obtenir un soudage de bonne qualité entre les deux couches de polymères mais le contrôle de la pression appliquée à l'échantillon n'est pas possible. Ici, l'échantillon passe entre plusieurs rouleaux chauffants ce qui peut provoquer des déformations sur la structure obtenue. Cette technique assure une très bonne adhésion entre les couches, évitant la plupart du temps les bulles d'air à l'interface substrat polymère-couche d'accroche. Cette méthode ne permet ni de contrôler la température, ni la pression. Ainsi, pour adapter le procédé aux spécificités d'un échantillon, ce n'est pas la plastifieuse qui sera utilisée.

La plaque chauffante est la méthode qui permet l'observation la plus facile du processus de soudage entre les polymères. Il suffit de positionner correctement l'échantillon et le futur substrat et d'assurer une liaison constante en évitant la formation de bulle d'air. Pour ce point, il est possible d'utiliser une roulette de tapissier au moment du soudage pour chasser les bulles d'air. En respectant ces paramètres, il est assez simple d'obtenir la structure piézoélectrique sur un substrat polymère. Cette dernière méthode est la plus manuelle, et dépend fortement du soin apporté à l'étape de soudage. Une mauvaise manipulation peut entrainer un soudage de mauvaise qualité et limiter les réussites de transfert.

Une méthode alternative consistant à déposer directement un polymère épais sur l'échantillon a aussi été testée. Dans ce cas, le polymère utilisé comme substrat est issu d'une solution de PU dissous dans du N,N-diméthylformamide (DMF) avec un ratio 20 g/100 ml.



(a) (b) (c)

Figure 3.6 - Illustrations des différentes techniques utilisées pour le thermo-soudage du substrat polymère sur le PZT : (a) presse chauffante, (b) plastifieuse et (c) plaque chauffante.

Un applicateur de film est utilisé pour déposer la solution sur une plaque de verre, sur laquelle le film PZT/Al est apposé (voir Figure 3.7). La modification de l'ouverture de l'applicateur change l'épaisseur du film obtenu après séchage. Une fois le film polymère déposé, il est séché à 40 °C pendant 20 heures puis à 130 °C pendant 3 heures afin d'éliminer complètement le solvant du film. Ce procédé permet d'obtenir des films homogènes lors du dépôt sur plaque de verre. La présence de l'échantillon de PZT sur aluminium implique une surface non lisse lors du passage de l'applicateur. Cela a provoqué la présence de bourrelets de polymères aux abords du film piézoélectrique ainsi qu'une faible adhésion sur les contours du PZT. Malgré tout, le transfert du PZT sur PU épais a pu être réalisé par cette méthode. Les échantillons obtenus sont de qualités moindres que ceux issus des trois premières techniques de soudage, mais ils sont plus flexibles grâce au polymère utilisé (module d'Young : 29 MPa pour le PU contre 3 GPa pour le PET [87], [88]). Celui-ci est même trop souple puisqu'une fois le substrat aluminium retiré, le film PZT/PU se recroqueville à cause des contraintes mécaniques imposées par le matériau piézoélectrique. Ceci se produit aussi lorsque les épaisseurs de PU sont supérieures à 100 µm. Ces déformations importantes font apparaitre des défauts sur le PZT.

L'utilisation de cette technique de dépôt direct du substrat polymère sur l'échantillon pourrait être utilisée si les problèmes rencontrés sont résolus : planéité de l'échantillon sur la plaque de verre et diminution de la souplesse du polymère déposé.

Finalement, nous disposons de trois méthodes pour lier le PZT au substrat polymère. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients différents. L'inconvénient majeur à contrôler est la pression appliquée pour réaliser le transfert qui peut abimer l'échantillon. Pour terminer le transfert, il faut retirer le substrat initial en aluminium.

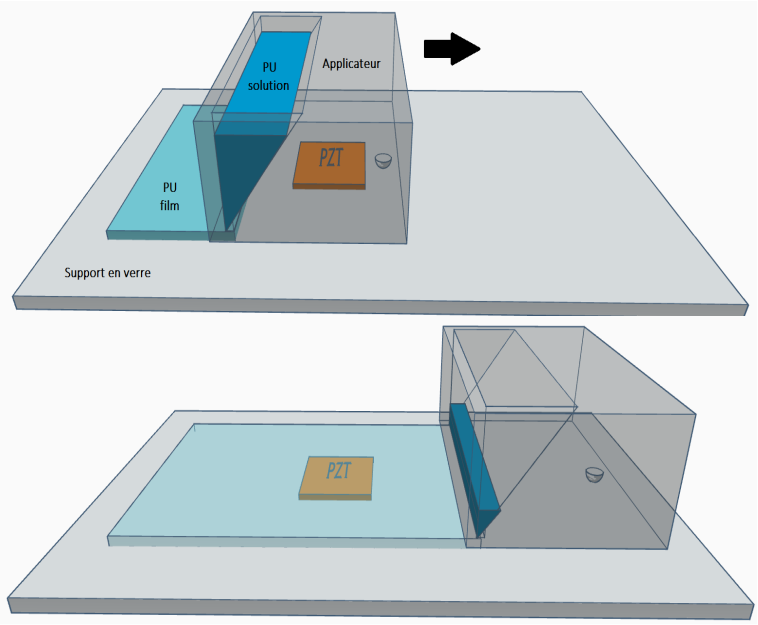


Figure 3.7 - Dépôt d'un film de polymère (PU) épais sur un échantillon PZT/Al à l'aide d'un applicateur de film.

3.2.3 Gravure du substrat initial en aluminium

Cette dernière étape consiste à attaquer chimiquement le substrat en aluminium. La difficulté est alors de trouver la solution efficace pour graver l'aluminium tout en laissant les autres couches intactes. Au laboratoire, la gravure de l'aluminium est généralement effectuée avec une solution acide qui permet d'obtenir des motifs d'électrode bien définis. Cette solution est composée de trois acides (phosphorique, nitrique et acétique suivant les proportions respectives de 61,4, 3,5 et 7,2 %) dilués dans de l'eau distillée. Cependant, cette solution acide n'est pas compatible avec les couches de polymères et de matériau actif. Les essais réalisés avec la solution acide mènent à un décollement du PZT depuis le substrat polymère. Lorsque l'aluminium est gravé sur toute son épaisseur à un endroit, le PZT commence à se détacher du film polymère. La cinétique de gravure du PZT est supérieure à celle de l'aluminium dans la solution acide, rendant impossible l'obtention de la structure PZT/polymère sans le substrat initial.

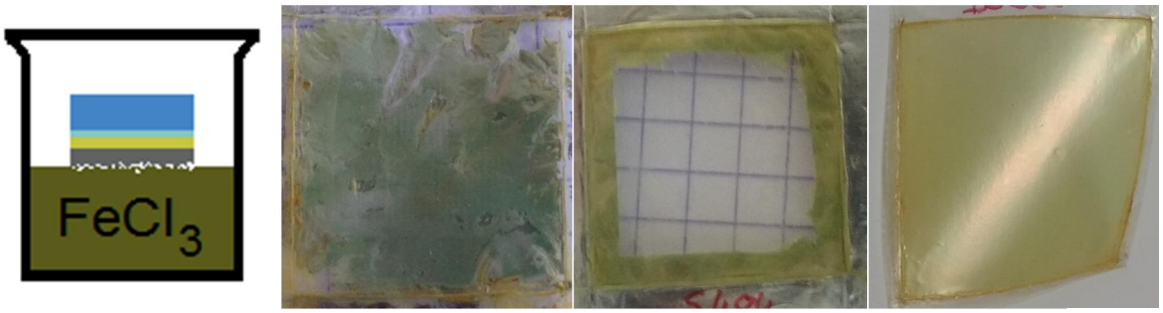
La solution a été trouvée avec l'utilisation d'un bain chimique de perchlorure de fer ($FeCl_3$), utilisé habituellement au laboratoire pour la gravure du cuivre notamment sur les polymères. Après des essais à différentes concentrations de perchlorure de fer, toutes se sont révélées efficaces mais avec des cinétiques différentes. Pour obtenir le procédé le plus rapide, il a été choisi d'utiliser une solution de perchlorure de fer pure. L'attaque de l'aluminium est alors réalisée en moins de 5 minutes et les autres couches de la structure sont laissées intactes. Il a été vu que le PZT et les polymères conservent leur intégrité même en cas de bain prolongé (> 2 h). La Figure 3.8 montre le procédé de gravure et l'allure des échantillons après gravure dans la solution acide ou dans le perchlorure de fer.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) sont présentés en Figure 3.9 - (a) pour le PZT sur aluminium et le PZT transféré sur polymère. Les pics du PZT sont identiques, seuls ceux des substrats sont échangés.

La photo effectuée au microscope électronique à balayage (MEB) de la Figure 3.9 - (b) montre la bonne adhésion du PZT avec la couche d'accroche et sur le substrat polymère. La structure réalisée est bien liée.

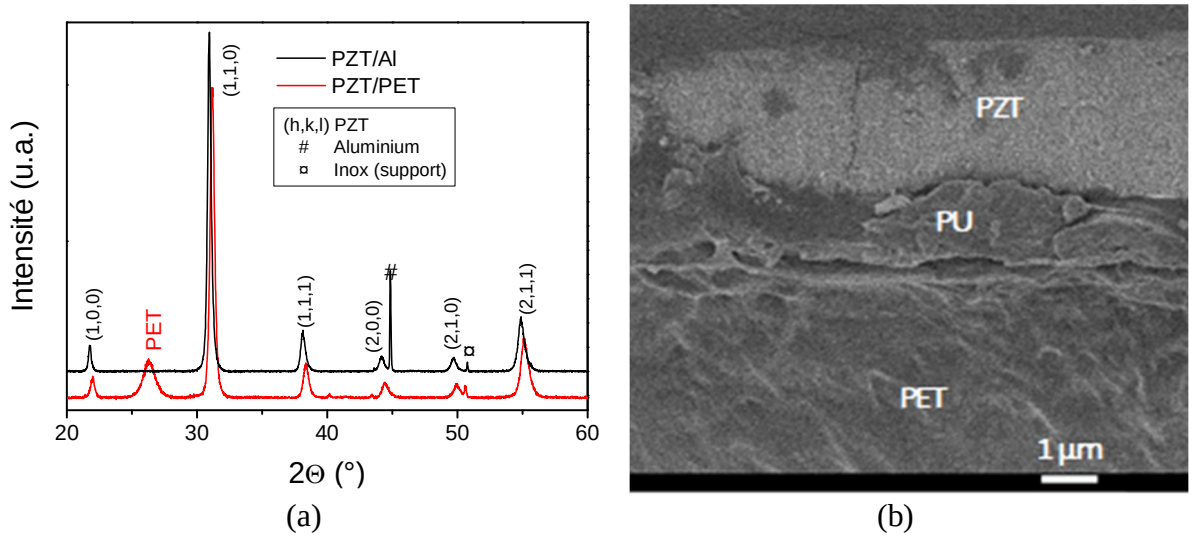
Un microscope à force atomique (AFM) a été utilisé pour mesurer la rugosité de surface de l'aluminium sur ces deux faces, brillante et mat (Figure 3.9 - (c) et (d)). Les valeurs de rugosité sont respectivement de 150 et 310 nm. La même mesure a été effectuée sur les surfaces de PZT révélées après gravure et les images résultantes sont données en Figure 3.9 - (e) et (f). Lorsque le PZT est déposé sur la face mat, la rugosité est de 320 nm alors qu'un dépôt sur la face brillante conduit à une rugosité de surface de 180 nm. La rugosité du substrat d'aluminium est transférée sur la première couche de PZT déposée.

Les propriétés structurelles du PZT transféré sur polymère sont identiques à celles du PZT sur aluminium. La couche de PZT est bien transférée dans son ensemble et la face révélée par la gravure de l'aluminium possède la rugosité de surface de l'aluminium sur lequel le PZT a été déposé.

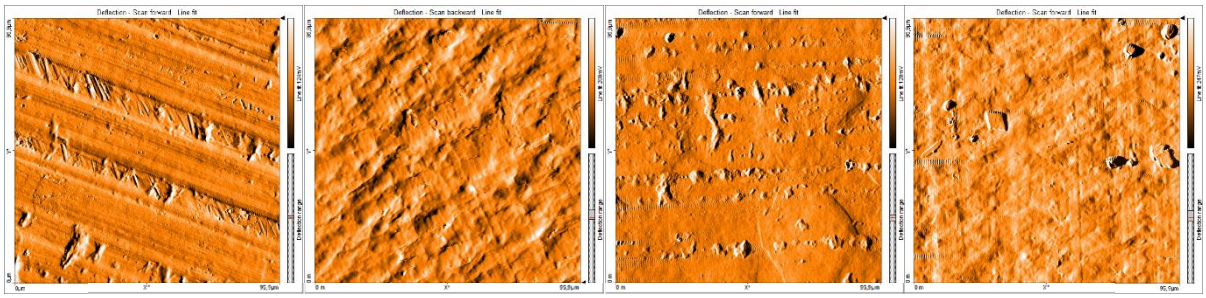


(a) (b) (c) (d)

Figure 3.8 - (a) Schéma de la gravure du substrat aluminium. Photos de PZT sur polymère : (b) gravure partielle avec la solution acide, (c) gravure totale (Al et PZT) avec la solution acide et (d) gravure sélective de l'aluminium avec $FeCl_3$.



(a) (b)



(c) (d) (e) (f)

Figure 3.9 - (a) Diagramme DRX du PZT sur aluminium et sur PET. (b) Photo MEB du PZT transféré sur PET. Images AFM de la surface de l'aluminium (c) brillant et (d) mat et des surfaces de PZT transféré après dépôt sur aluminium (e) brillant et (f) mat.

3.3 Structures réalisables

La couche de PZT transférée sur polymère, il faut maintenant étudier cette nouvelle structure. Pour ce faire, différentes géométries sont envisageables. La structure Métal-Isolant-Métal (MIM) va permettre la comparaison avec les échantillons de PZT déposés sur aluminium.

L'objectif principal du transfert sur polymère est de pouvoir s'affranchir du plan de masse afin d'obtenir une structure à électrodes interdigitées (IDE) qui doit améliorer les propriétés de conversion d'énergie du PZT.

3.3.1 Métal Isolant Métal

La structure MIM implique d'intercaler une électrode entre le PZT et le substrat polymère et de créer un accès sur cette électrode inférieure. Après le retrait de l'aluminium, une électrode supérieure est déposée sur le PZT afin de former un condensateur plan. Si cela peut sembler simple à mettre en î uvre, le point d'accès à l'électrode inférieure fragilise fortement la couche de PZT à cet endroit. En effet, sans substrat pour la soutenir, la couche de PZT est très fragile et se brise facilement. Il faut donc essayer de réduire les dimensions des puits de connexions ou de les combler par un matériau conducteur qui assurera le maintien mécanique de la couche de PZT à cet endroit. De plus, l'utilisation de la gravure chimique pour le retrait de l'aluminium implique d'utiliser des métaux résistants au perchlorure de fer pour la réalisation de l'électrode inférieure (côté polymère). Le platine et l'or peuvent être utilisés dans ce cas.

Le procédé de réalisation de ce type d'échantillon est résumé en Figure 3.10. Dans un premier temps, une électrode de platine est déposée sur l'échantillon PZT/Al. Ensuite, la couche d'accroche est ajoutée par spin-coating. Avant le séchage du polymère déposé, il est ouvert par contact avec de l'acétone. La colle conductrice est déposée à l'emplacement des ouvertures afin d'assurer un maintien et le futur contact électrique à travers le substrat polymère isolant. Le soudage du substrat polymère est effectué après alignement des ouvertures pour les contacts. Puis la feuille d'aluminium est retirée par une gravure chimique dans le perchlorure de fer. La finalisation de la structure MIM nécessite le dépôt d'électrodes par évaporation Joule à travers un masque mécanique. Cette structure possède l'avantage, une fois réalisée, d'être caractérisable en utilisant les mêmes méthodes que pour le PZT/Al. Ainsi, l'impact du transfert sur la qualité du matériau piézoélectrique pourra être déterminé.

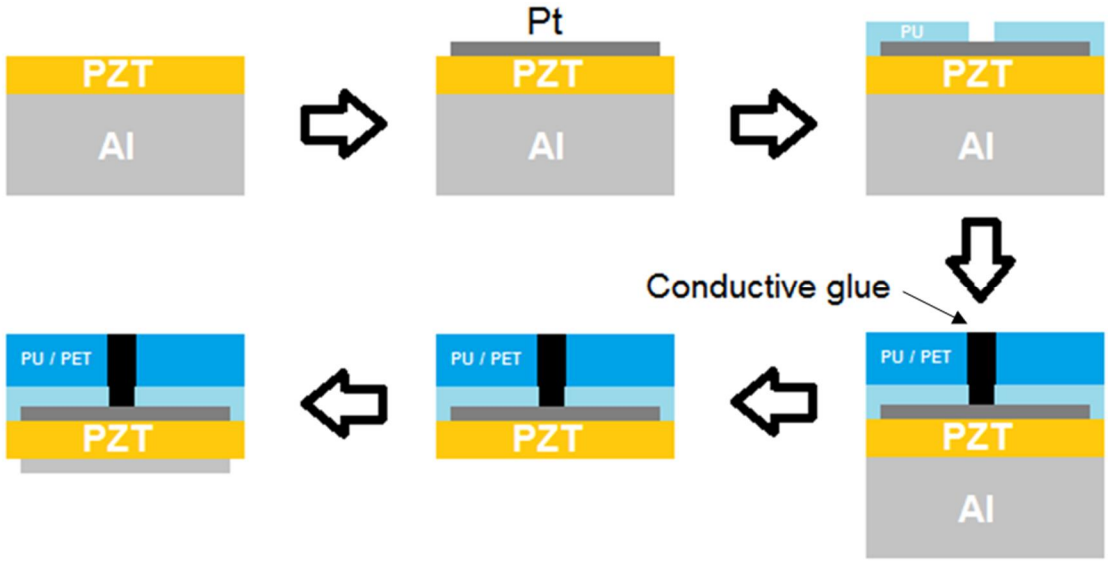


Figure 3.10 - Procédé de transfert du PZT sur substrat polymère pour la réalisation d'une structure MIM.

3.3.2 Électrodes interdigitées

L'utilisation des électrodes interdigitées (IDE) est recommandée dans la littérature pour la récupération d'énergie à partir de matériau piézoélectrique puisqu'elle permet de diminuer la capacité du générateur et d'utiliser le mode piézoélectrique 33 [89] (cf. Chapitre 1). Le transfert développé ici permet l'obtention d'une couche de PZT sur un substrat PET qui rend possible le design des IDE. Le dépôt des électrodes est effectué par évaporation Joule au travers de masques mécaniques.

L'utilisation de la photolithographie directement sur le substrat en aluminium n'a pas permis l'obtention des motifs IDE souhaités. L'épaisseur du substrat initial à graver est trop importante par rapport aux dimensions des électrodes à réaliser (largeur 200 µm et gap 100 à 400 µm, voir Figure 3.11). L'ouverture par gravure chimique sélective de l'aluminium pour obtenir la structure IDE ne résiste pas à la durée nécessaire pour graver l'épaisseur du substrat métallique.

Pour utiliser la photolithographie, il faudrait revoir les dimensions des masques pour essayer de réduire le rapport largeur des digits / épaisseur de l'aluminium. Une autre possibilité nécessitant plus d'étapes consisterait à retirer totalement le substrat d'aluminium, puis de déposer une électrode fine pleine plaque avant de graver le design des IDE.

Figure 3.11 - Schéma du masque de photolithographie utilisé pour les essais de réalisation des IDE.

3.4 Caractérisation de la structure MIM

Ce paragraphe doit permettre de comparer les propriétés du PZT transféré sur polymère en structure MIM à celles du PZT sur aluminium. Dans un premier temps, le PZT est polarisé afin de lui conférer des propriétés piézoélectriques macroscopiques. La seconde étape consiste à vérifier les propriétés diélectriques du matériau.

3.4.1 Polarisation

La méthode de polarisation utilisée pour les échantillons de PZT transféré en structure MIM est celle basée sur le circuit de Sawyer-Tower présentée dans le Chapitre 1. L'avantage de cette technique de polarisation est de pouvoir visualiser les cycles d'hystérésis polarisation - champ électrique appliqué (*P-E*) en parallèle de la polarisation. Ainsi, le contrôle de l'orientation des domaines du PZT est réalisé en temps réel. L'ouverture des cycles d'hystérésis valide un comportement piézoélectrique macroscopique.

Dans un premier temps, cette étude est réalisée pour une petite surface d'électrode déposée sur le PZT transféré. La petite surface doit permettre de limiter la présence de défauts dans la partie de PZT étudiée. Une électrode circulaire de 1 mm de diamètre est utilisée pour appliquer un champ électrique de 270 kV/cm au PZT transféré et obtenir le cycle présenté en Figure 3.12 - (a). Le champ coercitif est d'environ 120 kV/cm et la polarisation rémanente obtenue est 25 µC/cm^2. L'augmentation du champ électrique appliqué implique une augmentation de la polarisation rémanente et du champ coercitif, comme cela est visible sur la Figure 3.12 - (b).

Les cycles sont de plus en plus ouverts avec l'augmentation du champ électrique maximal. Cependant, la saturation du cycle n'est pas observée et pour la plus grande valeur de champ électrique appliqué, les bords du cycle sont arrondis. Cette forme est significative de pertes diélectriques élevées. Cette observation doit être confirmée par l'étude des propriétés diélectriques. Les valeurs de P_r et E_c sont reportées dans le Tableau 3-1 en fonction du champ électrique appliqué au PZT. L'ouverture des cycles *P-E* est bien confirmée par une augmentation importante de la polarisation rémanente et du champ coercitif. L'augmentation de la polarisation rémanente est intéressante mais pas pertinente car elle est due aux pertes et est contrebalancée par l'augmentation de E_c. De plus, la forme du cycle obtenue pour un champ électrique de 410 kV/cm laisse penser que les propriétés du PZT se dégradent si le champ électrique est trop important.

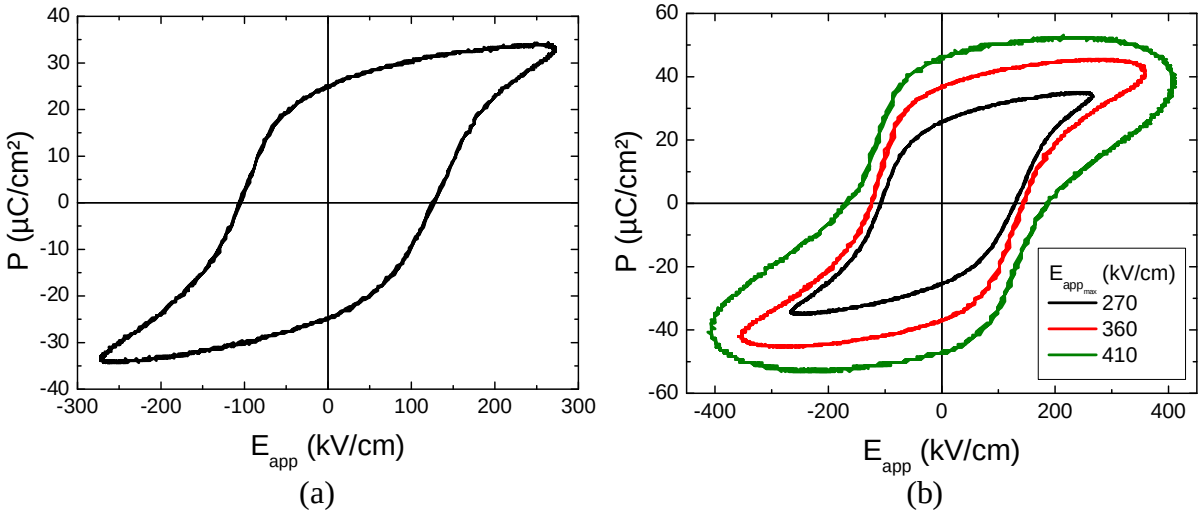


Figure 3.12 - Cycles d'hystérésis *P-E* du PZT transféré sur PET (Ø = 1 mm) en fonction du champ électrique appliqué : (a) 270 kV/cm, (b) 270, 360 et 410 kV/cm.

Tableau 3-1 : Évolution des propriétés ferroélectriques en fonction du champ électrique appliqué.

E_{app} (kV/cm)	P_r (µC/cm^2)	E_c (kV/cm)
270	25	120
360	37	135
410	46	180

Ces résultats encourageants, et notamment les valeurs de polarisation rémanentes obtenues, valident l'objectif principal de polarisation, c'est-à-dire une orientation macroscopique des domaines du PZT. Pour la suite, le champ électrique appliqué sera moins élevé que 400 kV/cm afin d'obtenir de bonnes propriétés ferroélectriques.

Il est possible de polariser le PZT transféré sur une petite surface, mais l'électrode utilisée avec le PZT sur aluminium était plus grande, 1 cm sur 3 mm. C'est ce format qui est étudié pour la comparaison des deux structures MIM.

Lors de l'étape de polarisation du PZT transféré, de nombreux claquages se sont produits. Cela a détérioré une partie de l'électrode. La surface d'origine S = 0,3 cm^2 n'est plus correcte Une mesure au microscope optique a permis d'estimer la perte de surface à 0,02 cm^2. La photo de l'électrode dégradée est présentée en Figure 3.13. Les surfaces d'électrode ayant été dégradées par les claquages sont repérées par des encadrés rouges. La nouvelle surface à prendre en compte pour les calculs des propriétés du PZT est S = 0,28 cm^2.

Les cycles d'hystérésis P-E du PZT/Al et du PZT/PET (pour les deux surfaces) sont présentés en Figure 3.14 pour un champ électrique appliqué de 300 kV/cm.

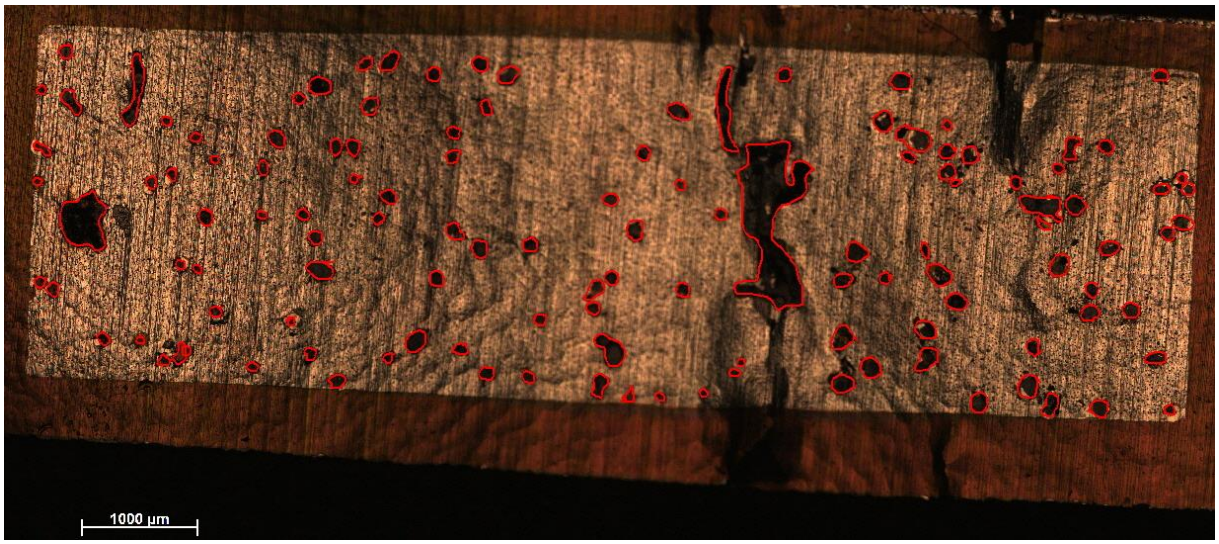


Figure 3.13 - Photo de la surface du PZT transféré sur PET après polarisation, les encadrés rouges représentent la surface d'électrode détruite par les claquages diélectriques.

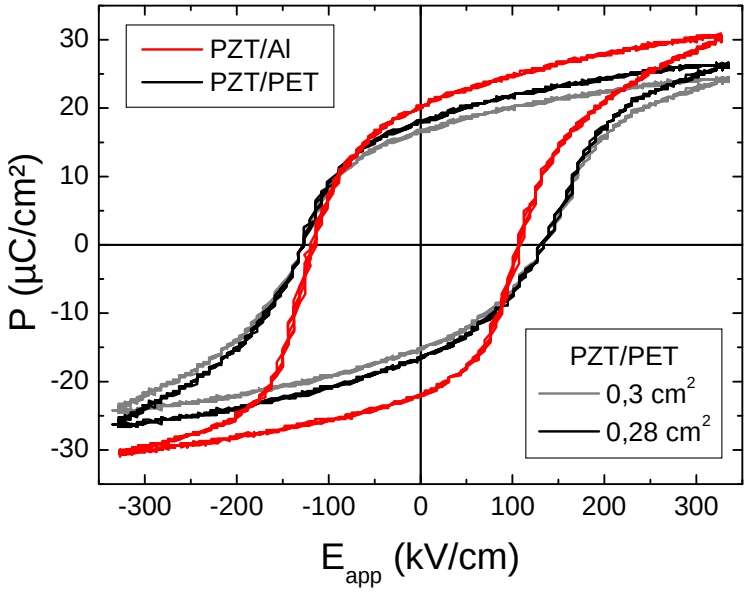


Figure 3.14 - Cycles d'hystérésis *P-E* du PZT déposé sur aluminium et transféré sur PET pour les surfaces d'origine et réelle.

Pour un même champ appliqué, le PZT transféré sur PET présente une plus faible polarisation rémanente, 16 et 17 µC/cm^2 pour les surfaces S et S' respectivement, contre 21 µC/cm^2 pour le PZT sur aluminium. Ceci est combiné à un champ coercitif légèrement plus élevé de 130 kV/cm pour le PZT transféré contre 115 kV/cm pour PZT/Al. Ces légères dégradations des propriétés ferroélectriques du PZT semblent indiquer que le procédé de transfert pourrait avoir un impact indésirable sur le matériau piézoélectrique. Il faut maintenant vérifier si les observations réalisées sur les propriétés ferroélectriques sont liées à une modification des propriétés diélectriques.

3.4.2 Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques sont étudiées pour une dimension d'électrode de 1 cm sur 3 mm. La comparaison des variations en fréquence des pertes et permittivité relative diélectriques est montrée en Figure 3.15. Le facteur de pertes diélectriques *tan*δ est relativement similaire pour les PZT sur aluminium et sur PET. Les valeurs à 1 kHz sont assez faibles et proches l'une de l'autre : 0,02 pour PZT/PET et 0,03 pour PZT/Al. Concernant la permittivité diélectrique relative ε_r, une légère différence est observée traduisant une petite diminution de cette propriété après transfert. A 1 kHz, les valeurs de permittivité diélectrique relative sont de 290 et 270 respectivement, pour le PZT transféré en se basant sur les surfaces S'et S, ainsi que 340 pour le PZT sur aluminium. Cette diminution confirme celles observées précédemment dans l'étude sur les propriétés ferroélectriques. Le Tableau 3-2, récapitulatif des propriétés des PZT/Al et PZT/PET transférés, indique clairement que la dégradation de la surface de l'électrode par les claquages diélectriques n'est pas la seule explication des diminutions observées dans ces études. La prise en compte de la surface réelle ne permet pas d'obtenir des propriétés similaires à celles du PZT sur aluminium. Le PZT transféré sur polymère subit donc une dégradation de ses propriétés lors du processus de transfert.

Tableau 3-2 : Récapitulatif des propriétés du PZT sur aluminium et transféré sur PET, avec et sans correction de la surface de l'électrode.

Propriété	PZT/Al	PZT/PET 0,3 cm^2	PZT/PET 0,28 cm^2
E_c (kV/cm)	115	130	130
P_r (µC/cm^2)	21	16	17
ε_r	340	270	290
tanδ	0,03	0,03	0,03

Une explication possible est que la solution de gravure réagisse très faiblement avec le PZT, dégradant la qualité de ce dernier. Lors de la phase de développement du procédé de transfert, les premiers essais de réalisation d'une structure MIM sur polymère ont été effectués avec des électrodes d'aluminium à l'interface PZT-polymère. Or, lors de l'étape de gravure de la feuille d'aluminium servant de substrat initial, l'électrode déposée sur le PZT, côté polymère, était aussi gravée, comme indiquée par la Figure 3.16.

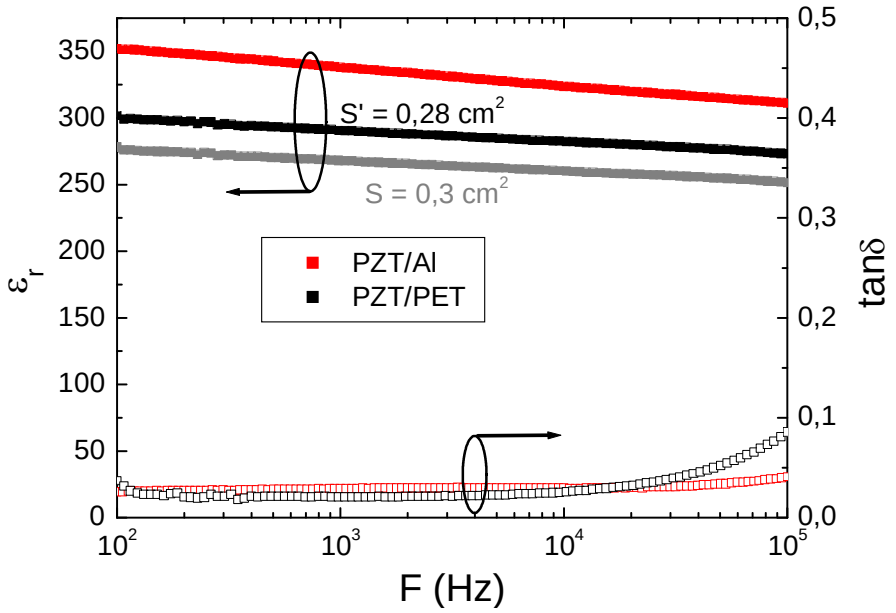


Figure 3.15 - Permittivité diélectrique relative et pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour le PZT sur aluminium et le PZT transféré sur PET.

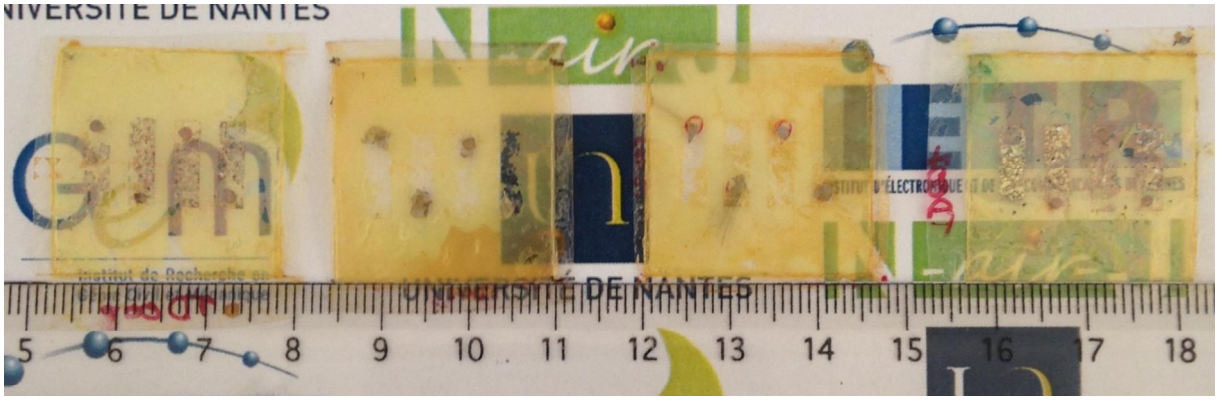


Figure 3.16 - Photo des échantillons de PZT transféré sur PET avec des électrodes en aluminium à l'interface PZT/PET gravées partiellement ou totalement.

Cette observation permet d'affirmer que la solution de perchlorure de fer traverse la couche de PZT. L'action principale de cette interaction PZT-$FeCl_3$ serait une augmentation de la porosité, qui entrainerait une diminution du caractère isolant du PZT. Cette explication est aussi basée sur le fait que plusieurs échantillons étaient court-circuités avant l'étape de polarisation, indiquant une plus faible qualité isolante du PZT.

De plus, il a été vu que la rugosité de surface du PZT transféré est directement liée à celle de la surface de la feuille d'aluminium. Or, la rugosité de cette dernière est proche de 200 nm. Il peut donc y avoir des problèmes d'effets de pointe à certains emplacements de l'électrode. Ainsi, le champ électrique pourrait être réparti de manière non-uniforme, provoquant les nombreux claquages diélectriques observés.

3.5 Caractérisation de la structure IDE

La structure d'électrodes interdigitées est la plus intéressante pour la récupération d'énergie. C'est pour obtenir cette structure que le procédé de transfert a été développé. Dans ce paragraphe, la polarisation des échantillons de structure IDE et leurs propriétés diélectriques sont discutées.

3.5.1 Polarisation

La première étape qui suit le dépôt des IDE consiste à orienter les domaines du PZT afin de conférer des propriétés piézoélectriques macroscopiques au micro-générateur. Contrairement à la structure MIM, dans laquelle l'écart entre les électrodes est faible (épaisseur de la couche mince, 3 µm), la tension qui doit être appliquée avec les IDE est très élevée, quelques milliers de volt. En effet, c'est l'amplitude du champ électrique appliqué au PZT qui est importante et celle-ci dépend de l'espace entre les électrodes (300 µm pour les IDE). Le schéma de la Figure 3.17 présente la différence de la dimension inter-électrodes entre les deux structures.

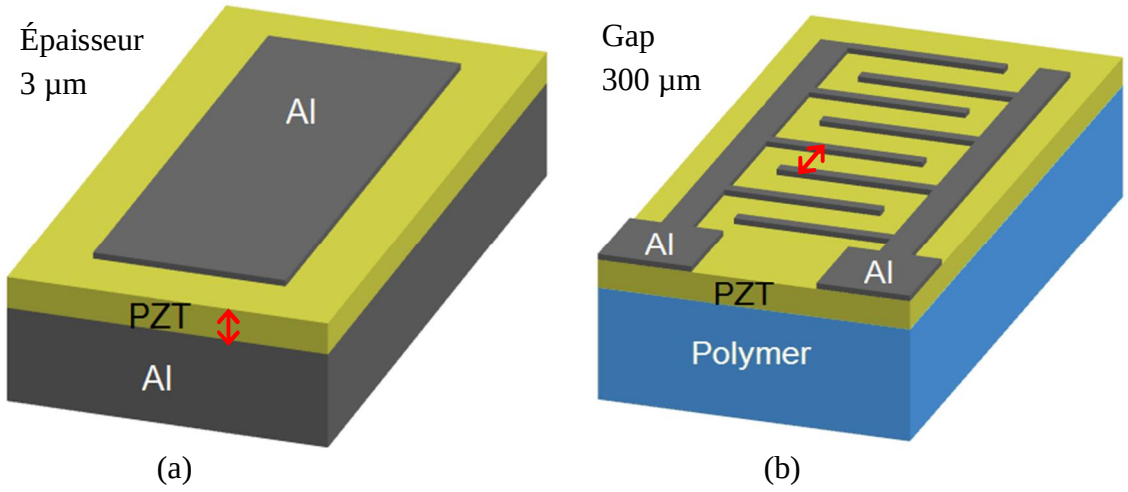


Figure 3.17 - Schémas des structures (a) MIM et (b) IDE : comparaison de la distance inter-électrodes.

Le dispositif utilisé pour la polarisation du PZT en structure MIM ne suffit plus pour orienter les domaines avec la structure IDE. C'est pourquoi un nouveau banc de polarisation a été utilisé. Il consiste en un générateur de haute tension continue et une plaque chauffante. Ce banc expérimental a été présenté dans le Chapitre 1.

La différence majeure avec le dispositif utilisé pour la structure MIM réside dans l'impossibilité de tracer des cycles de polarisation *P-E* pour vérifier l'état de polarisation. La tension électrique appliquée à l'aide du générateur DC est supérieure à la tension alternative délivrée par l'amplificateur de tension disponible au laboratoire. Le circuit de Sawyer-Tower ne permet pas d'obtenir les cycles pour les structures IDE, mais la tension alternative maximale permet d'observer une ouverture du cycle. Un exemple de cycle obtenu est présenté en Figure 3.18 pour une tension de 4,5 kV appliquée à une structure IDE possédant un espace interdigits de 300 µm. L'échantillon a été polarisé à 50 kV/cm pendant 2 heures à 100 °C. Cependant, cela ne donne pas accès à l'état réel de polarisation.

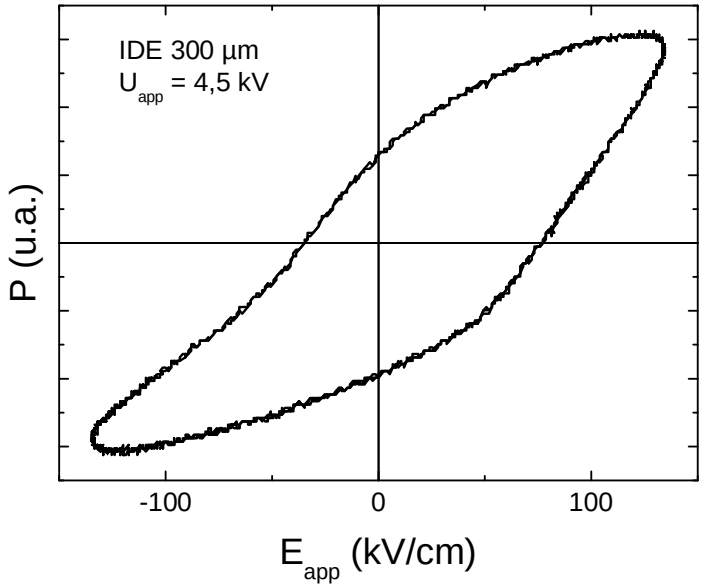


Figure 3.18 - Cycle d'hystérésis *P-E* pour une tension appliquée de 4,5 kV à la structure IDE (gap = 300 µm).

La tension appliquée est adaptée en fonction de la géométrie des IDE et plus spécialement de l'espace interdigits. D'une manière générale, plus l'espace interdigits est grand, plus la capacité sera faible et donc, plus la tension de sortie du PZT excité mécaniquement sera élevée. Mais il faut aussi considérer que l'agrandissement de l'espace interdigits implique une tension plus importante pour appliquer un champ électrique suffisamment élevé pour orienter les domaines.

Plus spécifiquement, pour le cas présenté dans ce manuscrit, l'espace entre les électrodes est 100 fois plus grand pour les électrodes interdigitées que pour la structure MIM. Par contre, en raison du risque de claquage diélectrique plus élevé dans le cas de la structure IDE, un champ électrique de 100 kV/cm est appliqué, contre 300 kV/cm pour les échantillons MIM. L'amplitude de la tension délivrée par le générateur DC doit être 33 fois plus grande que celle délivrée par le générateur AC. Une tension de 3 kV est nécessaire avec les IDE, quand seulement 90 V suffisaient pour la structure MIM.

3.5.2 Propriétés diélectriques

La mesure des propriétés diélectriques permet de connaitre la capacité linéaire du micro-générateur ainsi que les pertes diélectriques associées. La mesure est réalisée pour un signal de fréquence comprise entre 1 kHz et 10 MHz. Les données obtenues sont tracées en Figure 3.19. Comme attendu pour cette structure, la capacité linéaire mesurée est beaucoup plus faible (~ 1,5 pF à 1 kHz) que celle du PZT en structure MIM (~ 30 nF à 1 kHz). Cette différence est due à l'écartement des électrodes qui est 100 fois plus grand en structure IDE, 300 µm contre 3 µm pour la structure MIM. Cependant, la comparaison directe des valeurs de capacité n'est pas forcément significative puisque la capacité linéaire dépend aussi de la surface d'électrode. Or, pour la structure IDE, il est difficile de connaitre la surface d'électrode réellement mis en jeu car un nombre important de digits peuvent être déconnecté par un claquage diélectrique localisé. Ce phénomène de « self-healing » décrit précédemment (voir Chapitre 2) est plus contraignant avec les électrodes interdigitées puisque chaque claquage peut potentiellement mettre un digit en circuit ouvert.

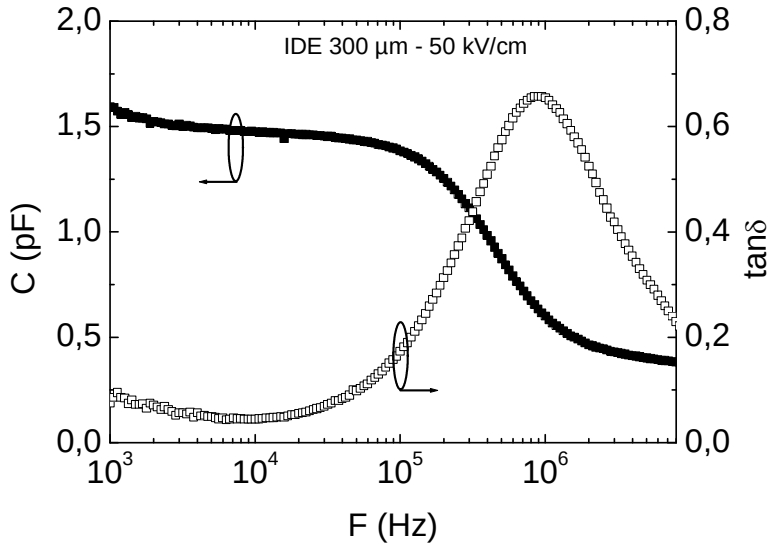


Figure 3.19 - Évolution de la capacité et des pertes diélectriques d'un micro-générateur en structure IDE.

Si la perte d'un ou plusieurs digits n'empêche pas la fonctionnalité du micro-générateur, c'est un inconvénient majeur pour l'étude de la permittivité diélectrique puisque la surface ne peut être connue précisément. C'est pourquoi, dans la Figure 3.19, c'est la capacité linéaire et non la permittivité diélectrique relative qui est tracée.

Un autre point important à noter est la valeur des pertes diélectriques. Celles-ci sont assez élevées, entre 0,1 et 0,7, soit au moins 4 fois plus que la valeur moyenne des pertes mesurées en structure MIM (0,025). Il semble donc que le transfert du PZT par voie chimique sur substrat polymère pour la réalisation d'une structure IDE a pour effet d'augmenter les pertes diélectriques. Cette observation peut être expliquée par la rugosité de surface plus importante de la couche de PZT sur laquelle les électrodes interdigitées sont déposées (~ 150 nm contre ~ 30 nm pour le PZT sur aluminium). Ainsi, l'interface entre les IDE et le PZT est moins lisse et peut engendrer des pertes diélectriques (présence d'air par exemple).

Finalement, les propriétés diélectriques du PZT transféré sur PET en configuration IDE valide l'intérêt de cette structure pour obtenir de faible capacité, mais font aussi apparaitre une augmentation des pertes diélectriques, ce qui peut être néfaste pour l'application visée.

3.6 Conclusion

En conclusion, un procédé de transfert par voie chimique du PZT depuis un substrat aluminium vers un substrat polymère a été développé. Il est composé de trois étapes principales : le dépôt d'une couche d'accroche en polymère par spin-coating ; le soudage du substrat polymère à la structure grâce à un apport de chaleur ainsi qu'à l'application d'une pression ; enfin, la structure est libérée de la feuille d'aluminium par gravure chimique sélective dans une solution de perchlorure de fer, $FeCl_3$. Les propriétés structurales du PZT/PET ont été vérifiées et attestent de l'efficacité du procédé de transfert. La bonne liaison entre le PZT, la couche d'accroche et le nouveau substrat a été observée au MEB. La qualité cristalline du PZT transféré a été étudiée par DRX et il apparait que les étapes du transfert n'impactent pas cette propriété. La rugosité du PZT transféré a été mesurée à l'aide d'un AFM. Le transfert de la rugosité de surface de la feuille d'aluminium est effectif, pouvant amener une inhomogénéité du champ électrique appliqué par la présence d'effets de pointe.

L'étude des propriétés ferroélectriques et diélectriques du PZT transféré en structure MIM, indique une diminution de ces propriétés après transfert. Si de nombreux claquages diélectriques se produisent pendant la polarisation du PZT transféré et provoque une diminution de la surface d'électrode, il apparait une dégradation des propriétés étudiées malgré la correction de surface. Cette dégradation pourrait venir d'une interaction entre la solution de gravure et le PZT et avoir comme conséquence une augmentation de la porosité de l'échantillon qui serait en accord avec une diminution des propriétés isolantes du matériau. Cette explication devra être confirmée par des études complémentaires.

La configuration du PZT transféré avec électrodes interdigitées a demandé une adaptation des méthodes expérimentales puisque l'écart entre les deux électrodes est environ 100 fois supérieur à celui de la configuration MIM. Ainsi, la polarisation est effectuée par le biais d'un générateur haute tension DC et les cycles d'hystérésis ne peuvent plus être tracés pour évaluer le niveau de polarisation du PZT. Il est simplement possible d'observer une ouverture du cycle *P-E*.

Chapitre 4

4 Modélisation mécanique des lames de PZT

Sommaire

4.1 Introduction 94

4.2 Modèle analytique 94

4.2.1 Contraintes et déformations 94
4.2.2 Lois de comportement 96
4.2.3 Modèle électromécanique poutre 99

4.3 Simulation numérique 110

4.3.1 Choix du logiciel de calcul 111
4.3.2 Interaction fluide-structure 113

4.4 Caractérisations expérimentales 120

4.4.1 Flexion statique 120
4.4.2 Oscillations libres 121
4.4.3 Oscillations forcées 123

4.5 Conclusion 127

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, des modèles mécaniques analytiques et numériques sont utilisés pour identifier les coefficients matériaux, ainsi que pour étudier le comportement des brins piézoélectriques dans un environnement fluide. Dans un premier temps, un modèle analytique a été détaillé correspondant à la géométrie du brin qui a été développé. Outre une bonne compréhension du comportement de la structure étudiée, il sera utilisé pour comparer les résultats obtenus avec ceux de modèles éléments finis de codes dont nous disposons. Une fois les modèles sous chargement mécanique simple bien maitrisés, il sera possible de modéliser les interactions fluides-structures afin de déterminer les déformations du micro-générateur lorsqu'il est soumis à différents types de vents, laminaires et turbulents. Une partie des résultats présentés sont issus des co-encadrements de stages de master.

4.2 Modèle analytique

Afin d'appréhender le comportement piézoélectrique, il est nécessaire de comprendre comment se comportent les matériaux classiques [90]. En thermodynamique, l'état d'un système est caractérisé par ses variables d'état (V.E.), dites internes, auxquelles sont liées les forces thermodynamiques associées ou variables associées (V.A.). Les variables d'état et les variables associées le sont par le potentiel d'état, appelé aussi énergie libre de Gibbs. Cette énergie décrit les états d'équilibres et les évolutions réversibles, qui régissent le comportement du matériau. Décrire le comportement d'un matériau consiste alors à écrire la relation entre les variables d'état et les forces thermodynamiques associées. Cette relation est nommée loi de comportement. Afin de la simplifier, il faut prendre en compte les caractéristiques et symétries des matériaux et de la géométrie du système étudié. Ici, une géométrie de type poutre a été choisie pour modéliser les échantillons. En se basant sur la loi de comportement définie pour le système, un modèle analytique a été développé pour décrire précisément le système piézoélectrique. Si les comportements des matériaux piézoélectriques massifs [91]ï [95] ou des couches minces sur substrats rigides [56], [96]ï [99] sont assez bien définis, la nouveauté de la structure développée dans ces travaux implique d'ajuster des modèles développés précédemment [100], [101]. L'utilisation d'une feuille d'aluminium en tant que substrat limite l'influence de celui-ci sur la couche mince de PZT, contrairement aux substrats rigides comme le silicium. Ainsi, le comportement mécanique de la structure n'est pas imposé par le substrat mais est dicté par l'association des deux matériaux, PZT et aluminium.

4.2.1 Contraintes et déformations

Dans cette section, les bases utiles à la caractérisation mécanique des matériaux sont présentées. En mécanique, l'état d'un système matériel est décrit par :

- son tenseur des déformations (V.E.) noté $\bar{\bar{\varepsilon}}$ en mécanique, mais qui sera noté $\bar{\bar{S}}$ dans ce manuscrit pour ne pas le confondre avec la permittivité ε. C'est un tenseur d'ordre deux,

sans unité, exprimant l'état de déformation du matériau. Il est parfois exprimé en « l'unité » de déformation ;

- le tenseur des contraintes de Cauchy (V.A.). C'est également un tenseur d'ordre deux, exprimé en Pa. Les contraintes sont donc homogènes à des pressions (1 Pa = 1 N/m^2). Il s'agit de la force associée aux déformations.

Ces deux tenseurs étant symétriques, ils possèdent seulement six composantes indépendantes. La représentation sous forme matricielle dans une base orthonormée directe, notée $(\vec{e}_1; \vec{e}_2; \vec{e}_3)$, donne :

$$[\bar{\bar{\varepsilon}}]_{(\vec{e}_1;\vec{e}_2;\vec{e}_3)} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad ; \quad [\bar{\bar{\sigma}}]_{(\vec{e}_1;\vec{e}_2;\vec{e}_3)} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} .$$

L'hyperélasticité linéaire est une hypothèse correspondante à un état thermodynamique du matériau ne dépendant que de l'état de déformation à l'instant t. Sous cette hypothèse, il est possible d'exprimer les contraintes en fonction des déformations (formulation en rigidité) ou les déformations en fonction des contraintes (formulation en souplesse) sous forme intrinsèque ainsi :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \mathbb{C} : \bar{\bar{\varepsilon}} \qquad \text{et} \qquad \bar{\bar{\varepsilon}} = \mathbb{S} : \bar{\bar{\sigma}} \qquad 4.1$$

où $\mathbb{C}$, le tenseur de rigidité et $\mathbb{S}$, le tenseur de souplesse sont des tenseurs d'ordre quatre qui quantifient le comportement du matériau. Ces tenseurs sont l'inverse l'un de l'autre et possèdent 81 composantes. Ils disposent de symétries permettant de réduire le nombre de composantes indépendantes à 21.

Il est difficile de représenter les tenseurs d'ordre supérieur à deux dans la base orthonormée directe classique. Aussi, nous changeons de base pour la base des tenseurs symétriques du deuxième ordre formée par six tenseurs élémentaires [102]:

$$\begin{aligned} \bar{\bar{E}}_1 &= \vec{e}_1 \otimes \vec{e}_1 & \bar{\bar{E}}_4 &= \vec{e}_1 \otimes \vec{e}_2 & \bar{\bar{E}}_5 &= (\vec{e}_1 \otimes \vec{e}_3 + \vec{e}_3 \otimes \vec{e}_1)/\sqrt{2} \\ \bar{\bar{E}}_2 &= \vec{e}_2 \otimes \vec{e}_2 & \bar{\bar{E}}_6 &= (\vec{e}_2 \otimes \vec{e}_3 + \vec{e}_3 \otimes \vec{e}_2)/\sqrt{2} & \bar{\bar{E}}_3 &= \vec{e}_3 \otimes \vec{e}_3 \end{aligned} \qquad 4.2$$

Ces notations sont aussi appelées « notations ingénieur ». Ces tenseurs élémentaires sont normés et orthogonaux entre eux au sens du produit scalaire des tenseurs d'ordre deux, le produit doublement contracté. Ils forment une base orthonormée directe que nous appellerons $\mathcal{B} = (\bar{\bar{E}}_1, \cdots, \bar{\bar{E}}_6)$. Dans cette nouvelle base, il est possible d'exprimer sous forme de vecteur les déformations et les contraintes :

$$[\bar{\bar{\varepsilon}}]_{\mathcal{B}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{12} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{13} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{23} \end{bmatrix} \quad ; \quad [\bar{\bar{\sigma}}]_{\mathcal{B}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \\ \sqrt{2}\sigma_{13} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \end{bmatrix} . \qquad 4.3$$

Dans la suite, les notations des bases seront omises pour une meilleure lisibilité. Ainsi, la notation entre crochets désignera la forme matricielle dans la base orthonormée directe classique, et celle entre accolades, la forme vectorielle dans la base de Bechterew.

Par ailleurs, les tenseurs d'ordre quatre de souplesse et de rigidité peuvent alors s'écrire sous forme matricielle :

$$[\bar{\bar{\varepsilon}}] = [\bar{\bar{s}}] \cdot [\bar{\bar{\sigma}}] \quad ; \quad [\bar{\bar{\sigma}}] = [\bar{\bar{c}}] \cdot [\bar{\bar{\varepsilon}}] \quad .$$

4.2.2 Lois de comportement

Comme expliqué précédemment, la loi de comportement permet de décrire le système étudié. En l'état actuel, la loi de comportement obtenue est générale et il va falloir réduire cette loi en tenant compte des caractéristiques spécifiques du problème.

4.2.2.1 Loi de comportement mécanique

L'étude est réalisée sous les hypothèses suivantes : hyperélasticité, linéarité et petites perturbations. L'hyperélasticité a déjà été définie précédemment, la linéarité consiste en une loi de comportement linéaire et univoque et l'hypothèse des petites déformations implique de ne prendre en compte que de petits déplacements ou de petites déformations (< 10 % de la grandeur correspondante). Sans ces hypothèses, le calcul analytique devient vite très lourd. Ces hypothèses sont cohérentes avec la structure étudiée, censée effectuer des petits mouvements autour d'une position d'équilibre.

Pour des matériaux hyper-élastiques, les tenseurs de souplesse et de rigidité ont été réduits à 21 composantes indépendantes. Les symétries matérielles peuvent permettre de réduire encore plus ces tenseurs. Si les matériaux ne présentent pas de symétrie élastique, la loi de comportement ne peut pas être réduite. Ce type de matériau est dit anisotrope.

La symétrie la plus simple est celle par rapport à un plan. Lorsqu'un matériau possède un plan de symétrie, il est dit monoclinique. Si un deuxième plan de symétrie est trouvé orthogonal au premier, alors le matériau possède forcément un troisième plan de symétrie orthogonal aux deux autres. Ces matériaux sont appelés orthotropes.

Un matériau orthotrope dont les plans de symétries sont connus est caractérisé par neuf constantes élastiques [103]. Si on se place dans une base (e_x, e_y, e_z) pour laquelle les plans de référence sont plans de symétrie du matériau, les 9 constantes caractéristiques du comportement sont :

- 3 modules de Young E_x, E_y et E_z, exprimés en Pa,
- 3 coefficients de Poisson ν_{xy}, ν_{xz} et ν_{yz}, sans unité,
- 3 modules de cisaillements G_{yz}, G_{zx} et G_{xy}, exprimés en Pa.

Ainsi, la formulation de la loi de comportement en souplesse s'écrit dans la base tensorielle retenue :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{23} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{13} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & \frac{-\nu_{21}}{E_2} & \frac{-\nu_{31}}{E_3} & & & \\ \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & \frac{-\nu_{32}}{E_3} & & & \\ \frac{-\nu_{13}}{E_1} & \frac{-\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & & & \\ & & & \frac{1}{2G_{23}} & & \\ & & & & \frac{1}{2G_{13}} & \\ & & & & & \frac{1}{2G_{12}} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \\ \sqrt{2}\sigma_{13} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \end{pmatrix}$$

dans laquelle la symétrie impose : $\frac{\nu_{ij}}{E_i} = \frac{\nu_{ji}}{E_j}$.

La formulation en rigidité se déduit de la relation $\sigma = \varepsilon^{-1}$:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \\ \sqrt{2}\sigma_{13} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & & & \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{23} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{13} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{12} \end{pmatrix}$$

avec

$$C_{11} = \frac{1 - \nu_{23}\nu_{32}}{E_2 E_3 \Delta} \quad , \quad C_{22} = \frac{1 - \nu_{13}\nu_{31}}{E_1 E_3 \Delta} \quad , \quad C_{33} = \frac{1 - \nu_{12}\nu_{21}}{E_1 E_2 \Delta} \quad ,$$

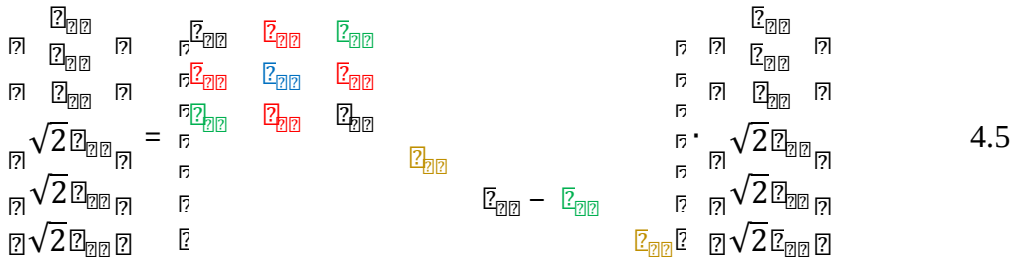
$$C_{12} = \frac{\nu_{21} + \nu_{31}\nu_{23}}{E_2 E_3 \Delta} \quad , \quad C_{13} = \frac{\nu_{31} + \nu_{21}\nu_{32}}{E_2 E_3 \Delta} \quad , \quad C_{23} = \frac{\nu_{32} + \nu_{12}\nu_{31}}{E_1 E_3 \Delta} \quad , \qquad 4.4$$

$$C_{44} = 2G_{23} \quad , \quad C_{55} = 2G_{13} \quad , \quad C_{66} = 2G_{12} \quad ,$$

$$\Delta = \frac{1 - \nu_{12}\nu_{21} - \nu_{23}\nu_{32} - \nu_{13}\nu_{31} - 2\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13}}{E_1 E_2 E_3} \quad .$$

Un matériau orthotrope présentant une symétrie de révolution autour d'un axe privilégié est un matériau isotrope-transverse. Tout plan passant par l'axe privilégié est un plan de symétrie. Il suffit alors de cinq constantes indépendantes pour décrire le matériau : 2 modules de Young, 2 coefficients de Poisson et 1 module de cisaillement.

En choisissant la direction *y* comme direction privilégiée, les relations suivantes sont à prendre en compte : $c_{33} = c_{11}$, $c_{23} = c_{12}$, $c_{55} = c_{11} - c_{13}$ et $c_{66} = c_{44}$. La formulation en rigidité s'écrit alors :



4.5

Le zircono-titanate de plomb (PZT) est un matériau piézoélectrique isotrope-transverse. La loi de comportement régissant la partie mécanique du modèle est donc du type de l'équation 1.5.

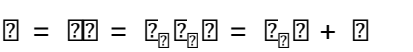
Il faut maintenant s'intéresser à la loi de comportement électrique avant de définir la loi de comportement électromécanique définissant totalement le piézoélectrique.

4.2.2.2 Loi de comportement diélectrique

Le comportement isotrope transverse du PZT est couplé au comportement électrique polarisé. L'hypothèse faite est que ce couplage est linéaire. Dans ce paragraphe, les paramètres rendant compte des phénomènes diélectriques sont présentés.

Un matériau diélectrique est caractérisé par sa permittivité diélectrique ε et sa polarisation P. Cette dernière grandeur rend compte du déplacement des charges électriques localisées sous l'action d'un champ électrique et est exprimée en $C.m^{-2}$.

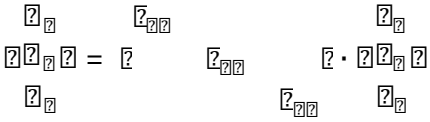
La permittivité diélectrique, exprimée en $F.m^{-1}$, permet de lier l'induction électrique D, exprimé en $C.m^{-2}$, au champ électrique E, exprimé en $V.m^{-1}$, appliqué au matériau. L'induction électrique représente le déplacement des charges et la réorientation des dipôles en présence d'un champ électrique E. Dans un diélectrique, la relation liant les champs D et E s'écrit :



4.6

où ε_0 est la permittivité du vide ($8{,}85.10^{-12}$ $F.m^{-1}$) et ε_r est la permittivité relative du matériau (sans unité).

Suivant la complexité du milieu, ε est soit un scalaire (matériau isotrope), soit un tenseur de rang 3 (matériau non isotrope). Pour un matériau isotrope transverse, la loi de comportement est définie comme suit :



4.7

Maintenant que les lois de comportements mécanique et diélectrique ont été introduites, il faut prendre en compte l'effet piézoélectrique et les couplages électromécaniques qui en découlent.

4.2.2.3 Comportement électromécanique

Pour intégrer l'effet piézoélectrique au modèle, il faut s'intéresser aux équations fondamentales de la piézoélectricité. En effet, ces dernières lient les grandeurs mécaniques et électriques entre elles. Dans la suite, la notation ingénieure est utilisée. Comme présenté dans le Chapitre 1, il est possible de décrire l'effet piézoélectrique de différentes façons suivant les variables indépendantes choisies : ϵ, les déformations, σ, les contraintes, E, le champ électrique et D, l'induction électrique.

Pour le modèle mécanique, il a été choisi d'utiliser l'équation reliant l'induction électrique aux déformations et au champ électrique appliqué au matériau :

$$D_i = d_{ij} \sigma_j + \varepsilon^{\sigma}_{ij} E_j \tag{4.8}$$

Le PZT est un matériau céramique qui présente un comportement mécanique isotrope transverse couplé à un comportement électrique polarisé. L'hypothèse d'un couplage linéaire est posée et la loi de comportement électromécanique correspondante pour ce matériau est exprimée telle que :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{23} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{13} \\ \sqrt{2}\varepsilon_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^E_{11} & s^E_{12} & s^E_{13} & & & \\ s^E_{12} & s^E_{11} & s^E_{13} & & & \\ s^E_{13} & s^E_{13} & s^E_{33} & & & \\ & & & s^E_{44} & & \\ & & & & s^E_{44} & \\ & & & & & 2(s^E_{11} - s^E_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \\ \sqrt{2}\sigma_{13} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \tag{4.9}$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \\ \sqrt{2}\sigma_{13} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon^{\sigma}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^{\sigma}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^{\sigma}_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

4.2.3 Modèle électromécanique poutre

4.2.3.1 Configuration physique du problème

Soit une poutre bi-lame constituée d'un substrat d'aluminium sur lequel est déposé un film mince de PZT. La poutre est encastrée sur son bord gauche et est laissée libre sur le droit. La Figure 4.1 donne le repère d'étude ainsi que les caractéristiques de la poutre. Les indices *s* et *p* font respectivement référence au substrat (aluminium) et au matériau piézoélectrique (zircono titanate de plomb).

La ligne neutre, ligne sur laquelle la flexion et la déformation longitudinale sont découplées, est définie comme le centre de la section.

Le mouvement est obtenu par l'application d'un champ électrique sinusoïdal entre l'électrode et le substrat d'aluminium qui actionne l'effet piézoélectrique indirect.

En prenant en considération certaines hypothèses, il est possible de réduire les lois en trois dimensions à une dimension. Ce travail est nécessaire pour l'établissement du modèle poutre.

L'hypothèse classique des poutres est que les contraintes normales dans les directions transversales (orthogonales à la ligne neutre) sont nulles : $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$.

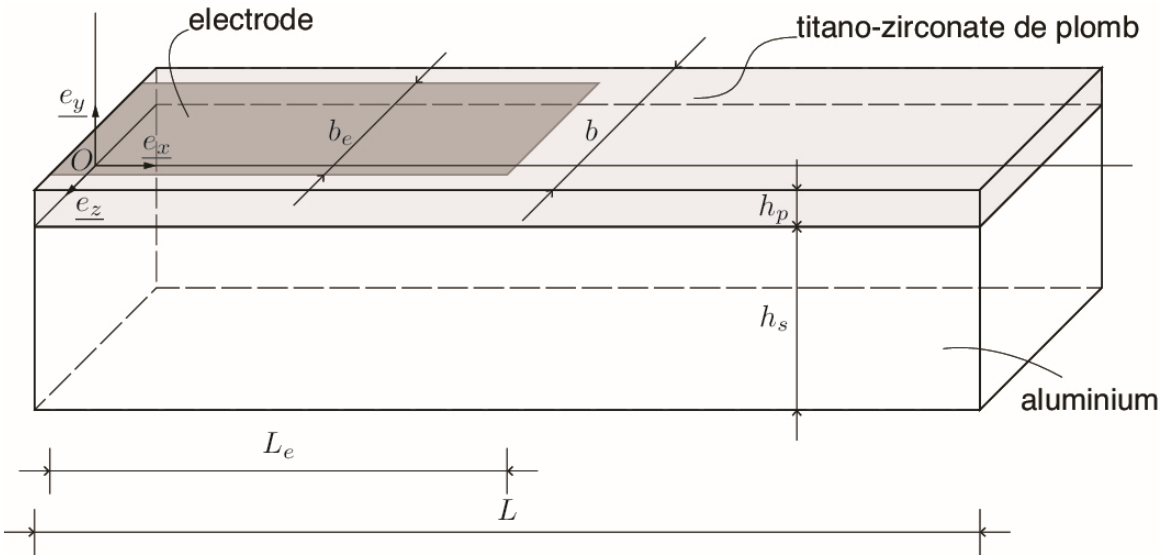


Figure 4.1 - Système mécanique et repère de l'étude.

Cela permet d'obtenir deux équations supplémentaires reliant les contraintes, les déformations ainsi que les champs électriques :

$$\begin{bmatrix} D_3 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{33} & e_{31} \\ e_{31} & -\beta_{11} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{33} \\ E_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_{31}e_{33} - e_{15}e_{15} \\ e_{31}e_{33} - e_{15}e_{15} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad 4.10$$

où $\check{o}$ désigne l'axe de polarisation du matériau piézoélectrique. Dans notre cas, nous avons en particulier $\check{o} \equiv y \equiv 2$, $c_{11} = c_{33}$, $c_{12} = c_{23}$ et $e_{21} = e_{23}$, par les hypothèses du matériau. Ce système permet de réduire le nombre de paramètres du problème :

$$\varepsilon_{33} = \frac{\varepsilon_{33}\varepsilon_{33} - \varepsilon_{31}\varepsilon_{31}}{\Delta}\varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_{33}e_{15} - \varepsilon_{31}e_{31}}{\Delta}E_3$$

$$\varepsilon_{31} = \frac{\varepsilon_{31} - \varepsilon_{31}\varepsilon_{33}}{\Delta}\varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_{33}e_{15} - \varepsilon_{31}e_{31}}{\Delta}E_3$$

avec $\Delta = \varepsilon_{33}\varepsilon_{33} - \varepsilon_{31}^2$. En substituant ϵ_{yy} et ϵ_{zz} dans l'expression de la contrainte normale, nous obtenons la réduction à une dimension du comportement du matériau piézoélectrique sous les hypothèses de poutre :

$$\sigma_{11} = c_{11}\varepsilon_{11} + \frac{2\varepsilon_{33}\varepsilon_{33}\varepsilon_{31} - \varepsilon_{33}\varepsilon_{31}^2 - \varepsilon_{31}\varepsilon_{31}^2}{\Delta}\varepsilon_{33} - e_{31}E_3 + \frac{\varepsilon_{33}e_{15} - \varepsilon_{31}e_{31}}{\Delta}E_3 + \frac{\varepsilon_{33}e_{31} - \varepsilon_{31}e_{15}}{\Delta}E_3\varepsilon_{31} \qquad 4.11$$

Les coefficients c_{ij} et e_{ij} sont des constantes caractéristiques des matériaux. En identifiant les propriétés du modèle à une dimension, nous pouvons donc simplifier cette expression par :

$$\sigma_{11} = c_1\varepsilon_{11} - e_1E_3 \qquad 4.12$$

Où E_p est le module d'élasticité équivalent 1D du film de PZT dans la direction $\underline{e_x}$ et e la constante piézoélectrique équivalente 1D définissant le couplage entre le champ électrique $E_{\check{o}}$ et la contrainte normale σ_{xx}.

Exprimons le champ de déplacement électrique D. Sous nos hypothèses, seule la composante suivant $\underline{e_{\check{o}}}$ est non nulle :

$$\begin{aligned} \square_{\bullet} &= \square_{\bullet\square}\square_{\square\square} + \square_{\bullet\square}\square_{\square\square} + \square_{\bullet\square}\square_{\square\square} + \square_{\bullet\bullet}\square_{\bullet} \\ &= \square\square_{\bullet\square} + \frac{\square_{\square\square}\square_{\square\square} - \square_{\square\square}\square_{\square\square}}{\square}\square_{\bullet\square} + \frac{\square_{\square\square}\square_{\square\square} - \square_{\square\square}\square_{\square\square}}{\square}\square_{\square\square\square\square} \\ &+ \square\square_{\bullet\bullet} + \frac{\square_{\square\square}\square_{\bullet\square}^{\square} + \square_{\square\square}\square_{\bullet\square}^{\square} - 2\square_{\square\square}\square_{\bullet\square}\square_{\bullet\square}}{\Delta}\square\square_{\bullet} \end{aligned} \qquad 4.13$$

La constante piézoélectrique et le coefficient diélectrique équivalent 1D ε (permittivité) du matériau piézoélectrique dans la direction $\underline{e_{\check{o}}}$ sont identifiés comme suit :

$$\square_{\bullet} = \square\square_{\square\square} + \square\square_{\bullet} \qquad 4.14$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, comme le substrat par exemple, le comportement s'écrit simplement en fonction du module d'Young E du matériau :

$$\square_{\square\square} = \square\square_{\square\square} \qquad 4.15$$

Le déplacement d'un point P de la poutre s'écrit :

$$\square\square\square\square\square_{\square\square,\square\square,\square\square,\square\square\square} = \begin{bmatrix} \square\square\square\square - (\square - \square_{\square})\square(\square) \\ \square(\square) \end{bmatrix} \qquad 4.16$$

où $u(x)$ et $v(x)$ sont les déplacements du centre de section suivant e_x et e_y, $\boldsymbol{d}(x)$ est la rotation de section autour de e_z (voir Figure 4.2).

En se plaçant dans les hypothèses des petites perturbations, le champ tensoriel des déformations est défini par la partie symétrique de son tenseur gradient :

$$\square\square\square = \frac{1}{2}\square\square + \square\square\square$$

$$\square\square\square\square\square = \begin{bmatrix} \square_{\square\square} - \square\square - \square_{\square}\square\square_{\square\square} & \frac{1}{2}\square\square_{\square\square} - \square\square & \vdots \\ \frac{1}{2}\square\square_{\square\square} - \square\square & 0 & \vdots \\ \cdots & \cdots & 0 \end{bmatrix} \qquad 4.17$$

Les phénomènes électriques sont décrits par le potentiel électrique Φ, en V, qui est selon l'axe de polarisation du matériau, soit $\Phi(y)$ dans la configuration étudiée. La dérivée de ce potentiel correspond au champ électrique E. Pour la suite, l'hypothèse d'un champ électrique constant à travers la section de matériau est faite, permettant d'écrire :

$$\square = -\square\square \qquad \text{et} \qquad \square\square\square\square\square = \begin{bmatrix} 0 \\ -\square_{\square}\square\square = -\frac{\Delta\square}{\square}\square\square \\ 0 \end{bmatrix} \qquad 4.18$$

Ainsi, le champ électrique est linéaire selon la dimension y.

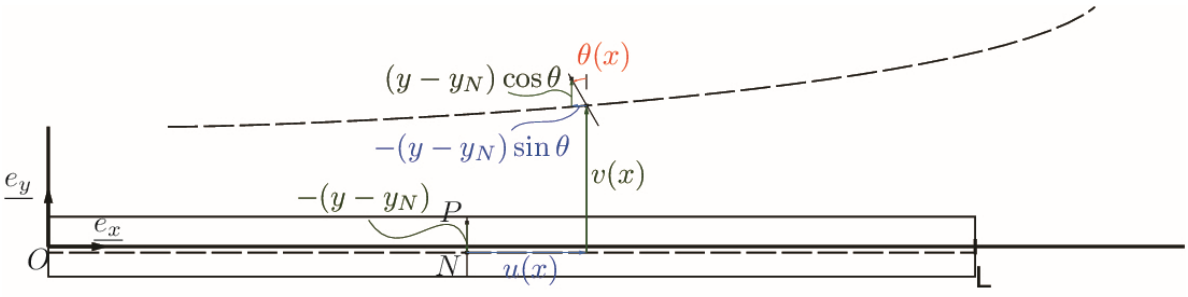


Figure 4.2 - Schéma descriptif des champs cinématiques d'une poutre : les lignes en tirets représentent les positions de la fibre neutre en configurations initiale et déformée.

4.2.3.2 Définition du comportement électromécanique

L'effort normal dans la poutre s'exprime à l'aide de la loi de comportement par $\square\square\square = \square_{\square}\square_{\square\square}\square\square$, permettant d'obtenir :

$$\square\square\square = \square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square\square} - \square_{\square}\square_{\square}\square\square\square = \square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square - \square\square - \square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square - \square_{\square}\square_{\square}\square\square\square . \qquad 4.19$$

Dans cette équation, i représente le matériau et y_n l'ordonnée de la fibre de référence. La notation $\ddot{O}_x$ indique une dérivée partielle du paramètre par rapport à x. Pour simplifier les futurs développements, il faut annuler le terme de flexion apparaissant dans le calcul de l'effort normal. Pour cela, il suffit de choisir une référence telle que :

$$\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square - \square_{\square}\square_{\square}\square\square\square\square = 0 . \qquad 4.20$$

La fibre permettant d'annuler le terme de flexion dans le calcul de l'effort normal est appelée fibre neutre. Son expression est la suivante :

$$\square_{\square} = \frac{\sum_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square\square}{\langle\square\square\rangle} \qquad 4.21$$

avec $\langle\square\square\rangle = \sum_{\square}\int_{\square}\square_{\square}\square\square$. Le fait de prendre la fibre neutre comme référence permet de découpler la flexion et la déformation longitudinale.

Le découplage effectué permet de décrire la mécanique de la structure avec le moment fléchissant :

$$\begin{aligned}
\square_{\square}\square\square\square &= -\square_{\square}\square_{\square\square}\square\square - \square_{\square}\square\square\square \\
&= -\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square - \square\square - \square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square - \square_{\square}\square_{\square}\square\square\square - \square_{\square}\square\square\square \\
&= -\boxed{\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square - \square_{\square}\square\square\square}\square_{\square}\square + \boxed{\square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square - \square_{\square}\square^{\square}\square\square\square}\square_{\square}\square \\
&\quad + \square_{\square}\square_{\square}\square_{\square}\square\square - \square_{\square}\square\square\square .
\end{aligned} \qquad 4.22$$

Où l'encadré rouge vaut 0 par définition de y_n et l'encadré bleu est équivalent à $<EI>$, donc à une rigidité de flexion. En remplaçant E_p par son expression contenant le potentiel électrique, le moment fléchissant s'écrit :

$$\square_{\square}\square\square\square = \langle\square\square\rangle\square_{\square}\square - \square_{\square}\square\square\square - \square_{\square}\square\square_{\square}\square\square\square \ . \qquad 4.23$$

Le calcul de cette intégrale nécessite de connaitre les conditions aux limites puisqu'il faut différencier les deux sections de la poutre : celle sous l'électrode, sur laquelle les charges circulent, désignée par l'indice *e*, et la section libre en dehors de l'électrode, désignée par l'indice *ne* sur laquelle les charges sont nulles. De plus, le champ électrique est considéré constant par morceau selon z sur chacune des deux sections décrites. Soit, pour l'intégrale :

$$\square_{\square}\square\square\square - \square_{\square}\square\square_{\square}\square\square\square = \square_{\square\square}\square\square\square - \square_{\square}\square\square\square\square_{\square}\square_{\square} + \square_{\square\square\square}\square\square\square - \square_{\square}\square\square\square\square_{\square}\square_{\square\square}$$

$$= \frac{\langle\square\square\rangle_{\square}}{\square_{\square}}\Delta\square_{\square} + \frac{\langle\square\square\rangle_{\square\square}}{\square_{\square}}\Delta\square_{\square\square} \ . \qquad 4.24$$

Finalement, l'expression du moment fléchissant de la poutre piézoélectrique est définie par :

$$\square_{\square}\square\square\square = \langle\square\square\rangle\square_{\square}\square - \frac{\langle\square\square\rangle_{\square}}{\square_{\square}}\Delta\square_{\square} - \frac{\langle\square\square\rangle_{\square\square}}{\square_{\square}}\Delta\square_{\square\square} \qquad 4.25$$

dans laquelle nous retrouvons la contribution mécanique en rouge et la contribution piézoélectrique en bleue.

Cette expression peut encore être améliorée par la prise en compte du comportement électrique. Celui-ci est décrit par la variable q_l, représentant la densité linéique de charge. La densité surfacique de charge s'exprime par $\square_{\square} = \square\square\cdot\square\square_{\square}$ où Σ est l'interface entre le matériau piézoélectrique et l'électrode, et n la normale sortante de cette surface. Ainsi :

$$\square_{\square} = \square_{\square}\square\square\cdot\square\square_{\square}\square\square = -\square_{\square}\square_{\square}\square\square_{\square}\square\square\square = -\square_{\square}\square\square\square_{\square\square}\square\square_{\square}\square + \square\square_{\square}\square\square_{\square}\square\square\square\square$$

$$= -\square_{\square}\square\square\square\square_{\square} - \square_{\square}\square\square_{\square}\square + \square\square_{\square}\square\square\square\square \ . \qquad 4.26$$

En intégrant sur la hauteur de matériau piézoélectrique h_p et en séparant les intégrales des sections sous l'électrode et libre, l'expression de q_l devient :

$$\square_{\square} = \boxed{\frac{\langle\square\square\rangle_{\square}}{\square_{\square}}\square_{\square}\square + \frac{\langle\square\square\rangle_{\square}}{\square_{\square}^{\square}}\Delta\square_{\square}} + \boxed{\frac{\langle\square\square\rangle_{\square\square}}{\square_{\square}}\square_{\square}\square + \frac{\langle\square\square\rangle_{\square\square}}{\square_{\square}^{\square}}\Delta\square_{\square\square}} \qquad 4.27$$

où l'encadré vert représente q_{le} et l'encadré rouge q_{lne}. Or, les charges sur la section libre *ne* sont nulles, ce qui permet d'exprimer le potentiel sur la surface libre :

$$\boxed{\Delta\square_{\square\square} = -\frac{\square_{\square}\langle\square\square\rangle_{\square\square}}{\langle\square\square\rangle_{\square\square}}\square_{\square}\square} \qquad 4.28$$

Finalement, le comportement électromécanique d'une poutre piézoélectrique se modélise par son moment fléchissant M_f et sa charge sur l'électrode q_{le} définis tels que :

$$M_f = \langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{\langle eA \rangle}{h_p} \Delta\Phi_e \qquad 4.29$$

$$q_{le} = \frac{\langle eA \rangle}{h_p} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\langle \epsilon S \rangle}{h_p^2} \Delta\Phi_e \qquad 4.30$$

avec les coefficients matériaux généralisés $\langle EI \rangle$, la rigidité mécanique à la flexion, $\langle eA \rangle / h_p$ rigidité piézoélectrique à la flexion et $\langle \epsilon S \rangle / h_p^2$, la capacité électrique.

4.2.3.3 Solution statique

Considérons la poutre encastrée libre décrite précédemment, et supposons qu'une tension $\Delta\Phi_e$ est appliquée sur son électrode. La poutre n'est soumise à aucune sollicitation mécanique extérieure. Le moment fléchissant est donc nul, d'où :

$$M_f(x) = 0 = \langle EI \rangle \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{\langle eA \rangle}{h_p} \Delta\Phi_e \quad \forall x \in [0; L_e] . \qquad 4.31$$

Or la poutre peut être considérée comme un assemblage de deux parties, celle sous l'électrode et la partie libre, sur lesquelles les conditions aux limites sont différentes. Sous l'électrode, la tension appliquée n'est pas nulle contrairement à la rotation de section θ et à la flèche v, pour $x = 0$ (C.L. 1). En dehors de la surface de l'électrode, la tension appliquée est nulle et les conditions aux limites sont des équations de continuités aux bornes de l'électrode, soit pour $x = L_e$ (C.L. 2).

Soit :

C.L. 1 $\qquad v(0) = 0 \quad \theta(0) = 0 \qquad\qquad v(0) = 0 \quad \theta(0) = 0$

$\forall x \in [0; L_e]$

$$v(x) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{2h_p \left(\langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \right)} x^2 \qquad v(x) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{2h_p \left(\langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \right)} x^2$$

C.L. 2

$$v(L_e) = \theta(L_e) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{h_p \left(\langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \right)} L_e \qquad v(L_e) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{2h_p \left(\langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \right)} L_e^2$$

$\forall x \in [L_e; L]$

$$v(x) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{h_p \left(\langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \right)} L_e \qquad v(x) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{2h_p \left(\langle EI \rangle + \frac{\langle eA \rangle^2}{\langle \epsilon S \rangle} \right)} L_e (2x - L_e)$$

De plus, le PZT n'est pas polarisé en dehors de l'électrode, ce qui implique $\langle eA \rangle_{ne} = 0$, simplifiant l'expression de la flèche à l'extrémité de la poutre :

$$v(L) = \frac{\langle eA \rangle_p \Delta\Phi_e}{2h_p \langle EI \rangle} L_e (2L - L_e) . \qquad 4.32$$

Soit en développant l'équation 4.32 :

$$\Delta_{st} = \frac{6EI_z I_y d + I_z I_y d^2 - I_y^2}{2EI_z I_y + EI_y^2 + I_z I_y^4 EI_z I_y + 6EI_y^2 + 4EI_z I_y^2} \frac{F}{E} \Delta_{st} . \quad 4.33$$

L'équation 4.33 permet de calculer la flèche statique à l'extrémité de la poutre piézoélectrique étudiée dans ces travaux.

4.2.3.4 Solution dynamique

La mise en équation dynamique est effectuée en exprimant l'opérateur Lagrangien du système en fonction de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle E_p. Il s'écrit :

$$L = E_c - E_p \quad 4.34$$

Dans ce système, les expressions des énergies cinétique et potentielle sont :

$$E_c = \frac{1}{2} \int_0^L \langle \rho I \rangle \dot{w}^2 + \langle \rho A \rangle \dot{w}^2 dx \quad 4.35$$

$$E_p = \frac{1}{2} \int_0^L \langle EI \rangle w_{xx}^2 - \frac{\langle EI \rangle}{E} \Delta_{st} w_{xx} + \frac{\Delta_{st}^2}{E} dx . \quad 4.36$$

Pour l'énergie cinétique E_c, le déplacement horizontal est négligé devant le déplacement transversal. Pour l'énergie potentielle E_p, l'énergie élastique de déformation et l'énergie potentielle électrique sont prises en compte.

Le brin piézoélectrique est en mouvement dans l'air, et l'interaction entre le fluide et la structure est modélisée par une force de frottement visqueuse. Celle-ci s'exprime en fonction du coefficient d'amortissement c telle que :

$$F_f = \int_0^L c \dot{w} dx \quad 4.37$$

Par analogie avec l'énergie potentielle, le potentiel de dissipation est défini de telle sorte que :

$$F_f = F_{diss}$$

soit :
$$F_{diss} = \frac{1}{2} \int_0^L c \dot{w}^2 dx \quad 4.38$$

Finalement, l'opérateur Lagrangien du système s'exprime, en négligeant l'inertie de rotation $<\rho I>$ comme dans les études classiques de vibrations de poutres:

$$L = \frac{1}{2} \int_0^L \langle \rho A \rangle \dot{w}^2 - \langle EI \rangle w_{xx}^2 + \frac{\langle EI \rangle}{E} \Delta_{st} w_{xx} - c\dot{w} \frac{\Delta_{st}^2}{E} dx \quad 4.39$$

L'équation de la dynamique d'une poutre amortie s'obtient grâce au principe d'Hamilton-Lagrange. La variation de l'opérateur de Lagrange est égale aux efforts dissipatifs. Ainsi :

$$\square\square = \frac{\square}{\square\square}\left[\frac{\square\square}{\square\square}\right] - \frac{\square^{\square}}{\square\square^{\square}}\left[\frac{\square\square}{\square^{\square}_{\square}\square}\right] = -\frac{\square\square}{\square\square}$$

soit :

$$\square^{\square}\left[\langle\square\square\rangle\square + \square\square + \langle\square\square\rangle\frac{\square^{\square}\square}{\square\square^{\square}}\right]\square\square = 0 \qquad 4.40$$

où l'équation locale de la dynamique apparaît :

$$\langle\square\square\rangle\square + \square\square + \langle\square\square\rangle\frac{\square^{\square}\square}{\square\square^{\square}} = 0 \qquad 4.41$$

La solution d'une telle équation est de la forme $\square\square, \square\square = \square\square\square\square^{\square\square\square\square}$ où ω est la pulsation de l'excitation électrique et ű est le déphasage de la réponse de la poutre. La méthode de séparation des variables est utilisée pour résoudre l'équation 4.41 en y injectant la solution :

$$\frac{\square^{\square}\square(\square)}{\square\square^{\square}} - \square^{\square}\square(\square) = 0 \qquad 4.42$$

avec le coefficient dynamique β défini tel que :

$$\square = \left[\frac{\langle\square\square\rangle\square^{\square} + \square\square\square}{\langle\square\square\rangle}\right]^{\square/\square} \qquad 4.43$$

Les solutions de cette équation sont recherchées sous la forme de combinaisons d'exponentielles réelles et complexes, exprimées en fonction de 4 constantes sur chaque tronçon de la poutre. Il y a donc en tout 8 constantes à déterminer à l'aide des conditions aux limites. Celles-ci sont classiques dans le cas d'une poutre encastrée libre : rotation de section et flèche nulles à l'encastrement, effort tranchant et moment de flexion nuls à l'extrémité libre. Or le moment de flexion dépend des paramètres mécaniques et électriques, c'est donc cette condition qui permet la prise en compte de l'effet piézoélectrique indirect. En ajoutant les conditions de continuité de déformée, rotation de section, moment de flexion et effort tranchant, un système linéaire de 8 équations à 8 inconnues est obtenu, permettant de calculer numériquement les constantes d'intégration.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & \square & -\square & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \square\square & \square\square\square & \square\square\square & \square\square\square & -\square\square & -\square\square\square & -\square\square & -\square\square\square \\ \square\square & -\square\square\square & \square\square\square & -\square\square\square & -\square\square & \square\square\square & -\square\square\square & \square\square\square \\ \square\square & \square\square\square & -\square\square & -\square\square\square & -\square\square & -\square\square\square & \square\square & \square\square\square \\ \square\square & -\square\square\square & -\square\square & \square\square\square & -\square\square & \square\square\square & \square\square & -\square\square\square \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \square\square & \square\square\square & -\square\square\square & -\square\square\square \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \square\square & -\square\square\square & -\square\square\square & \square\square\square \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \square \\ \square\square \\ \square\square \\ \square\square \\ \square\square' \\ \square\square' \\ \square\square' \\ \square\square' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{\langle\square\square\rangle\square\Delta\square}{2\square\square\square\langle\square\square\rangle} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad 4.44$$

Le modèle dynamique amorti obtenu est dit semi-analytique. Il permet de déterminer l'état de la poutre (flèche, rotation de section et moment fléchissant) lorsqu'une tension est appliquée.

L'étude de la réponse en fréquence du modèle permet de juger de la qualité du modèle par comparaison avec la prévision statique de la flèche, bien établie dans la littérature [63], ainsi

qui s'intéressant à la forme de la réponse. Les propriétés de la poutre étudiée sont reportées dans le Tableau 4-1. Ces paramètres sont issus de la notice du logiciel ADINA, ils permettront par la suite de comparer les résultats analytiques à ceux obtenus par simulation numérique.

Tableau 4-1 : Paramètres de la structure piézoélectrique utilisée pour juger de la qualité du modèle dynamique semi-analytique.

Matériau	Longueur (m)	Épaisseur (m)	Module d'Young (GPa)
Substrat	0,1	0,004	90
Piézoélectrique	0,1	0,001	52,9

Une tension de 100 V est appliquée au matériau piézoélectrique à l'aide d'une électrode couvrant la totalité du matériau. Le coefficient piézoélectrique vaut e = -8,622 C.m^{-2}.

La Figure 4.3 présente la réponse obtenue par le calcul à l'extrémité de la poutre. Sur cette figure, l'amplification dynamique $|V|$ normalisée par l'amplification statique est représentée en fonction de la fréquence d'excitation. De façon logique, l'amplification dynamique tend vers la prévision statique lorsque la fréquence tend à devenir nulle. Le modèle dynamique est de ce point de vue cohérent.

Par ailleurs, dans le cas d'un amortissement nul, un pic infini de l'amplification caractéristique de la résonance est observé aux alentours de 360-370 Hz. Lorsque l'amortissement augmente, le pic prend des valeurs finies de plus en plus faibles. De plus, la fréquence de résonance associée subie un décalage. Enfin, pour les grandes valeurs de c, le pic est totalement lissé. Ce comportement est typique des différents régimes d'amortissement usuels dans l'étude des phénomènes vibratoires : régimes sur-critique, critique et sous-critique.

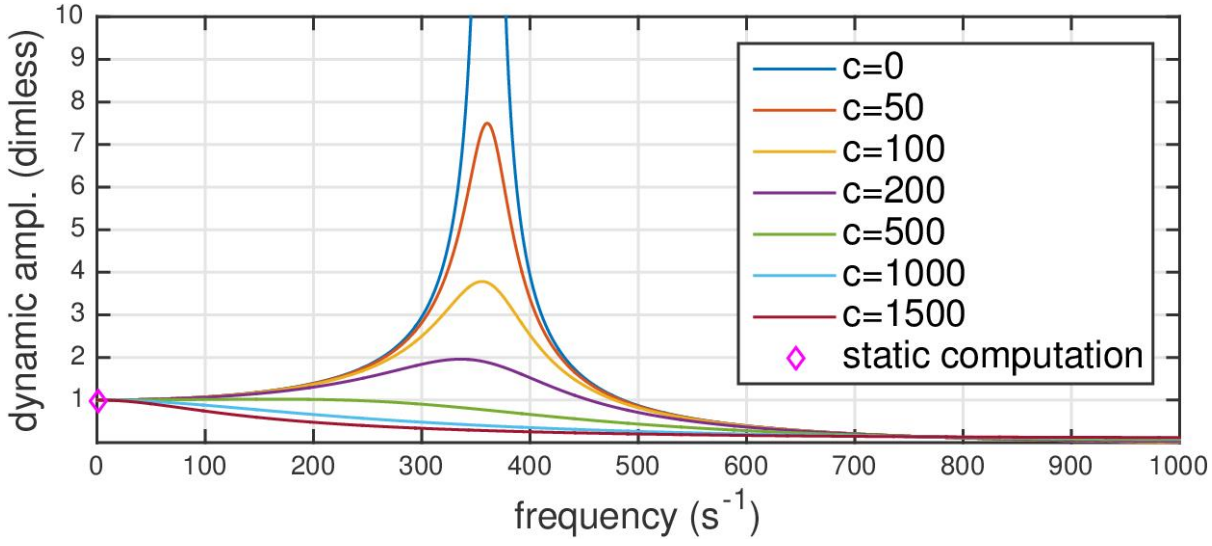


Figure 4.3 - Réponse en fréquence du modèle pour plusieurs valeurs d'amortissement c.

Le modèle développé prévoit un comportement en accord avec la théorie des phénomènes vibratoires. Par ailleurs, il présente de fortes similitudes avec l'oscillateur harmonique amorti à un degré de liberté (1DDL). Tout cela est parfaitement cohérent car il est possible par des considérations énergétiques d'assimiler l'oscillation de l'extrémité d'une poutre simplement encastrée à un système masse-ressort 1DDL équivalent. C'est ce genre de système équivalent qui a été présenté pour l'étude du coefficient piézoélectrique (Cf. Chapitres 1 et 2).

La seconde étude concerne les déformées de la poutre. Deux configurations sont testées en statique et sous sollicitation harmonique proche de la résonance (f = 350 Hz), pour un régime non-amorti. La première configuration est celle étudiée jusqu'à présent dans ce chapitre : une poutre piézoélectrique ayant une électrode couvrant toute sa face supérieure (cf. Figure 4.4 (a) et (b)). Pour la seconde configuration, l'électrode couvre seulement la moitié de la poutre (cf. Figure 4.4 (c) et (d)). Ces deux cas ont déjà été traités dans la littérature [104] et les résultats obtenus sont similaires, validant le modèle proposé.

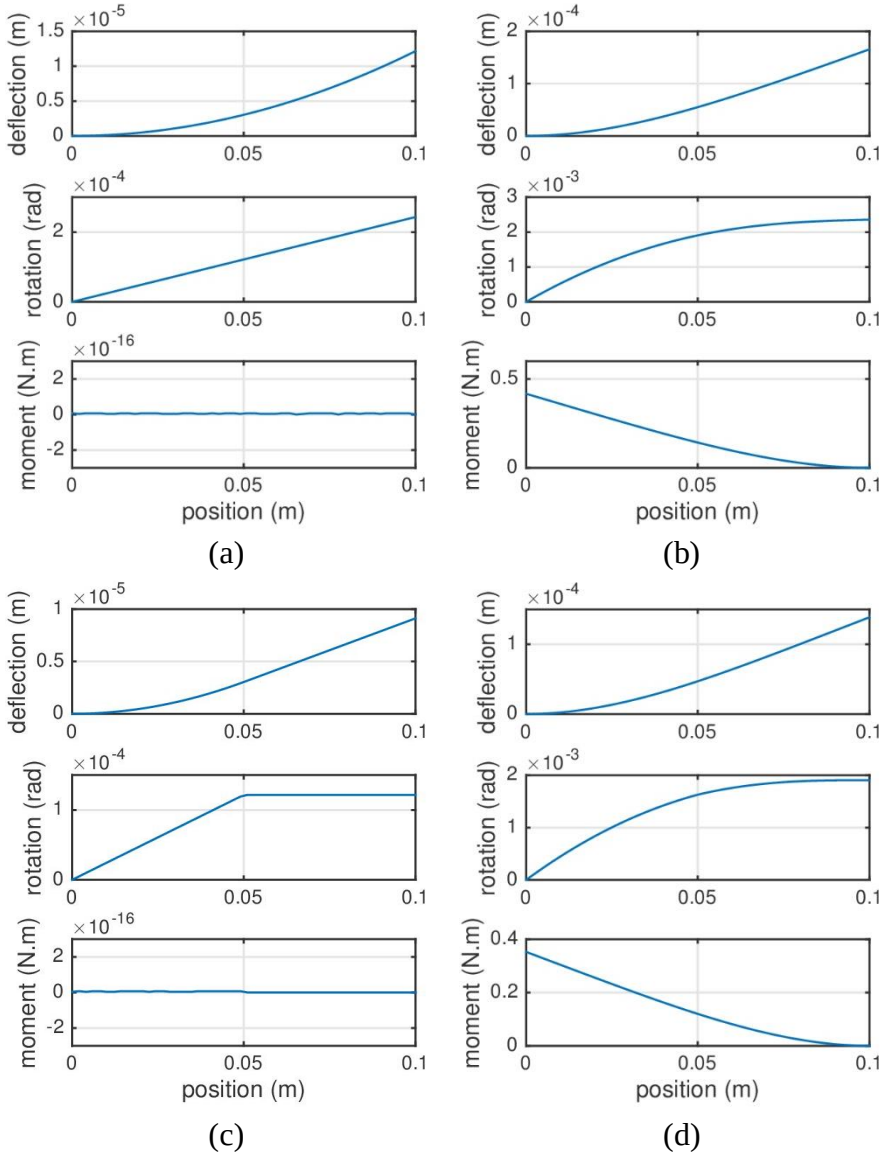


Figure 4.4 - État des poutres piézoélectriques de longueur d'électrode $L_e = L$ (a), (b) et $L_e = 0{,}5\ L$ (c), (d) sous différentes sollicitations : cas statique (a), (c) et f = 350 Hz (b), (d).

De plus, les résultats des cas statiques (Figure 4.4 (a) et (c)) calculés avec les équations de la dynamique correspondent au comportement que prévoient les équations statiques. La prise en compte d'une longueur d'électrode égale à L/2 (Figure 4.4 (c)) donne une déflection plus faible en bout de poutre par rapport à la poutre avec une longueur d'électrode L_e = L (Figure 4.4 (a)). Cela est dû à la variation linéaire de la déflection lorsqu'il n'y a plus d'électrode, qui ne se retrouve pas dans le cas L_e = L. La rotation de section augmente linéairement jusqu'à L/2, puis elle devient constante pour le cas L_e = L/2 ou continue d'augmenter linéairement dans le cas L_e = L. Dans ce dernier cas, la rotation de section est deux fois plus grande que pour le cas L_e = L/2. Dans les deux cas, le moment fléchissant est nul tout au long de la poutre. Considérant ces observations, la théorie dynamique développée est cohérente.

4.2.3.5 Calcul par éléments finis

Il existe, parmi les logiciels commerciaux de calcul par la méthode des éléments finis, des solutions pour prévoir le comportement des matériaux piézoélectriques. Le logiciel ADINA est l'un d'entre eux et est disponible dans le laboratoire GeM. C'est ce logiciel qui a été testé pour la modélisation de notre système électromécanique par la méthode des éléments finis.

Pour confronter le modèle analytique, basé sur la théorie des poutres, avec une modélisation par éléments finis calculée avec ADINA, le cas test de la notice d'ADINA (problème 59) est utilisé. Il s'agit de l'étude de la configuration statique pour une poutre piézoélectrique intégrant une électrode qui recouvre entièrement la poutre. La Figure 4.5 présente la géométrie correspondante. Ce problème préétabli est utile car il est déjà résolu, les résultats étant communiqués dans la notice, ce qui permet de s'assurer de la cohérence des résultats.

Le logiciel ne permet que d'implémenter la loi de comportement piézoélectrique en trois dimensions. Il est donc nécessaire que la partie piézoélectrique soit discrétisée par des éléments finis volumiques, en l'occurrence, des hexaèdres. Par ailleurs, le logiciel ne propose pas d'éléments de dimension inférieure qui puissent être couplés avec les hexaèdres piézoélectriques. Il est donc nécessaire que le substrat soit également discrétisé par des hexaèdres, auxquels nous attribuons un matériau isotrope.

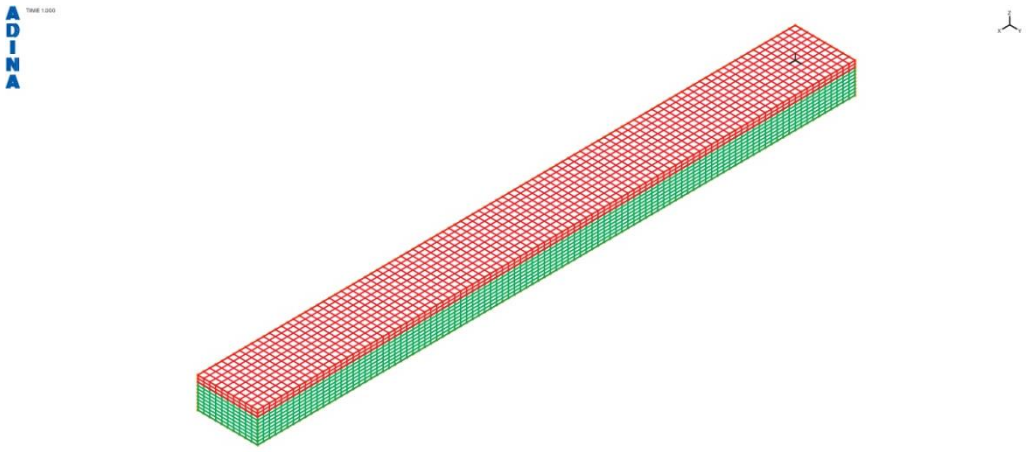


Figure 4.5 - Configuration du problème 59 de la notice ADINA : en rouge le matériau piézoélectrique et en vert le substrat élastique.

La simulation ADINA est basée sur l'application au matériau d'une tension constante de 100 V par le biais de l'électrode. Les paramètres de la structure piézoélectrique ont été donnés dans le Tableau 4-1. La déformée obtenue par cette simulation est donnée en Figure 4.6.

Les flèches obtenues par le modèle analytique et la simulation ADINA sont $1{,}37.10^{-5}$ m et $1{,}42.10^{-5}$ m, respectivement. Cet écart relatif de 3,52 % peut être attribué aux hypothèses de la théorie des poutres (fibre neutre et section droite) ainsi qu'à l'omission du cisaillement (Euler-Bernoulli). Cela valide encore une fois le modèle analytique développé dans ce chapitre.

L'utilisation du logiciel ADINA pour simuler le comportement d'une poutre piézoélectrique de PZT sur aluminium comme celles réalisées dans cette thèse, nécessite une adaptation du maillage. Pour rappel, il s'agit d'un film de PZT d'une épaisseur moyenne de 3 µm déposé sur un substrat d'aluminium d'épaisseur comprise entre 10 et 30 µm. La poutre a une longueur de l'ordre du centimètre. Dans cette configuration, proposer un maillage convenable pour décrire la poutre devient compliqué.

En effet, pour qu'un maillage converge, les éléments qui le composent doivent conserver leurs proportions. Une distorsion trop importante fera immanquablement diverger le résultat. En règle générale, pour des éléments hexaédriques, il est considéré que le rapport deux à deux des côtés d'un élément ne doit pas excéder 3. Toutefois, il est possible d'ignorer cette condition dans la largeur en raison des hypothèses poutres.

Néanmoins, l'application de cette condition implique un très grand nombre d'éléments et de nœuds, dépassant les moyens numériques disponibles. L'utilité d'un modèle plus simple, n'est, dans ce cas, plus à démontrer.

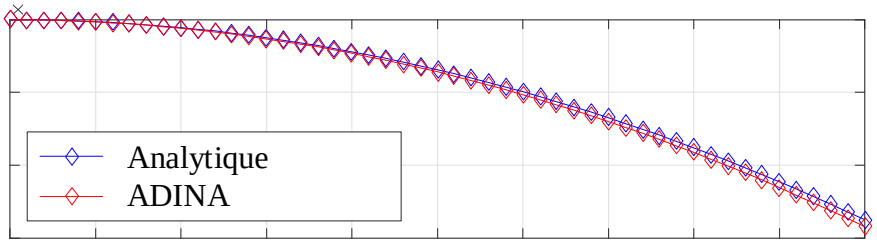


Figure 4.6 - Déformée de la poutre calculée par le modèle analytique et avec ADINA.

4.3 Simulation numérique

Il a été démontré que le modèle analytique développé était cohérent pour les calculs statiques. Grâce au logiciel ADINA, il a été possible d'effectuer des simulations numériques par éléments finis pour des poutres piézoélectriques de grandes dimensions. Or l'objectif de la thèse est l'utilisation de micro-générateurs, qui sont donc de dimension micrométrique en épaisseur, pour la récupération d'énergie. Le dimensionnement de ces générateurs ne peut donc pas être raisonnablement effectué à l'aide d'ADINA. De plus, ADINA ne dispose pas de module permettant la simulation d'interactions fluide-structure, il faut alors choisir un autre logiciel de calcul numérique. L'utilisation d'un logiciel multi-physique doit permettre de simuler différentes configurations de plusieurs brins en tenant compte des structures, de la

piézoélectricité et du fluide. Différentes possibilités de disposition sont envisagées afin de définir celles qui seront les mieux adaptées pour la récupération d'énergie.

4.3.1 Choix du logiciel de calcul

Les paramètres à prendre en compte pour le choix du logiciel sont la cohérence avec le modèle analytique, la prise en compte de l'effet piézoélectrique et la modélisation de l'interaction fluide structure. Le choix d'un logiciel multi-physique parait donc logique, c'est pourquoi COMSOL a été retenu.

Les données d'entrées matérielles sont différentes entre COMSOL et ADINA, et nous avions dans un premier temps vérifié la cohérence des résultats sur le problème 59 d'ADINA avec COMSOL. Plus précisément, c'est la flèche de la poutre qui est comparée suivant le modèle de calcul utilisé. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 - Récapitulatif des flèches calculées par les différents modèles.

Modèle	Analytique	ADINA	COMSOL
Flèche ($.10^{-5}$ m)	1,37	1,42	1,42

La flèche obtenue avec COMSOL est la même que celle obtenue par ADINA. L'écart relatif entre le logiciel et le modèle analytique est donc aussi de 3,52 %. L'obtention de ces résultats confirme la cohérence entre le modèle et les outils de simulation numérique. Cela valide l'utilisation de COMSOL pour la simulation numérique.

4.3.1.1 Influence de l'électrode

Il a été vu en utilisant ADINA que la surface recouverte par l'électrode impactait les grandeurs telles que la flèche, la rotation et le moment de flexion. Cette étude a été reprise pour le calcul de la flèche sous COMSOL afin de se rapprocher du système réel. Dans ce dernier, l'électrode ne recouvre ni toute la longueur, ni toute la largeur. Aussi, ce sont ces deux paramètres qui ont été modifiés dans cette étude.

La partie de la poutre effectivement polarisée se trouve sous l'électrode et le fait de réduire la surface de matériau polarisé doit limiter la flèche obtenue. Concrètement, ce matériau piézoélectrique non-polarisé est modélisé par un matériau isotrope-transverse non piézoélectrique possédant les mêmes coefficients matériaux mécaniques que le PZT. Sous l'électrode, le matériau piézoélectrique polarisé est soumis au potentiel électrique. Deux longueurs et deux largeurs ont été testées pour l'électrode, conduisant aux quatre cas présentés dans le Tableau 4-3. Les flèches obtenues par la simulation numérique V_N sont comparées aux flèches analytiques V_A.

L'écart relatif entre ces deux flèches est donné, tout comme le coefficient α, défini par :

$$\alpha = \frac{\alpha_{REF} - \alpha_{N} = \alpha_{REF}}{\alpha_{REF} - \alpha_{N} = \alpha_{REF}} \qquad 4.45$$

où V_{REF} est la flèche de référence, c'est-à-dire lorsque l'électrode recouvre totalement la surface de la poutre.

Tableau 4-3 - Comparaisons des flèches calculées par COMSOL et le modèle analytique pour différentes surfaces d'électrodes.

Dimensions	$L_e = L$ $b_e = b$	$L_e = L/2$ $b_e = b$	$L_e = L$ $b_e = b/2$	$L_e = L/2$ $b_e = b/2$
V_A (µm)	13,7	10,3	6,87	5,15
V_N (µ m)	14,2	10,7	7,28	5,46
Ecart relatif (%)	3,52	3,74	5,63	5,68
α_A (%)	0	24,8	49,9	62,4
α_N (%)	0	24,6	48,7	61,5
Ecart relatif α (%)	0	0,81	2,40	1,44

Lorsque la surface d'électrode est réduite, l'écart relatif entre le modèle analytique et la simulation numérique augmente. Les flèches obtenues par le modèle analytique sont plus faibles que celles simulées numériquement pour toutes les dimensions d'électrodes. Cela laisse penser que le modèle analytique sous-évalue les déplacements induits par la partie polarisée de la poutre. Par contre, la flèche diminue avec la surface pour les deux outils de calculs utilisés, menant à des coefficients $\check{U}$ très proches. L'écart relatif entre ces coefficients reste inférieur à 2,5 %, confirmant une évolution similaire en fonction de la surface d'électrode pour les deux méthodes de calculs utilisées. L'influence de la surface d'électrode est logique puisque la flèche diminue avec celle-ci. Il est cependant intéressant de voir que la réduction en largeur impacte plus la flèche pour la géométrie étudiée (L = 0,1 m et b = 0,01 m). Cela signifie que pour l'actionnement d'une telle poutre, il est plus intéressant de déposer une électrode large plutôt que longue. Pour la même surface d'électrode, égale à la moitié de la surface de la poutre, la diminution de la flèche par rapport à la référence est deux fois plus importante lorsque la largeur d'électrode diminue. Cette information est importante pour la réalisation des futurs générateurs.

Cette partie du travail a permis de bien relier les passages 3D -1D au niveau des coefficients matériaux, et pouvoir poursuivre l'étude en utilisant le logiciel COMSOL pour l'interaction fluide-structure.

4.3.2 Interaction fluide-structure

La modélisation de l'interaction fluide-structure dans COMSOL repose sur un couplage fort. Chacune des physiques influe sur l'autre, les équations étant résolues simultanément.

4.3.2.1 Équations fluides et de couplage

Le premier jeu d'équation mis à contribution est celui qui caractérise l'écoulement fluide (équation de Navier-Stokes et équation de continuité). ∇ est l'opérateur nabla, *div* est l'opérateur divergence, *u* est la vitesse du fluide, *P* est sa pression, ρ est sa masse volumique. *I* est le tenseur identité d'ordre dépendant de la dimension du problème, et *F* la force liée à un éventuel cisaillement du fluide :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \cdot \nabla \cdot \rho = \mathrm{div}\left[-\rho + \rho \cdot \nabla \rho + \rho \cdot \nabla \rho^{T}\right] + \rho \quad , \qquad 4.46$$

$$\mathrm{div}\left[\rho\right] = 0 \, . \qquad 4.47$$

Simultanément, les équations de la dynamique servant à calculer les déplacements solides sont résolues :

$$\frac{\partial^{2} \rho}{\partial t^{2}} - \rho = \rho \qquad 4.48$$

où σ est la contrainte du solide.

L'assemblage de ces équations est réalisé avec les conditions sur le maillage mobile. Dans le cas d'un écoulement 2D, X et Y sont les valeurs respectives des paramètres d'espace x et y à l'instant initial t = 0, soit :

$$\rho = \rho, \rho, \rho \, ; \quad \rho = \rho, \rho, \rho \, . \qquad 4.49$$

Les conditions aux limites utilisées dans la résolution de ces équations sont l'application des contraintes du fluide aux frontières fluide-solide et la définition de la vitesse du fluide par la vitesse de déformation des frontières solides. Ces conditions peuvent s'exprimer par les équations suivantes, dans lesquelles Γ est la contrainte du fluide :

$$\Gamma = \left[-\rho + \rho \cdot \nabla \rho + \rho \cdot \nabla \rho^{T}\right] \, , \qquad 4.50$$

$$\rho . \rho = \Gamma . \rho \, , \qquad \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} \, . \qquad 4.51, \quad 4.52$$

La résolution du système est effectuée pour chaque pas temporel, sachant qu'une tolérance est acceptée avant le passage à l'itération suivante.

4.3.2.2 Influence de l'écartement entre les poutres

Dans le projet N-air-J, les dispositifs envisagés pour récupérer l'énergie des courants d'airs sont des réseaux de brins disposés : sur un toit, dans un tunnel, dans une conduite ou encore un

pot d'échappement. Si les possibilités sont nombreuses, il est nécessaire de s'intéresser à la disposition des brins piézoélectriques entre eux dans le réseau.

Dans cette partie, ce sont les caractéristiques du piézoélectrique développé dans ces travaux qui sont utilisées [105]. Une poutre piézoélectrique de PZT/aluminium de 25 mm de longueur, 5 mm de largeur et des épaisseurs de 15 µm et 3 µm pour le substrat et la couche active. Pour simplifier la simulation, les lames composites piézoélectriques sont considérées comme un seul matériau de module d'Young, de coefficient de Poisson et de masse volumique équivalents aux propriétés réelles des deux couches.

4.3.2.2.1 Dispositif de simulation

Dans un premier temps, des simulations 2D sont effectuées pour appréhender l'interaction poutre/fluide. Dans cette partie, l'effet piézo-électrique n'est pas pris en compte pour se focaliser sur les effets de recirculation du fluide et de mise en mouvement des brins. La simulation en 2D ne permet pas d'orienter la poutre pour changer l'angle d'incidence du fluide. Seul le comportement en flexion est pris en compte avec ce genre d'éléments. L'objectif de ce paragraphe est la détermination de la nature de la cinématique des poutres suivant leur espacement et l'influence sur l'écoulement fluide. La Figure 4.7 présente schématiquement la simulation réalisée. La disposition simulée consiste à placer 3 lames dans un domaine d'écoulement fluide. Ce dernier a pour hauteur H_{fluide} et pour longueur L_{fluide}. Cette dernière doit être suffisamment longue afin de retrouver des lignes de courants horizontales à la sortie du domaine d'étude. De cette façon, le sillage induit par la trainée à la suite d'une lame est totalement effacé en sortie. La vitesse du fluide en entrée est notée U_{fluide} et correspond à la vitesse du fluide une fois stabilisée. L'écoulement fluide doit s'établir dans le domaine avant de rencontrer des obstacles (1ère lame), c'est pourquoi il faut ménager une distance suffisante entre l'entrée du domaine et la première lame. Les paramètres du problème sont donnés dans le Tableau 4-4.

Cette première étude vise à simuler un écoulement d'air. La pression en sortie, et sur la frontière supérieure, est fixée à la pression atmosphérique. La frontière inférieure est une paroi sur laquelle les lames sont encastrées. Aucune des frontières du domaine ne peut se déplacer.

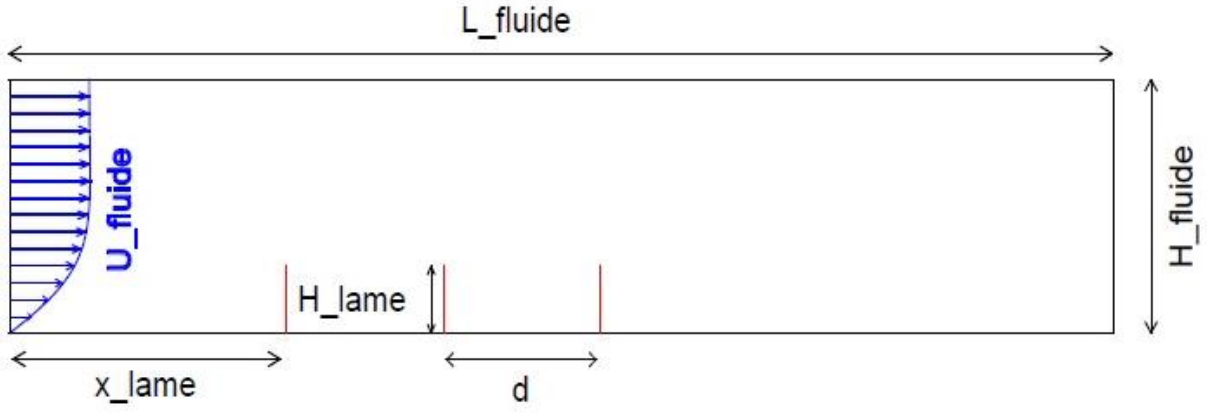


Figure 4.7 - Schéma de la simulation numérique de l'interaction fluide-structure sous COMSOL.

Tableau 4-4 - Paramètres de l'écoulement fluide étudié et des lames PZT/Al simulées.

Grandeur	Vitesse écoulement à l'infini	Hauteur du domaine fluide	Longueur du domaine fluide	Masse volumique du fluide	Viscosité dynamique du fluide
Symbole	U_{fluide} (m.s^{-1})	H_{fluide} (mm)	L_{fluide} (mm)	ρ_{fluide} (kg.m^{-3})	μ_{fluide} (Pa.s)
Valeur	4	150	700	1,225	1,825

Grandeur	Distance 1ère lame	Hauteur lame	Module d'Young équivalent	Coefficient de Poisson équivalent	Masse volumique équivalente	Épaisseur lame
Symbole	x_{lame} (mm)	H_{lame} (mm)	E_{lame} (GPa)	ν_{lame} (Φ)	ρ_{lame} (kg.m^{-3})	e_{lame} (µm)
Valeur	200	25	73	3,53	3500	18

En entrée du domaine, la vitesse du fluide est donnée par la fonction temporelle de la Figure 4.8, représentant le profil de vitesse de l'écoulement. Il passe par un maximum de 7,5 m.s^{-1} avant de se stabiliser à 4 m.s^{-1}. Ce profil doit permettre l'observation de phénomènes importants dans les premiers instants, puis d'observer la structure dans un système stationnaire.

Les flèches des trois lames sont reportées en fonction du temps dans la Figure 4.9 pour une distance entre les lames de 12,5 mm. Un pic de déformation est observé pour les trois lames lorsque la vitesse d'entrée atteint son maximum. Une fois le système stabilisé, la flèche de la première lame conserve la même valeur. Par contre, les deux autres lames semblent entrer en oscillations. Cela peut s'expliquer par la formation de zones de recirculations entre les lames comme cela est visible sur la Figure 4.10 représentant les lignes de courants du fluide.

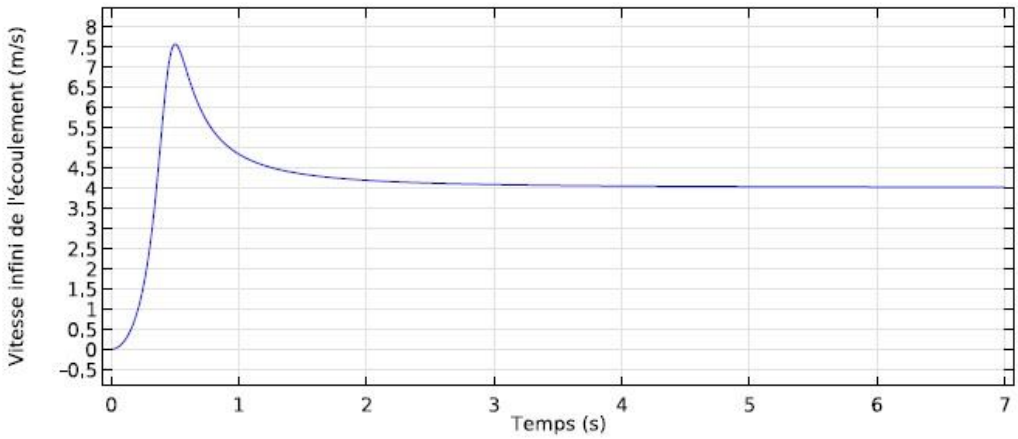


Figure 4.8 - Vitesse de l'écoulement fluide à l'entrée du domaine d'étude en fonction du temps.

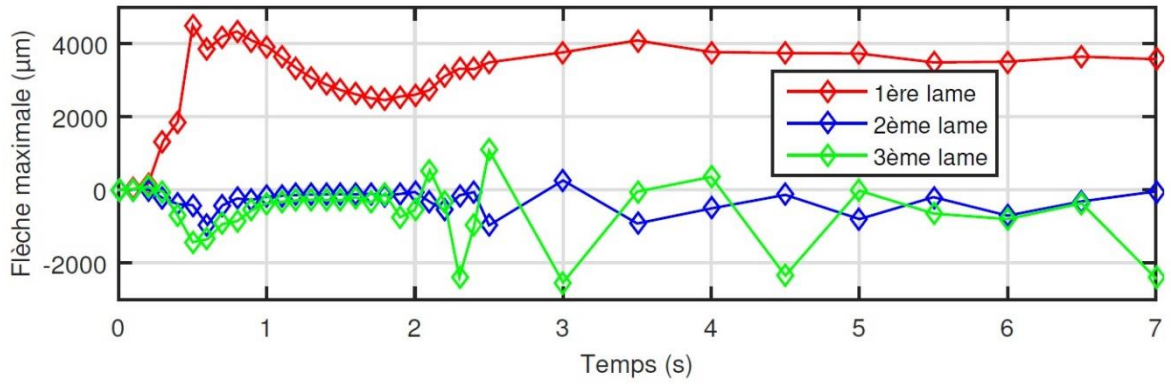


Figure 4.9 - Évolution des flèches maximales des 3 lames en fonction du temps (*d* = 12,5 mm).

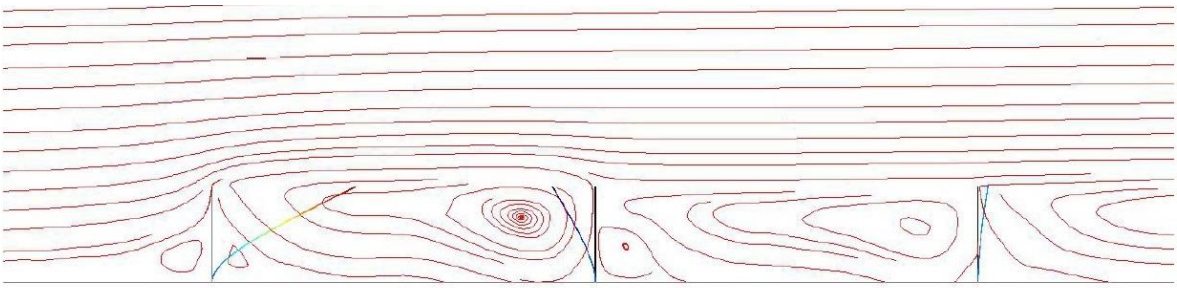


Figure 4.10 - Lignes de courants du fluide dans le domaine d'étude et déformées des lames.

Pour la récupération d'énergie, il faut que ce phénomène de recirculation soit entretenu afin d'avoir des déformations importantes au cours du temps. L'effet piézoélectrique est plus efficace lorsque l'excitation mécanique est variée. Pour le cas étudié, même si la flèche la plus importante est observée pour la première lame, ce sont bien les deux dernières lames qui permettraient de récupérer le plus d'énergie. Cependant, le calcul a demandé un temps important (72 H) qui rendait difficile la mise en place d'études plus complètes dans cette configuration. Pour réduire le temps de calcul, il a donc été choisi d'augmenter l'épaisseur des lames afin de pouvoir élargir le maillage autour des lames. Cela aura pour effet de diminuer la flèche calculée.

4.3.2.2.2 Écartement entre deux lames

C'est donc avec une épaisseur de 54 µm que l'écartement entre les lames est modifié. La distance *d* entre les lames est choisie comme un multiple de la hauteur de la lame. Les valeurs de *d* testées sont données dans le Tableau 4-5.

Les flèches des trois lames sont mesurées lorsque la vitesse atteint son maximum. Elles sont reportées en fonction de la distance entre deux lames dans la Figure 4.11.

Pour un espace entre les lames inférieur à la hauteur de la lame, les deux dernières lames ne sont pas mises à contribution. La première lame les protège en brisant le flux d'air. Ce cas n'est pas intéressant pour le projet puisque les lames ne sont que très peu sollicitées. Pour une distance supérieure à 4 fois la hauteur de la lame, c'est-à-dire *d* > 0,1 m, la flèche de la première lame se stabilise quand l'écart augmente mais pour les deux dernières lames, leurs flèches augmentent proportionnellement à l'espacement. C'est une configuration qui serait

certainement assez efficace pour la récupération d'énergie, cependant elle nécessite une grande surface afin de pouvoir écarter suffisamment les lames les unes des autres.

Tableau 4-5 : Distance inter-lames en fonction du rapport d/H_{lame}.

$\frac{d}{H_{lame}}$	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7
d (mm)	6,25	12,5	25	37,5	50	75	100	125	150	175

La configuration qui semble optimale pour l'espacement des lames correspond au pic des flèches observé lorsque l'écart entre deux lames vaut 37,5 mm. Les zones de recirculations qui apparaissent avec cette configuration créent un système intéressant en maximisant la flèche de la première lame tout en provoquant le mouvement des deux dernières lames. De plus, l'écart étant assez faible entre deux lames, il est possible d'envisager une efficacité de conversion plus importante dans cette configuration due au nombre de lames mis en jeu. Même si le mouvement effectué par les lames est moins important, leur nombre supérieur pourrait rattraper ce déficit. Avec un espace de 37,5 mm, la somme des trois flèches est égale à celle pour un espace entre les lames de 150 mm. Ainsi, il y aurait la possibilité d'avoir au moins 4 fois plus de lames dans cette configuration « optimale ».

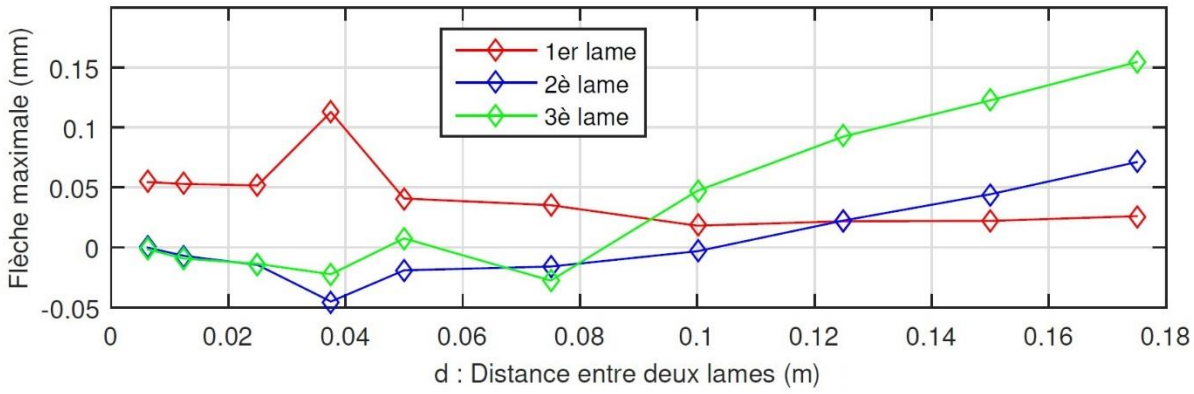


Figure 4.11 - Évolution des flèches des 3 lames en fonction de la distance inter-lames.

Ce type d'études permettra dans la suite du projet N-air-J d'optimiser des dispositions de brins piézoélectriques pour obtenir un maximum d'énergie récupérée. S'il est clair qu'il serait préférable d'avoir des sollicitations variables pour le premier brin exposé au vent afin de le mettre en mouvement, il est quand même possible dans le cas d'un souffle continu et quasi constant d'envisager une récupération d'énergie. Les phénomènes de recirculation générés permettraient la conversion de l'énergie apportée par le vent laminaire grâce aux mouvements des brins situés en aval du premier.

4.3.2.2.3 Systèmes de lames en regard dans une conduite

Une seconde possibilité de disposition est étudiée : une conduite. Deux ensembles de deux lames sont placés en haut et en bas de la conduite tel qu'indiqué dans la Figure 4.12.

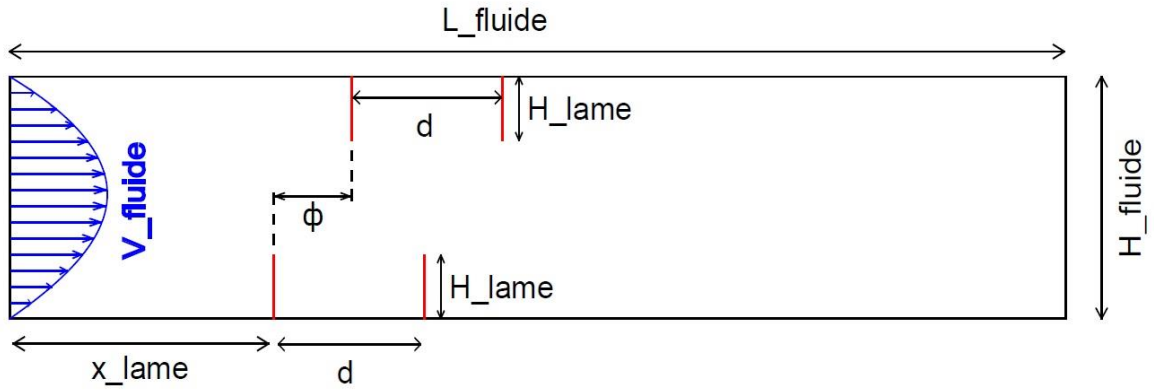


Figure 4.12 - Schéma de l'étude d'une conduite avec 2 ensembles de lames en décalage.

La distance entre les deux lames est toujours appelée *d* comme précédemment, et elle est identique, 37,5 mm, en haut et en bas de la conduite. Le décalage entre les lames du haut et du bas est appelé Φ. Deux hauteurs de conduites, 150 mm et 75 mm, ont été testées afin d'observer les interactions entre les lames du haut et du bas. Un des intérêts de ce montage est l'utilisation de l'effet Venturi permettant d'accélérer la vitesse du fluide lorsque la section est diminuée aux alentours des lames. Cet effet devrait être intéressant pour augmenter les déformations des lames, par rapport au système précédent, en conservant une vitesse de fluide identique.

La frontière supérieure devient une paroi, et la vitesse y est par conséquent nulle. Les paramètres de l'étude sont la hauteur de la conduite et le décalage entre les deux ensembles. Les hauteurs de conduite prennent en considération le temps de calcul, ce qui limite l'interstice entre les lames. L'espace minimal entre les ensembles vaut 20 mm et le maximal est de 100 mm. Trois décalages différents sont étudiés, l'un nul, l'autre étant égal à un quart de la distance entre les lames et le dernier correspondant à un écart de la moitié de *d*. Ainsi Φ prend les valeurs de 0, 9,375 et 18,75 mm pour chacune des deux hauteurs de conduites testées.

La flèche mesurée en bout de lame en fonction du décalage entre les lames du haut et du bas est donnée pour les 4 lames dans les Figure 4.13 et Figure 4.14, pour les conduites de 150 et 70 mm, respectivement.

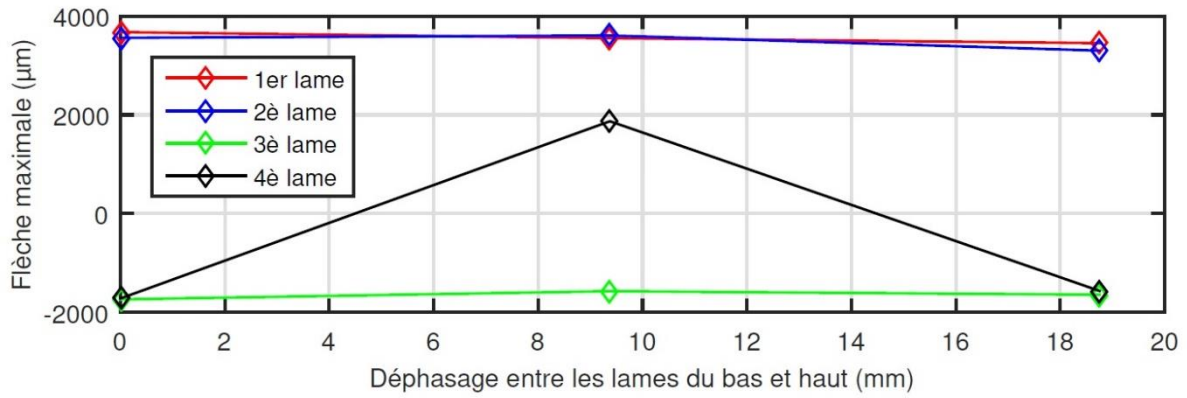


Figure 4.13 - Flèches maximales des lames dans une conduite de 150 mm de hauteur, en fonction du décalage des lames.

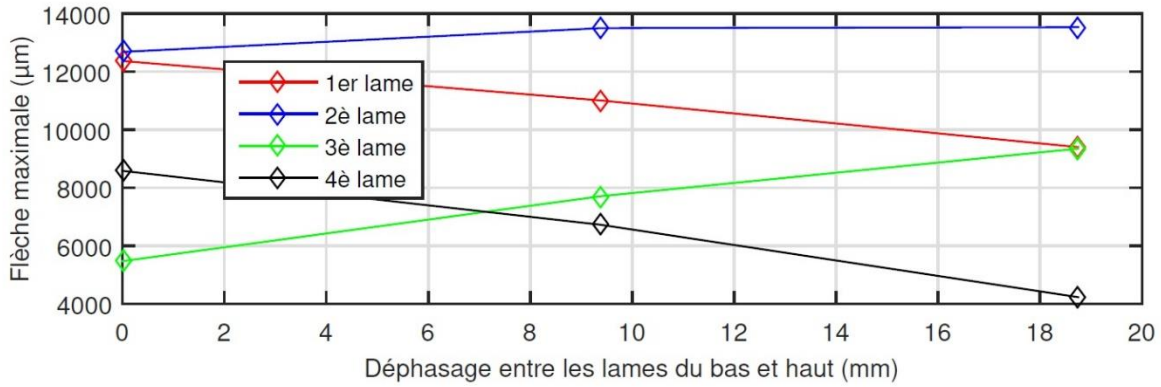


Figure 4.14 - Flèches maximales des lames dans une conduite de 70 mm de hauteur, en fonction du décalage des lames.

Pour la conduite de 150 mm, l'espacement est trop grand, car les systèmes ne créent que peu d'interférences entre eux. La variation du décalage n'implique pas de différence notable sur la flèche, exceptée pour la dernière lame. Celle-ci passe d'une flèche négative à une flèche positive, mais la valeur absolue de la flèche ne varie pas. Les flèches obtenues sont plus grandes que dans l'expérience précédentes, mais plus faibles que pour la conduite de 70 mm. Avec cette hauteur de conduite, le fléchissement est plus important, la somme des quatre flèches est multipliée par 4 par rapport à la conduite de 150 mm. Le décalage des ensembles de lames l'un par rapport à l'autre diminue les flèches des lames 1 et 4, alors qu'il augmente celles des lames 3 et 2. La somme des flèches est cependant en légère baisse avec l'augmentation du décalage.

Finalement, l'intérêt de cette étude réside surtout dans le rapprochement des deux ensembles de lames et donc l'augmentation de l'interaction entre les lames. Pour le décalage des lames entre le haut et le bas, il ne semble pas y avoir de réel effet bénéfique. La faible diminution de flèche observée ne permet pas de définitivement tirer un trait sur ce paramètre. Par exemple, il faudrait voir si l'encombrement spatial est amené à jouer un rôle dans la réalisation des dispositifs, obligeant à décaler les lames du haut et du bas.

4.3.2.2.4 Étude tridimensionnelle

Un essai de modélisation de l'interaction fluide-structure en 3D a été effectué. Dans cette étude, il était nécessaire d'avoir recours à des éléments très petits, impliquant un maillage très raffiné et des temps de calculs très longs. Pour réduire le temps de calcul, le ratio hauteur/épaisseur a été diminué à 20 contre 1500 dans le cas réel. La Figure 4.15 présente les lignes de courant obtenues dans ce cas spécifique, le cas réel nécessitant plusieurs mois de calcul avec les processeurs à disposition.

Des zones de recirculations sont bien observées à la suite de la lame. Ces modélisations seraient intéressantes à mettre en place mais il faudra résoudre les problèmes matériels afin de réduire les temps de calcul.

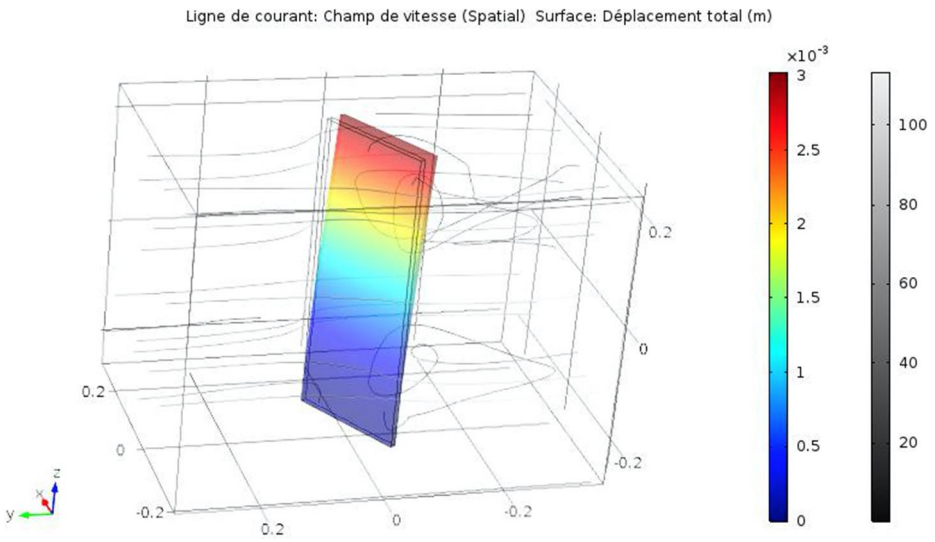


Figure 4.15 - Déformée statique d'une lame orientée à 30 ° par rapport à la direction d'écoulement du fluide. La déformée est donnée en couleur (m) et le champ de vitesse du fluide en niveau de gris ($m.s^{-1}$).

4.4 Caractérisations expérimentales

La simulation numérique a permis d'effectuer les premières expérimentations et est très utile pour modéliser l'interaction fluide-structure, mais la recherche des coefficients matériaux et notamment du module d'Young nécessite des caractérisations expérimentales [90], [106]. Ce module n'a pas été identifié pour les couches minces de PZT développés au cours de ces travaux. Son obtention permettrait d'affiner les résultats obtenus dans les chapitres précédents, sur les propriétés piézoélectriques en particulier. La littérature sur la détermination des coefficients matériaux des couches minces piézoélectriques est assez peu étoffée car les substrats rigides empêchent généralement l'obtention de résultats pour la couche piézoélectrique. L'utilisation d'une feuille d'aluminium comme substrat permet d'envisager des caractérisations expérimentales pour tenter d'affiner les coefficients matériaux du PZT.

Dans un premier temps, les caractérisations purement mécaniques sont présentées afin de réduire le nombre de variable. La flexion statique et les oscillations libres ont été menées sur des échantillons non-polarisés, pour que le PZT ne présente pas de propriété piézoélectrique au niveau macroscopique.

4.4.1 Flexion statique

Le schéma du montage expérimental est rappelé en Figure 4.16. La méthode de mesure a été présentée dans le Chapitre 1. Les résultats présentés par la Figure 4.17, sont ceux d'une poutre uniquement constituée d'aluminium. La valeur du module d'Young communément admise pour l'aluminium est située autour de 72 GPa. Le modèle présente un écart très important vis-à-vis de la valeur attendue.

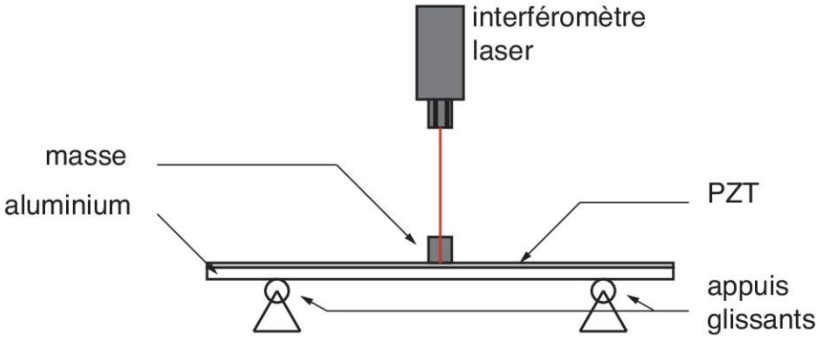


Figure 4.16 - Schéma du montage expérimental en flexion statique.

Ces écarts peuvent trouver leurs origines dans plusieurs facteurs. Premièrement, les poutres possèdent une géométrie initiale qui n'est pas celle du modèle. En effet, les poutres ont toujours plus ou moins la forme d'une gouttière, accentuée par les contraintes inhérentes au processus de fabrication du PZT. Cela peut augmenter la rigidité mesurée.

La géométrie de la section reste mal maitrisée, puisque l'erreur sur la longueur et la largeur est supérieure aux épaisseurs mises en jeu. En effet, la découpe des lames modifie le profil par des effets plastiques, et ne permet pas de mesure précise au microscope électronique à balayage. Cela induit de grandes incertitudes quant aux résultats. Enfin, les échantillons présentent obligatoirement un certain nombre de défauts (difficile de garder une feuille d'aluminium parfaitement lisse) qui ne sont pas négligeables à l'échelle de la section. Ce type de mesure est trop dépendant de la section pour être fiable.

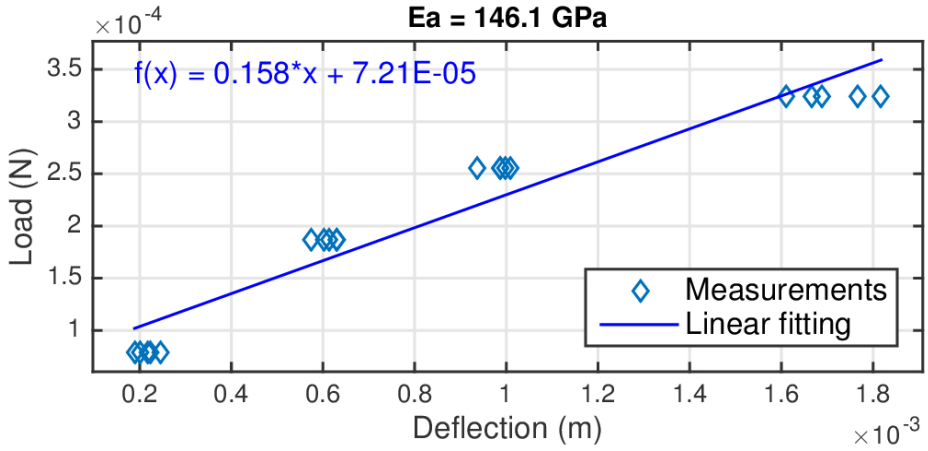


Figure 4.17 - Évolution de la charge en fonction de la flèche d'une poutre en aluminium bi-appuyée.

4.4.2 Oscillations libres

Le schéma du montage expérimental est rappelé en Figure 4.18. La méthode de mesure a été présentée dans le Chapitre 1. La Figure 4.19 montre un exemple de données expérimentales ainsi que le modèle à un degré de liberté optimisé dessus. L'expérience a été reproduite sur plusieurs échantillons différents et les valeurs obtenues en fonction de la forme de l'échantillon sont répertoriées en Figure 4.20.

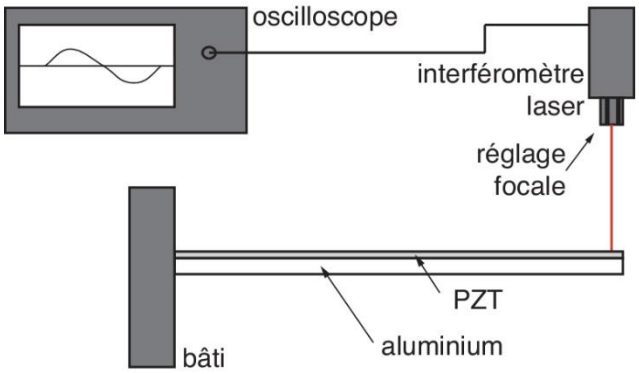


Figure 4.18 - Schéma du montage expérimental en oscillations libres.

Lorsque la largeur devient trop importante devant la longueur, les résultats divergent. De plus, une grande variabilité des résultats est obtenue et ce même lorsque les hypothèses de dimension sont respectées (modèle poutre).

Ici encore, le manque de fiabilité des résultats est probablement imputable à la mauvaise connaissance de la géométrie de la poutre ainsi qu'aux défauts de celle-ci. Finalement, la méconnaissance des dimensions de la section de la poutre ainsi que le manque de répétabilité empêchent la détermination des coefficients par les deux méthodes mécaniques employées.

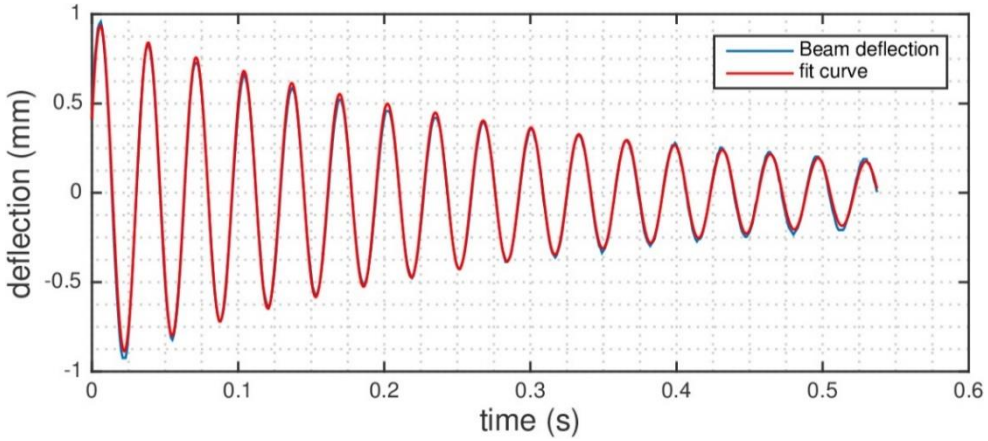


Figure 4.19 - Enregistrement de la déformation expérimentale en fonction du temps et tracé de la courbe théorique optimisée.

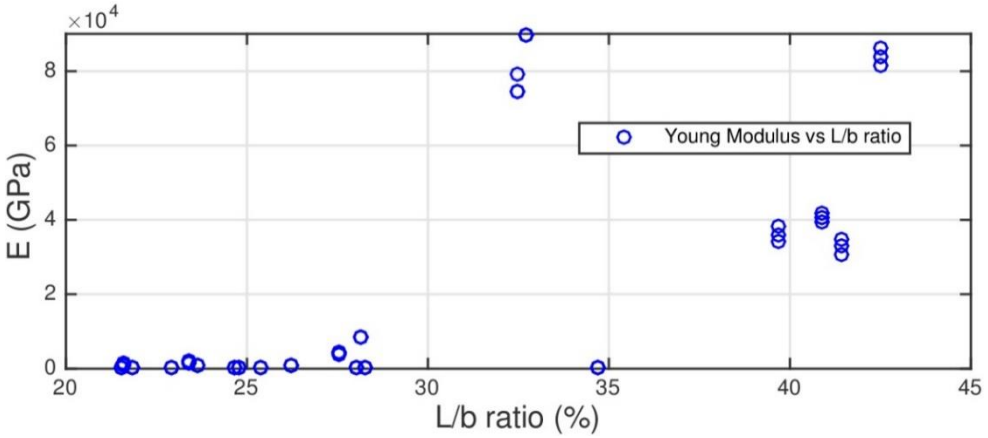


Figure 4.20 - Évolution du module de Young calculé en fonction du rapport longueur/largeur.

4.4.3 Oscillations forcées

Étant donné les résultats variables obtenus par les méthodes mécaniques, la voie piézoélectrique est testée. Celle-ci consiste à utiliser l'effet piézoélectrique indirect, comme expliqué dans le Chapitre 1, afin de déterminer les coefficients matériaux. Le schéma du montage expérimental est rappelé en Figure 4.21. Les échantillons sont testés sous différentes tensions appliquées. Le déplacement de la poutre est tracé en fonction de la fréquence d'excitation électrique pour chacune de ces tensions. La Figure 4.22 montre un exemple de résultats obtenu pour une tension appliquée de 1,5 V. L'ajustement du modèle analytique aux données expérimentales est visible.

Les évolutions du module d'Young du PZT et du facteur de qualité sont données en Figure 4.23 en fonction de la tension appliquée à l'échantillon. Pour ces deux paramètres, une diminution est observée avec l'augmentation de la tension. Or, ces deux paramètres sont censés être constants et indépendants des contraintes extérieures. En effet, dans le modèle théorique développé, le coefficient d'amortissement qui est directement lié au facteur de qualité est considéré constant. Cela signifie que le modèle choisi n'est pas complètement représentatif des phénomènes constatés expérimentalement, et qu'il est difficile dans ce cas d'estimer les coefficients matériaux. Due à la décroissance observée sur le module d'Young du PZT, aucune valeur fixe ne peut lui être attribuée. De plus, la méthode de réalisation des échantillons est répétable mais entraine une approximation assez importante sur la qualité intrinsèque de la couche de PZT. Cela entraine l'obtention de résultats variables suivant les échantillons. Ces variations expérimentales sont difficiles à prendre en compte dans le modèle analytique et impliquent une définition moins précise des propriétés du matériau piézoélectrique par le modèle.

Un autre problème est la multiplicité des solutions au problème analytique. Celles-ci dépendent du point de départ sélectionné pour l'optimisation. Pour limiter ces effets, il est intéressant d'essayer de fixer un paramètre. Il a été vu que le coefficient d'amortissement est considéré constant dans le modèle analytique alors qu'il varie expérimentalement. Une hypothèse émise pour expliquer cette variation est l'influence des frottements de l'air. Elle n'est pas prise en compte pour le moment dans le modèle analytique et pourrait expliquer la diminution du facteur de qualité.

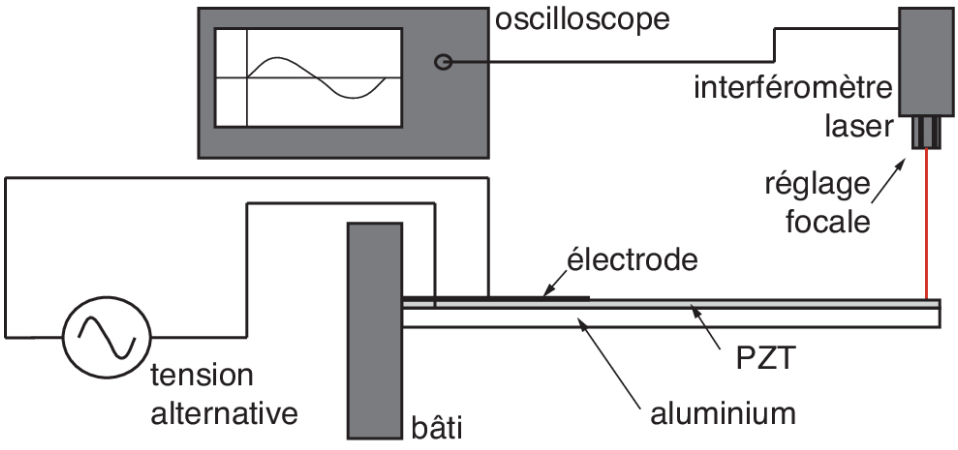


Figure 4.21 - Schéma du montage expérimental de l'expérience en dynamique forcée.

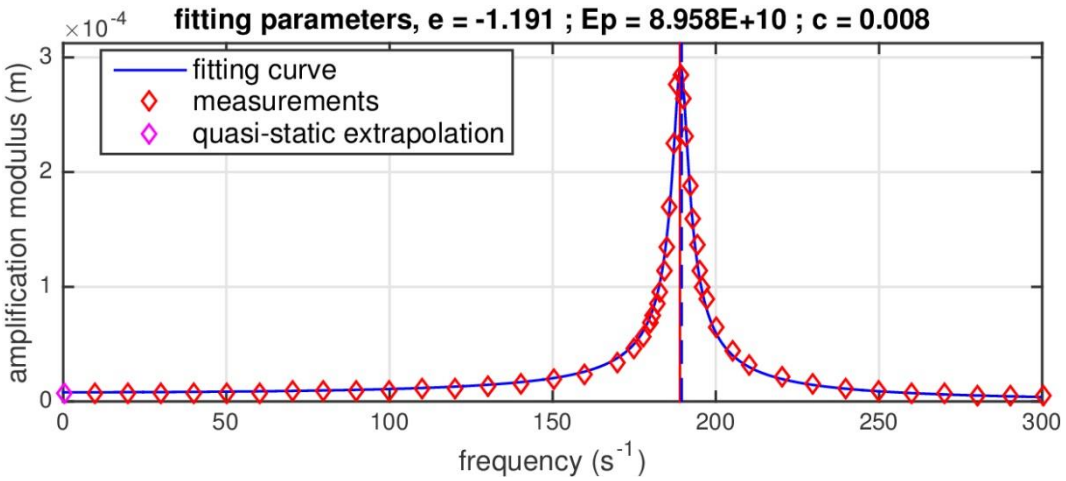


Figure 4.22 - Déplacement expérimental et analytique en fonction de la fréquence pour une tension de 1,5 V.

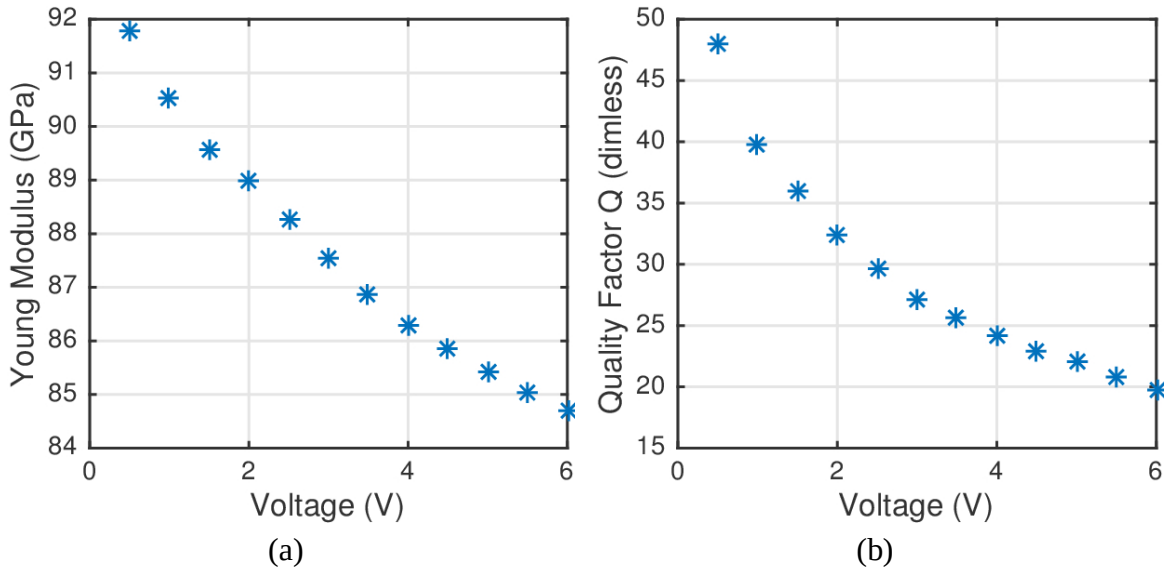


Figure 4.23 - Évolution (a) du module de Young et (b) du facteur de qualité, en fonction de la tension appliquée.

Afin d'étudier l'évolution du facteur de qualité *Q*, des essais sous cloche à vide ont été réalisés pour observer l'influence des frottements de l'air. Deux géométries d'électrodes, sont utilisées dans cette étude : 1 cm x 3 mm et 4 cm x 5 mm. Les tensions appliquées varient de 0,5 V à 4 V, et les mesures sont complétées par une tension de 6 V. Chaque échantillon est étudié dans quatre configurations : sans la cloche à pression atmosphérique, avec cloche aux pressions atmosphérique, 400 mbar et 2 mbar.

Pour la petite géométrie de poutre, les tracés de *Q*, d_0 et d_{max} sont présentés en Figure 4.24 et Figure 4.25 en fonction de la tension appliquée pour les quatre configurations d'études. Pour les trois paramètres, le comportement à pression atmosphérique avec et sans cloche est sensiblement le même. L'évolution du facteur de qualité est identique signifiant que les légers écarts observés pour d_0 et d_{max} se compensent et sont dus à la différence de chemin optique lors du passage de la cloche. Ainsi, il est possible de comparer les évolutions du facteur de qualité pour différentes pressions pour un échantillon donné. Concernant ce facteur *Q*, une modification en fonction de la pression est bien observée mais il dépend toujours de la tension.

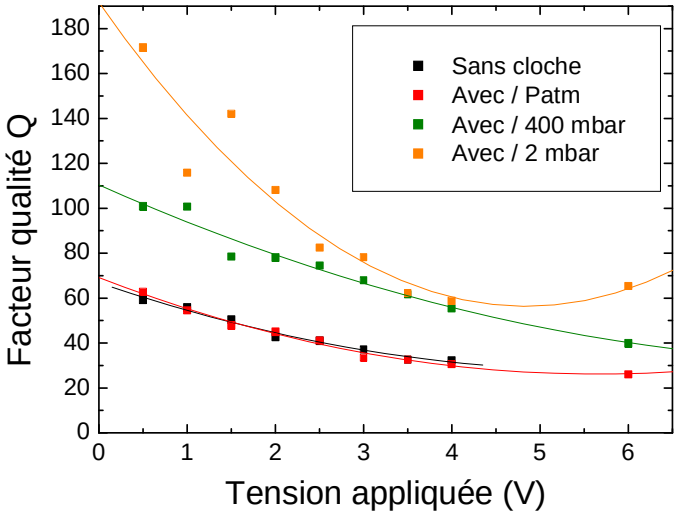


Figure 4.24 - Évolution du facteur de qualité en fonction de la tension pour différentes pressions.

Ses valeurs augmentent avec la baisse de pression, indiquant une baisse du coefficient d'amortissement ce qui concorde avec la diminution des forces de frottements de l'air lorsque la pression diminue. Mais le facteur de qualité n'est toujours pas constant, ce qui signifie qu'il existe une autre raison à sa diminution. Cela pourrait être dû à des couplages non-linéaires et à des forces de frottements internes au matériau [107].

Le comportement observé pour le facteur de qualité se retrouve dans les comportements des déplacements statiques et maximums. En effet, la diminution de la pression impacte peu d_0 alors que d_{max} augmente. Or $Q = d_{max}/d_0$ validant la cohérence des évolutions observées pour les trois paramètres.

Il faut maintenant vérifier ces observations sur la deuxième géométrie de poutre. Les tracés des déplacements et du facteur de qualité en fonction de la tension appliquée à la poutre de 4 cm de longueur pour différentes pressions sont donnés en Figure 4.26 et Figure 4.27.

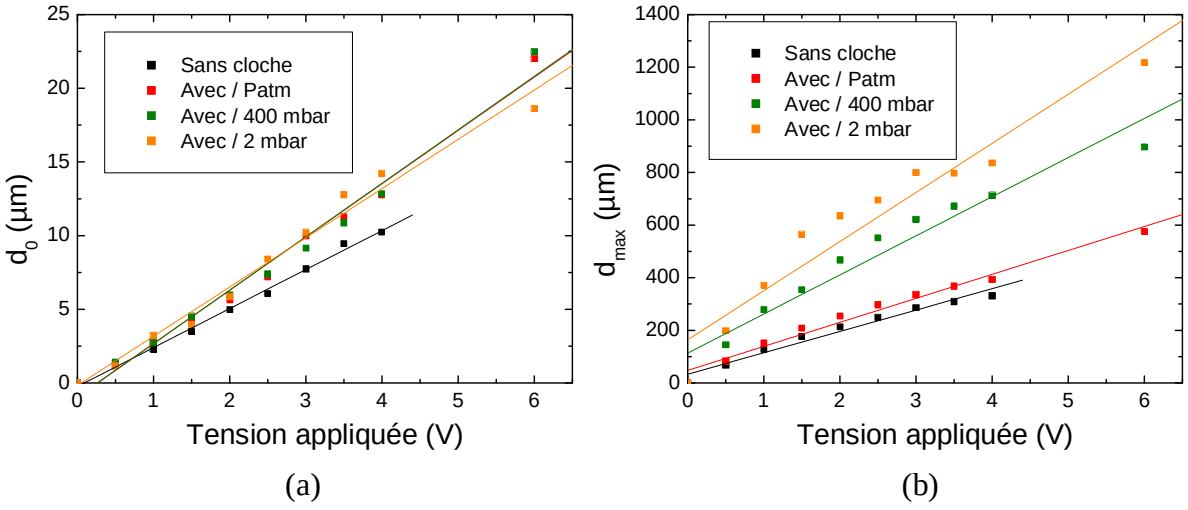
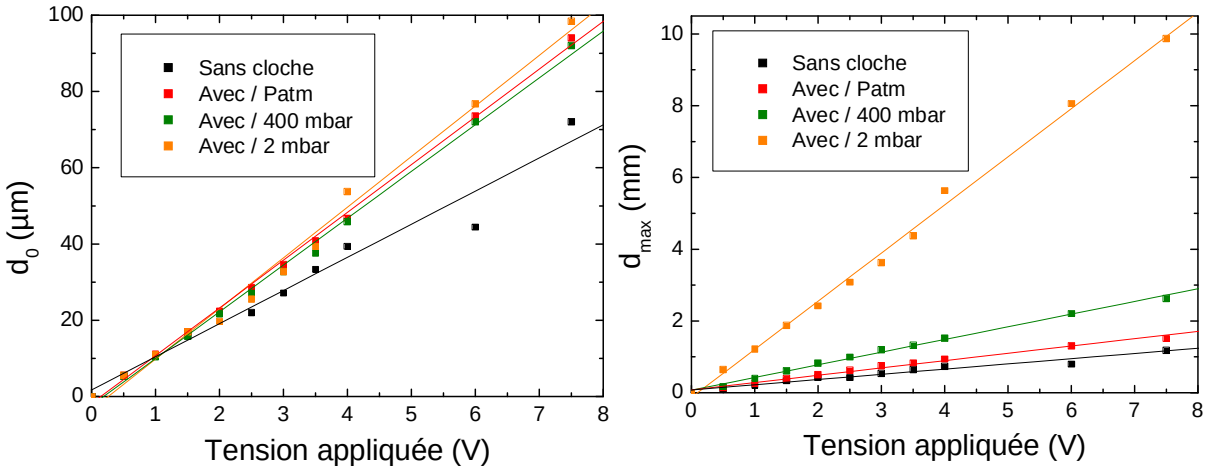


Figure 4.25 - Tracé des déplacements (a) statique et (b) maximal en fonction de la tension pour différentes pressions.



(a) (b)

Figure 4.26 - Évolution des déplacements (a) statique et (b) maximal en fonction de la tension appliquée à une poutre de 4 cm de longueur pour différentes pressions.

Comme pour la petite poutre, le déplacement statique d_0 augmente en fonction de la tension mais ne varie que très peu en fonction de la pression. Seule la mesure sans cloche fait apparaitre une différence notable, mais cette variation du déplacement statique en fonction de la présence de la cloche est compensée par celle du déplacement maximal. Ainsi le facteur de qualité mesuré pour le grand échantillon, avec et sans la cloche, est quasiment identique pour la pression ambiante.

L'évolution croissante du déplacement maximal en fonction de la tension est logique. La diminution de la pression est bien retranscrite sur les données expérimentales du déplacement maximal avec l'augmentation de la pente mesurée en fonction de la tension appliquée. Cette évolution est similaire à celle observée pour le facteur de qualité. Plus la pression est faible, plus le facteur *Q* possède un coefficient directeur important en fonction de la tension appliquée.

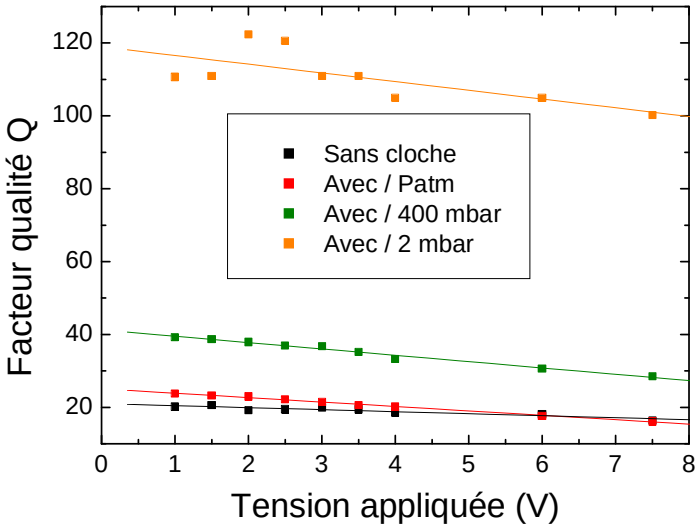


Figure 4.27 - Évolution du facteur de qualité en fonction de la tension appliquée à une poutre de 4 cm de longueur pour différentes pressions.

Les coefficients directeurs des régressions linéaires sont reportés dans le Tableau 4-6. L'influence de la diminution de la pression est bien mise en avant lors de la comparaison des coefficients directeurs. Les frottements fluides de l'air sont réduits ou supprimés, mais une évolution du facteur de qualité en fonction de la tension appliquée est toujours observée. Ceci signifie que l'évolution des paramètres matériaux en fonction de la tension appliquée est probablement due à des phénomènes de non linéarité des paramètres mécaniques et électriques. Concrètement, les coefficients matériaux évolueraient en fonction de la vitesse de vibration de la poutre.

Tableau 4-6 : Coefficients directeurs des régressions linéaires tracées pour les paramètres de la poutre de 4 cm de longueur.

Coefficient directeur (µm/V)	P_{atm}	400 mbar	2 mbar
Déplacement maximal d_{max}	204	353	1340
Déplacement statique d_0	12,5	12,3	13,3
Facteur de qualité Q	-1,21	-1,74	-2,39

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle analytique permettant de modéliser une poutre piézoélectrique a été développé dans l'objectif de mesurer les coefficients matériaux de la couche active. Ce modèle analytique a aussi été utilisé pour comparer les résultats obtenus avec les logiciels de simulation numérique utilisés pour la modélisation des poutres piézoélectriques. Les résultats des simulations ADINA et COMSOL du calcul de la flèche d'une poutre piézoélectrique en fonction d'une tension appliquée sont similaires à ceux obtenus par le calcul analytique. Les logiciels de simulation numérique peuvent donc être utilisés pour réaliser la modélisation des brins piézoélectriques développés au cours de ces travaux.

Par la suite, COMSOL a été utilisé pour effectuer des simulations numériques en 2D principalement car il dispose d'un module de calcul pour l'interaction fluide structure et de la piézoélectricité. Il a pu être démontré qu'un écart entre deux lames égal à 1,5 fois la hauteur de la lame piézoélectrique semblait maximiser les mouvements vibratoires des lames. Cet écart favorise l'apparition de recirculations dans le fluide, augmentant les flèches mesurées sur les lames, tout en permettant une occupation spatiale importante. De plus, il a été vu que l'utilisation d'une conduite permet d'augmenter encore les flèches si la hauteur de conduite permet une interaction entre des ensembles de lames placées sur les parois haute et basse. Malheureusement, la demande en processeurs pour effectuer des calculs quantitatifs et/ou en 3D dépassait la capacité de calcul disponible. C'est pourquoi ces études sont restées très qualitatives, sans intégrer la piézoélectricité.

Finalement, les caractérisations expérimentales menées sur les échantillons ont démontré que les incertitudes liées à la géométrie et à la qualité intrinsèque des couches minces de PZT sont très importantes. Les caractérisations purement mécaniques, laissant pourtant l'effet piézoélectrique de côté, n'ont pas permis de définir proprement les coefficients matériaux. Seule l'étude électromécanique dynamique avec l'observation d'oscillations forcées à fait avancer le problème. Elle a permis de comprendre que les frottements de l'air ne sont pas la cause de la diminution de certains paramètres (facteur de qualité, module d'Young) censés être constants. En effet, lorsque la pression est diminuée, le même comportement est observé pour les paramètres étudiés. Une source d'explication pourrait être la non-prise en compte dans le modèle analytique de l'amortissement interne du matériau et de non-linéarités présentes entre les propriétés électriques et mécaniques. L'étude des paramètres matériaux en fonction de la vitesse d'excitation devra être réalisée afin de définir précisément les propriétés du PZT.

Chapitre 5

5 Mesures énergétiques et études prospectives

Sommaire

5.1 Introduction 130

5.2 Poutre piézoélectrique bi-encastrée 130

5.2.1 Géométrie de l'électrode supérieure 131

5.2.2 Influence d'une interface de RuO_2 135

5.3 Électrodes interdigitées 137

5.3.1 Déformation harmonique 137

5.3.2 Déformation ponctuelle 140

5.4 Pot-vibrant 141

5.4.1 Poutre PET/Al/PZT/Al/PET 141

5.4.2 Poutre Al/PZT/Al/Inox 146

5.5 Soufflerie 149

5.6 Études prospectives 153

5.6.1 Simulation numérique - conversion piézoélectrique 154

5.6.2 Actionnement 156

5.6.3 Générateurs flexibles sans plomb 158

5.7 Conclusion 164

5.1 Introduction

Ce chapitre présente deux parties distinctes. La première détaille l'étude des micro-générateurs présentés dans les chapitres 2 et 3 ainsi que les essais menés pour optimiser la puissance générée. Le circuit électrique équivalent du dispositif de mesure est rappelé en Figure 5.1. Le générateur piézoélectrique génère un courant piézoélectrique i_0 lorsqu'il est soumis à des contraintes extérieures. Pour visualiser le signal et vérifier son allure, un oscilloscope enregistre la tension délivrée par le générateur piézoélectrique aux bornes d'une résistance de charge *R*.

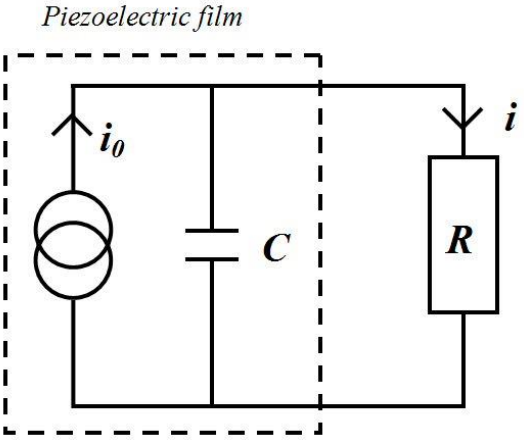


Figure 5.1 - Schéma électrique équivalent du dispositif expérimental.

La seconde partie décrit les études prospectives effectuées lors de cette thèse pour évaluer le potentiel applicatif des films piézoélectriques flexibles. Une première étude sur la capacité de conversion piézoélectrique des films de PZT/Al a été réalisée par l'équipe du LGEF, laboratoire partenaire du projet N-air-J. Une seconde étude a eu pour objectif d'évaluer une utilisation des piézoélectriques flexibles pour des applications d'actionnement. Enfin, le troisième objectif était d'examiner la possibilité de récupération d'énergie à partir de générateurs flexibles sans plomb. Ces dispositifs naturellement plus écologiques présentent un intérêt évident pour des applications nécessairement biocompatibles.

5.2 Poutre piézoélectrique bi-encastrée

Le projet N-air-J ayant pour objectif la récupération d'énergie à partir des courants d'air, il est nécessaire d'évaluer les rendements énergétiques du PZT lorsqu'il est soumis à des contraintes extérieures. Dans ce chapitre, différentes sources d'excitations mécaniques seront utilisées pour actionner les générateurs piézoélectriques. L'intérêt est de pouvoir tester des configurations différentes : les deux extrémités du générateur bloquées ou une bloquée et une libre.

Dans ce paragraphe, la configuration avec les deux extrémités bloquées est étudiée. La méthode de caractérisation des propriétés de récupération d'énergie a été présentée dans le Chapitre 1. Le système « Lego ® » permet une excitation contrôlée à basse fréquence. Les contraintes appliquées à un échantillon encastré restent identiques tant que celui-ci n'est pas retiré du dispositif. Ainsi, les études peuvent être réalisées à différentes fréquences d'excitations pour

une même contrainte extérieure. Le PZT est encapsulé dans des feuilles de polymères. L'encapsulation du PZT/aluminium dans des feuilles de polymères est réalisée par laminage à chaud et permet sa protection et une meilleure flexibilité.

5.2.1 Géométrie de l'électrode supérieure

Pour cette étude, une poutre de PZT de composition 57/43 et de 3 µm d'épaisseur est utilisée. Les dimensions de l'électrode supérieure sont 4 cm en longueur sur 0,5 cm en largeur, soit une surface de 2 cm². La mesure de la tension aux bornes d'une résistance placée en parallèle de la poutre permet de remonter à l'amplitude de la tension, au courant et à la puissance électrique générée. Les courbes théoriques et les points expérimentaux des trois paramètres en fonction de la résistance de charge sont donnés en Figure 5.2, pour une fréquence de 1,6 Hz. Les points expérimentaux sont repérés par des carrés blancs. L'expérience donne des points en adéquation avec la théorie, ce qui confirme le choix du modèle électrique équivalent utilisé.

Le courant piézoélectrique délivré par le générateur sans résistance de charge, I_0, est obtenu par la modélisation de l'évolution du courant. Graphiquement, le courant I_0 peut être déterminé approximativement par la lecture du courant pour une faible résistance de charge. (Figure 5.3).

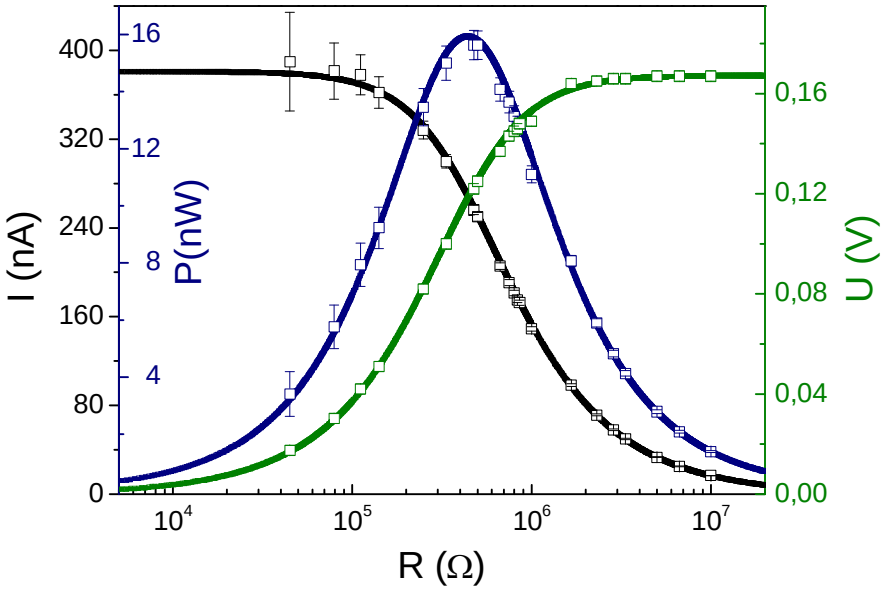


Figure 5.2 - Évolution de l'amplitude du courant, de la puissance et de la tension aux bornes de la résistance de charge.

Le courant augmente proportionnellement à la fréquence, ce qui est en accord avec la théorie des équations piézoélectriques. Dans ces dernières, la charge est proportionnelle à la déformation, et donc le courant, dérivée temporelle de la charge, est proportionnel à la fréquence. La pente calculée vaut 244 nA/Hz.

Le tracé de la puissance générée par la couche mince de PZT de composition 57/43 en fonction de la résistance de charge est montré en Figure 5.4. Les courbes sont tracées pour quatre fréquences étudiées 1,0 Hz, 1,6 Hz, 2,2 Hz et 2,8 Hz.

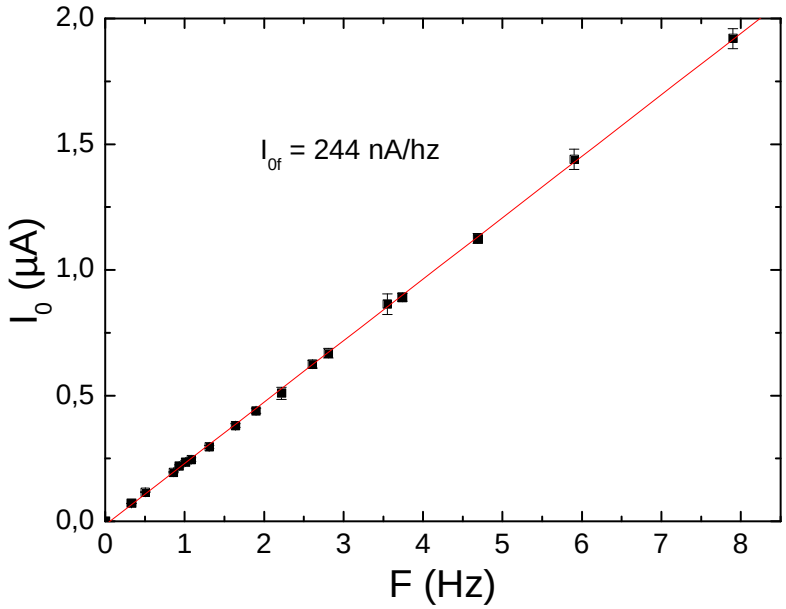


Figure 5.3 - Évolution du courant I_0 en fonction de la fréquence de la contrainte mécanique appliquée.

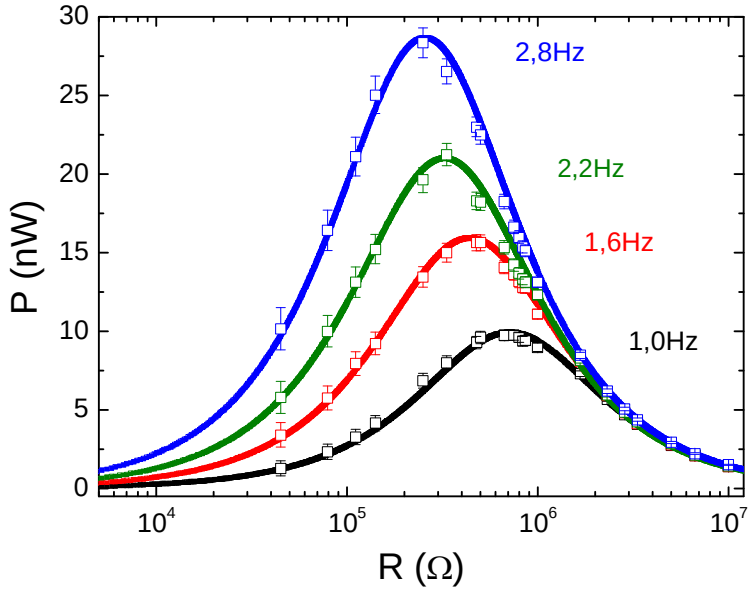


Figure 5.4 - Évolution de la puissance générée en fonction de la résistance de charge et de la fréquence du signal appliqué.

Pour chaque fréquence, un maximum de puissance est observé autour d'une résistance de charge optimale. Il se décale vers des résistances plus faibles lorsque la fréquence augmente. De plus, la puissance maximum générée augmente proportionnellement à la fréquence appliquée comme cela est démontré par la Figure 5.5.

Cette dernière observation est en accord avec le circuit électrique équivalent choisi. La dérivée de la puissance par rapport à la résistance est nulle pour la valeur de résistance optimale, d'où la formule $R_{opt} = 1/C\omega$. De plus, le circuit RC équivalent peut être considéré comme un pont diviseur de courant donnant l'expression de la puissance générée à travers la résistance R indiquée à l'équation 1.40 donnée le Chapitre 1.

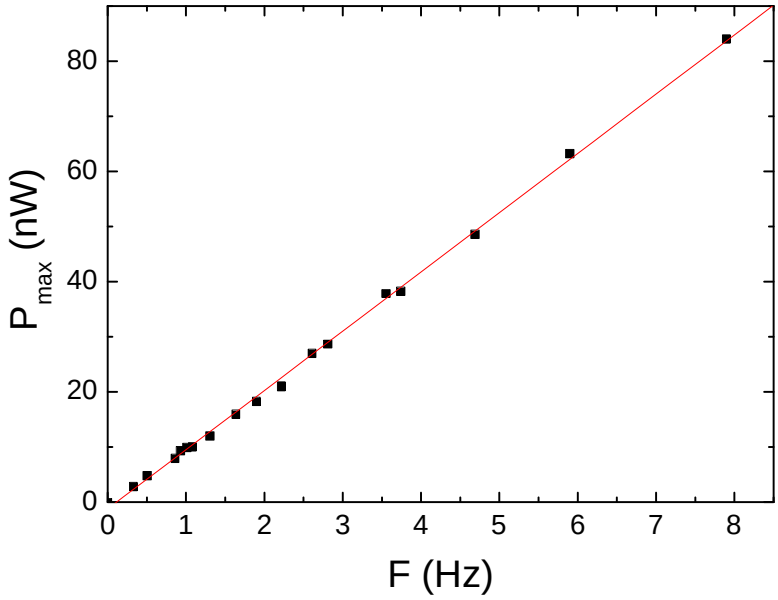


Figure 5.5 - Puissance maximale récupérée à travers R_{opt} en fonction de la fréquence d'excitation.

Soit une puissance maximale obtenue pour R_{opt} donnée par la formule :

$$\square_{\square\square\square} \square \frac{\square^{\square}}{4\square\square} . \qquad 5.1$$

Or, comme il a été vu auparavant, I_0 est proportionnel à la fréquence donc la puissance maximale est aussi proportionnelle à la fréquence. Cela valide une nouvelle fois le circuit équivalent choisi pour modéliser le générateur piézoélectrique.

Les mesures présentées ci-dessus ont permis de valider le circuit RC équivalent au micro-générateur piézoélectrique utilisé dans ce projet. Dans la suite, la variation de la géométrie de l'électrode est discutée. La longueur de l'électrode limite la zone active du micro-générateur piézoélectrique et le rayon de courbure imposé par le système Lego ®. Pour maximiser les contraintes sous l'électrode, il a été décidé de modifier le facteur de forme de la surface de l'électrode. Les deux formats d'électrodes sont présentés dans la Figure 5.6. La longueur de l'électrode est largement diminuée, de 4 cm à 1,5 cm, et la largeur est augmentée de 0,5 cm à 1,2 cm. Ainsi, la nouvelle surface d'électrode est de 1,8 cm^2 au lieu de 2 cm² précédemment.

Avec cette nouvelle géométrie, la récupération d'énergie est mesurée pour différentes fréquences de contraintes imposées par le système d'excitation mécanique. Les résultats obtenus avec cette géométrie sont montrés en Figure 5.7.

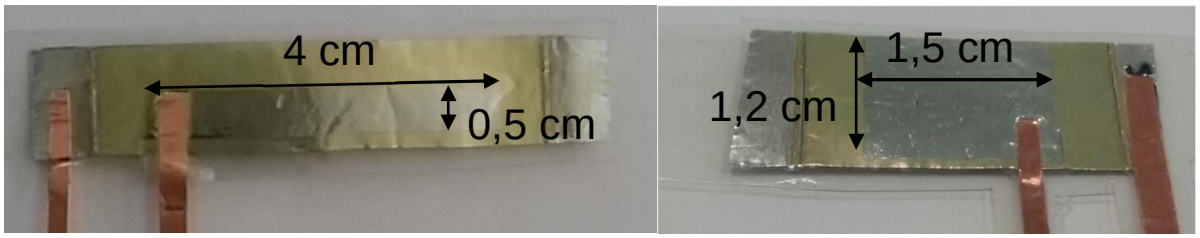


Figure 5.6 - Photos des formats d'électrodes testés en configuration encastrée-encastrée.

La puissance générée avec cette nouvelle géométrie est tracée en fonction de la résistance de charge pour différentes fréquences d'excitations. Comme précédemment, le décalage de la résistance de charge optimale vers les faibles résistances et la proportionnalité de la puissance maximale sont observés avec l'augmentation de la fréquence d'excitation. Quantitativement, la puissance générée est multipliée par 5 avec cette géométrie d'électrode adaptée aux contraintes imposées. Concernant le courant piézoélectrique, il est fortement augmenté, passant de 244 nA/Hz à 420 nA/Hz, mais n'explique pas à lui seul la différence de puissance générée. En effet, la diminution de la surface d'électrode, même légère permet de réduire la capacité du générateur, et donc d'augmenter la puissance maximale générée (voir le Tableau 5-1).

La densité d'énergie est définie par :

$$\sigma = \frac{P_{max}}{S} = \frac{I_{0f}^2}{8\pi^2 f^2 C^2} \qquad 5.2$$

avec S la surface de l'électrode supérieure. Finalement, les propriétés des deux géométries d'échantillons testées sont comparées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Comparaison des propriétés de récupération d'énergie en fonction de la géométrie de l'électrode supérieure.

Géométrie électrode	4 cm x 0,5 cm	1,5 cm x 1,2 cm
Capacité (nF)	221	155
I_{0f} (nA/Hz)	244	420
E (nJ/cm^2)	5,4	25,2

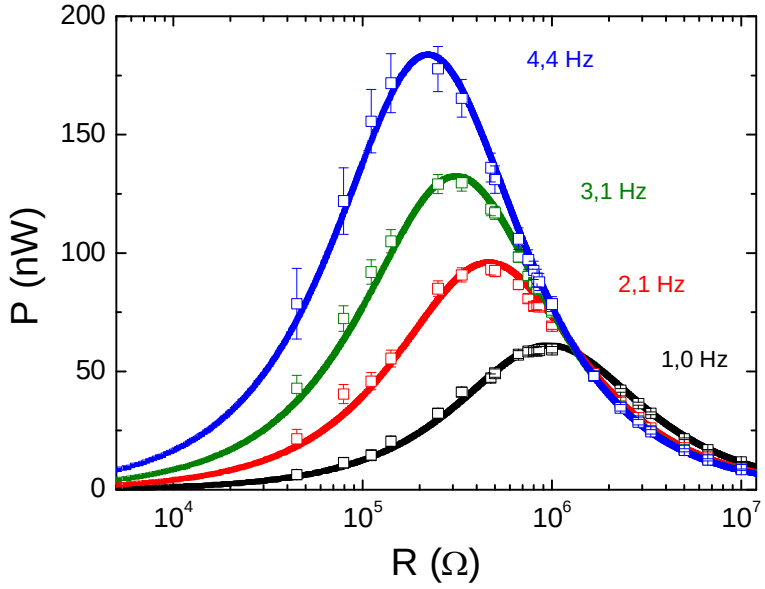


Figure 5.7 - Évolution de la puissance récupérée en fonction de la résistance de charge pour différentes fréquences.

5.2.2 Influence d'une interface de RuO_2

Pour cette étude, des échantillons de PZT 54/46 dont les électrodes font 1,5 cm sur 1,2 cm sont utilisés. Les substrats utilisés pour ces échantillons sont Al et RuO_2/Al. La mesure de récupération d'énergie en réponse à une contrainte mécanique extérieure forcée de type sinusoïdale, a été effectuée pour différentes fréquences, autour de 1, 2, 3 et 4 Hz. Pour chaque fréquence, la tension aux bornes du micro-générateur piézoélectrique, donc de la résistance de charge, est mesurée en fonction de la variation de la résistance. De cette mesure, le courant piézoélectrique et la puissance délivrée par le générateur sont déterminés.

Afin d'avoir une base similaire, la polarisation de ces deux films minces est réalisée pour que leurs valeurs de polarisation rémanente soient proches. Leurs propriétés ferroélectriques et diélectriques après polarisation sont données dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Comparaison des propriétés ferroélectriques et diélectriques des échantillons du test de récupération d'énergie.

Echantillon	Sans RuO_2	Avec RuO_2
Polarisation (kV/cm)	483	183
P_r (µC/cm²)	24,9	23,7
E_c (kV/cm)	125,1	41,2
Capacité (nF)	155	293
Permittivité relative ε_r	292,4	551,2
Pertes diélectriques $tan\delta$	3,3 %	5,7 %

D'après les données du tableau ci-dessus, l'influence de RuO_2 est bien visible comme expliquée précédemment dans le Chapitre 2, puisque pour un champ de polarisation beaucoup plus faible (183 contre 483 kV/cm), les deux échantillons ont une polarisation rémanente P_r proche. De plus, le champ coercitif est beaucoup plus faible avec RuO_2, ce qui implique une plus grande facilité pour renverser la polarisation. Cependant, pour les propriétés diélectriques, l'échantillon sans RuO_2 est plus adapté pour la récupération d'énergie puisque sa permittivité et donc sa capacité sont plus faibles de même que ses pertes diélectriques. Il est impossible d'être sûr de l'évolution de l'expérimentation avant de l'avoir réalisée, puisque l'importance des différentes propriétés ferroélectrique et diélectrique n'est pas connue.

La comparaison des résultats expérimentaux est réalisée par le biais des courbes du courant I_0 en fonction de la fréquence, données en Figure 5.8.

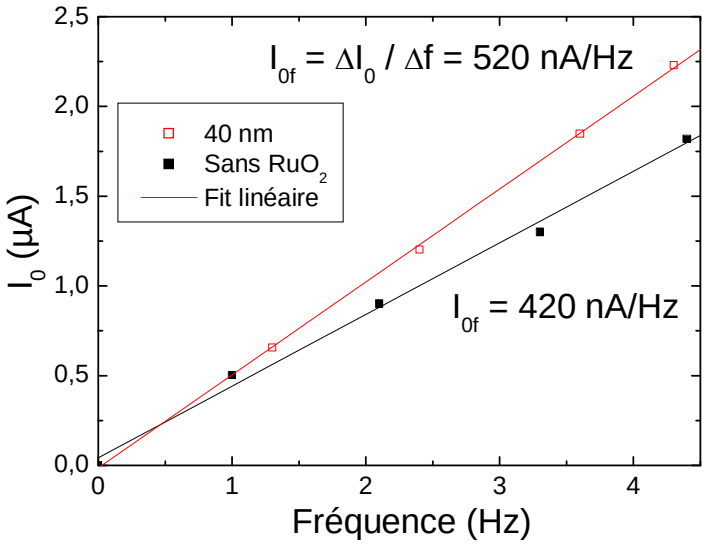


Figure 5.8 - Comparaison des courbes du courant I_0 en fonction de la fréquence avec et sans RuO_2.

Pour les deux échantillons, l'expérience est bien en accord avec la théorie car l'évolution du courant piézoélectrique avec la fréquence est linéaire. Les coefficients directeurs I_{0f} des droites sont différents : avec la couche d'oxyde intermédiaire, I_{0f} est de 520 nA/Hz alors que sans cette même couche, il est de 420 nA/Hz. Comme pour les propriétés ferroélectriques, diélectriques et piézoélectriques, la couche de RuO_2 augmente le courant piézoélectrique généré.

Toutefois, le paramètre pertinent pour la comparaison des micro-générateurs est la puissance qu'ils génèrent. Sur la Figure 5.9 sont représentées ces puissances récupérées à différentes fréquences pour des micro-générateurs avec et sans RuO_2. Pour des fréquences d'actionnements similaires, la puissance générée par l'échantillon sans couche d'oxyde intermédiaire est supérieure. La comparaison de la densité d'énergie générée par le piézoélectrique, donne sans RuO_2, 25,2 nJ/cm^2 alors que le micro-générateur avec la couche d'oxyde intermédiaire produit 20,4 nJ/cm².

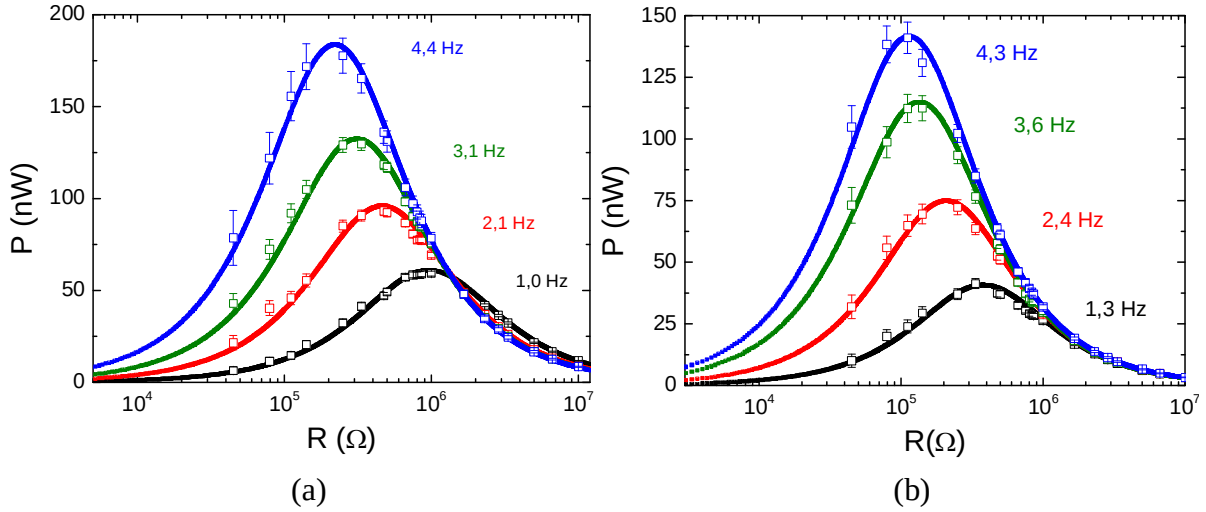


Figure 5.9 - Évolution de la puissance récupérée pour différentes fréquences : (a) sans RuO_2 et (b) avec.

Finalement, même si la couche de RuO_2 permet la création d'un courant piézoélectrique plus important, la tension générée diminue. Cela s'explique par une influence plus importante de l'augmentation de la capacité du film sur la puissance finale récupérée. Cette observation remet en cause l'utilité de la couche de dioxyde de ruthénium pour le générateur car les améliorations observées sur les propriétés piézoélectriques, diélectriques et ferroélectriques ne suffisent pas à contrebalancer les effets de l'augmentation de la capacité.

L'objectif étant de récupérer le maximum d'énergie avec un échantillon, il faut réussir à diminuer la capacité tout en conservant les propriétés piézoélectriques. Une solution est de modifier la structure métal-isolant-métal (MIM) utilisée et de la remplacer par une structure à électrodes interdigitées (IDE). Celle-ci donne la possibilité d'écarter les électrodes de plusieurs dizaines ou centaines de microns, ce qui n'est pas réalisable en structure MIM avec des couches minces car l'écart inter-électrodes correspond à l'épaisseur du matériau actif. C'est donc avec cet objectif précis que le procédé de transfert du PZT sur polymère a été développé (voir Chapitre 3).

5.3 Électrodes interdigitées

Dans ce paragraphe, la récupération d'énergie à partir d'électrodes interdigitées (IDE) est discutée. Pour cette étude, l'actionnement mécanique a été réalisé sur des structures bloquées à une extrémité et libre à l'autre. L'excitation de l'échantillon consistait soit en une déformation harmonique, soit en une déformation ponctuelle. Dans le premier cas, la fréquence de travail est différente de la fréquence de résonance de la structure IDE. Pour la déformation ponctuelle, ce sont les vibrations amorties qui ont été enregistrées. Cette double étude a permis d'observer de fortes tensions en sortie des micro-générateurs, dues aux faibles capacités des échantillons.

5.3.1 Déformation harmonique

La structure des électrodes interdigitées est réalisée par évaporation d'or. Les dimensions des électrodes sont 300 µm de gap, 200 µm de largeur de digits. Le film piézoélectrique a été polarisé à 50 kV/cm pendant 2 h sur une plaque chauffante à 100 °C. Le champ électrique reste appliqué lors du retour à température ambiante. La sollicitation harmonique est réalisée manuellement autour d'une fréquence de 2 Hz. Trois résistances de charges différentes ont été testées permettant de tracer les courbes théoriques de récupération d'énergie correspondantes. En effet, la très faible capacité des échantillons (~ 15 pF) entraine un décalage de la résistance de charge optimale vers des valeurs importantes. Or, les dispositifs expérimentaux disponibles au laboratoire sont limités à une impédance d'entrée de 100 MΩ. C'est pourquoi la précision des prédictions réalisées à partir des mesures effectuées est limitée.

Les courbes de tensions enregistrées aux bornes des résistances de charge de 1, 10 et 100 MΩ sont présentées dans la Figure 5.10. La prévision théorique découlant de ces trois mesures est donnée en Figure 5.10 - (d) et la Figure 5.10 - (e) montre le bon accord entre les points expérimentaux et la théorie pour la tension et la puissance générées par le piézoélectrique.

Les courbes théoriques sont calculées pour une fréquence de 2 Hz et un courant piézoélectrique de 115 nA. Théoriquement, la tension de circuit-ouvert U_{OC} serait de 5600 V. La puissance maximale serait de 160 µW pour une résistance optimale de 49 Gq . L'énergie délivrée par le micro-générateur vaut 80 µJ.

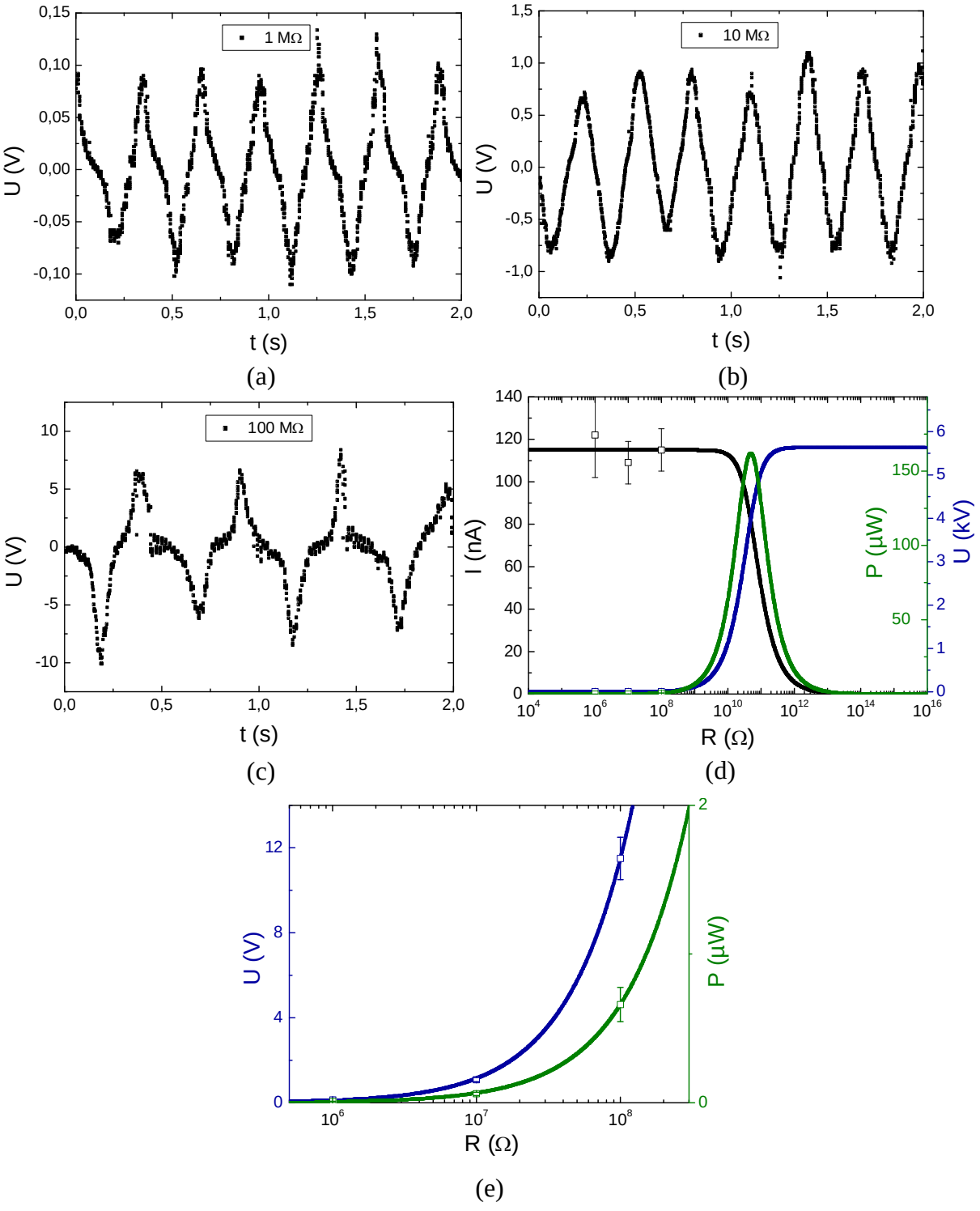
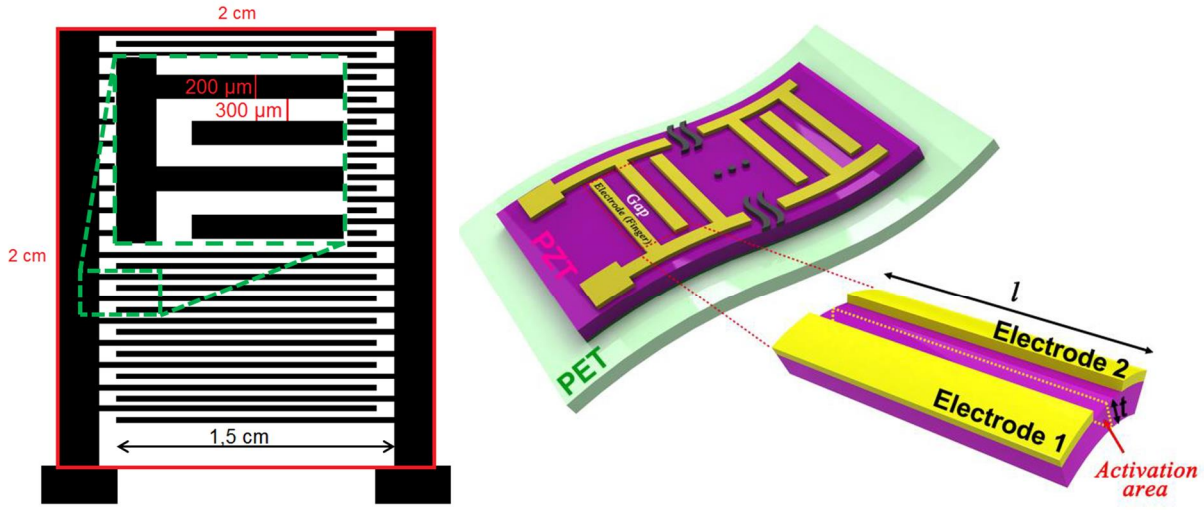


Figure 5.10 - Évolution de la tension au cours du temps pour une résistance de charge de (a) 1 Mq , (b) 10 Mq et (c) 100 Mq . (d) Tension, courant et puissance à travers la résistance de charge et (e) zoom sur la puissance et la tension.

Le calcul de la densité d'énergie dépend de la surface considérée. Les deux surfaces différentes qui peuvent être considérées sont présentées dans la Figure 5.11. Il est possible de considérer la surface d'emprise totale des IDE, ce qui donne une surface de 2 cm sur 2 cm soit 4 cm^2, ou bien de supposer que la surface active n'est présente que entre les digits comme cela est fait dans la publication de Park *et al* [30]. Dans ce second cas, la surface active est beaucoup plus faible, et se calcule comme suit :

$$[illegible] \quad 5.3$$

où l est la longueur d'un digit (1,5 cm), t l'épaisseur du PZT (3 µm) et N le nombre de digits. Pour un espace interdigits de 300 µm, N vaut 36, ce qui donne une surface active de 1,58 mm^2. La densité d'énergie est alors complètement différente, puisque dans le premier cas elle vaut 20 µJ/cm^2 alors que pour le second cas elle est de 5,1 mJ/cm^2. Cet écart important indique que la surface effective à prendre en compte devrait toujours être la même, peu importe la structure. Ainsi, c'est le premier cas qui semble le plus logique, puisque c'est l'encombrement spatial réel qui pourra être limitant. Dans leur article, Park *et al.* considèrent une surface active de 1 mm^2 pour un échantillon dont l'emprise des électrodes est de 1,5 sur 1,5 cm^2 soit 2,25 cm^2. De ce fait, la densité de puissance affichée dans l'article ne devrait pas être de 17,5 mW/cm^2 mais de 77,8 µW/cm^2. La densité d'énergie ne peut pas être calculée précisément car la fréquence d'excitation de leur générateur n'est pas communiquée. Sur une de leur figure reportée en Figure 5.12, 10 cycles de sollicitations sont affichées pour une durée d'environ 30 secondes, soit 3 secondes par période ce qui correspond à une fréquence d'excitation de l'ordre de 0,3 Hz. En prenant ces valeurs comme base de calcul pour la densité d'énergie, pour une surface de 1 mm^2, E = 58 mJ/cm^2 contre 259 µJ/cm^2 avec S = 2,25 cm^2. Pour les deux surfaces prises en compte, leurs résultats sont plus de 100 fois supérieurs aux valeurs obtenues dans cette thèse.



(a) (b)

Figure 5.11 - Surface active des IDE : (a) emprise totale et (b) limitation à l'espace inter-digits [30].

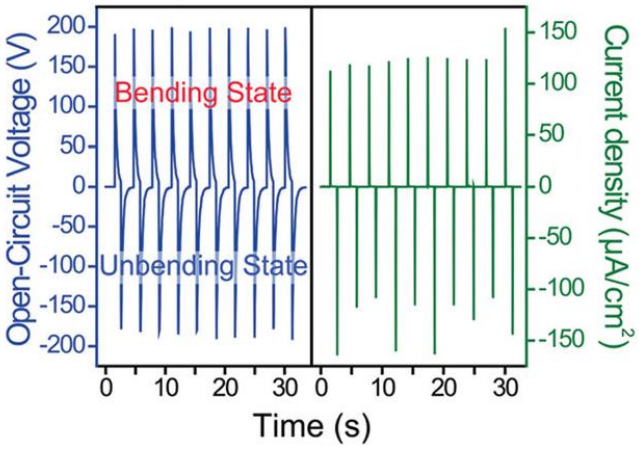


Figure 5.12 - Tension de circuit ouvert et densité de courant mesurées par Park *et al.* [30].

Le micro-générateur piézoélectrique flexible développé dans cette thèse n'est pas totalement optimisé, notamment au niveau de l'orientation des domaines piézoélectriques avec des électrodes interdigitées. L'étape de polarisation des échantillons est donc cruciale et malgré un nombre important d'essais déjà réalisés, les paramètres (temps, température et amplitude champ électrique) restent à optimiser pour améliorer les propriétés piézoélectriques.

5.3.2 Déformation ponctuelle

Dans la même configuration que précédemment, une déformation ponctuelle de plus grande amplitude que la déformation harmonique a été appliquée au micro-générateur. Pour les trois résistances de charges utilisées, les courbes de la tension récupérée en fonction du temps sont données dans la Figure 5.13. Plus la résistance de charge est élevée, plus la tension mesurée est importante. Cette évolution est en accord avec les courbes théoriques.

Les tensions maximales obtenues sont respectivement de 4, 22,8 et 38 V pour des résistances de 1, 10 et 100 MΩ. Ces mesures permettent de confirmer l'intérêt de la structure interdigitée pour la récupération d'énergie.

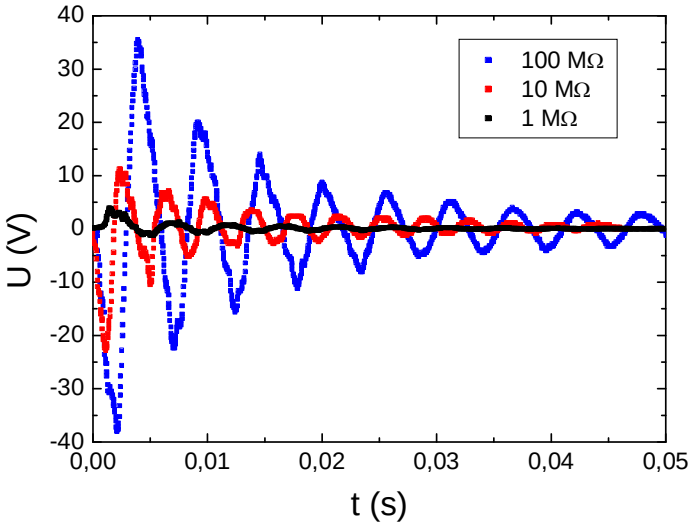


Figure 5.13 - Tensions délivrées par le micro-générateur piézoélectrique flexible suite à une contrainte ponctuelle.

En conclusion, la récupération d'énergie à partir des microgénérateurs piézoélectriques flexibles développés dans ces travaux est concurrentielle par rapport à la littérature. Le Tableau 5-3 compare les densités d'énergies maximales récupérées, pour des microgénérateurs en structure MIM et IDE, en réponse à une excitation mécanique similaire.

Tableau 5-3 : Comparaison des densités d'énergie maximales récupérées suivant la structure utilisée.

Structure	MIM			IDE	
Matériau actif	Polymère	PZT sur polymère (LLO)	PZT/Al	PZT sur polymère (LLO)	PZT/PET
Densité d'énergie	5 nJ/cm^2 [20]	7 nJ/cm^2 [25]	25 nJ/cm^2	259 µJ/cm^2 [30]	20 µJ/cm^2

5.4 Pot-vibrant

Le pot-vibrant est le second système d'excitation mécanique testé. C'est une expérimentation assez répandue pour mesurer les propriétés de récupération d'énergie puisqu'elle permet un bon contrôle des contraintes appliquées. Il est en effet possible de modifier la fréquence et l'accélération de l'excitation mécanique fournie aux échantillons. Dans ce paragraphe, deux types de poutres sont présentées : celle correspondant aux micro-générateurs testés en configuration encastré-encastré, et une seconde dans laquelle le générateur PZT/aluminium est collé sur une poutre support en inox. Dans les deux cas, ce n'est pas le générateur piézoélectrique qui définit la réponse mécanique, mais la structure à laquelle il est intégré. Pour chaque poutre testée, la fréquence de résonance du système est recherchée. Ensuite, les évolutions de la tension, du courant et de la puissance en fonction de la tension d'accélération et en fonction de la résistance de charge sont mesurées.

5.4.1 Poutre PET/Al/PZT/Al/PET

Dans cette partie, le film piézoélectrique est encapsulé par laminage à chaud entre des feuilles de polyéthylène téréphtalate (PET). C'est la même structure que celle ayant été testée avec le système « Lego ® » dans la configuration clampée-clampée, présentée en Figure 5.6. Cette fois-ci, la poutre est encastrée à son extrémité au contact du pot-vibrant et libre à l'autre extrémité. La surface du micro-générateur est de 1,5 x 1,2 cm^2 et l'épaisseur de la couche active vaut 3 µm. La largeur de la poutre est 1,8 cm et sa longueur prend les valeurs L = 7, 6, 5 et 4 cm. La photo de la poutre sur son support est donnée en Figure 5.14. Pour chaque longueur étudiée, la fréquence de résonance du système varie et doit être déterminée.

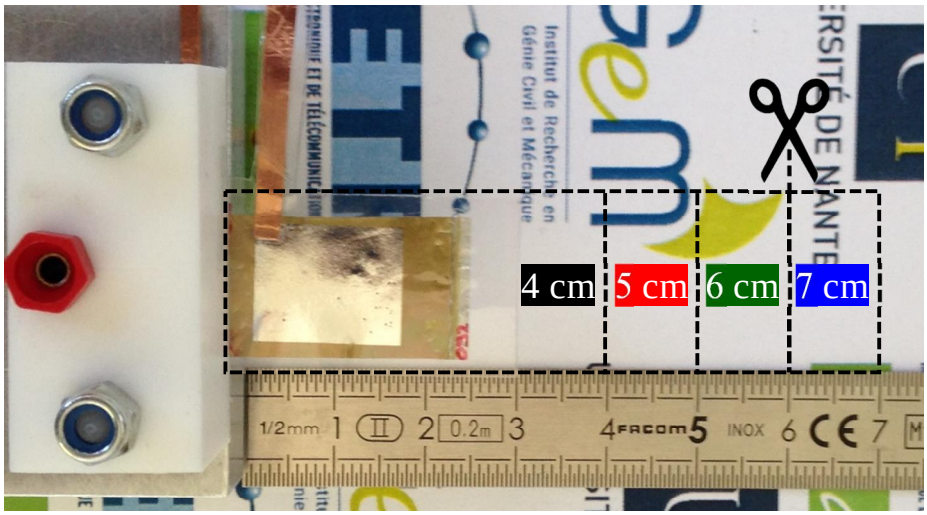


Figure 5.14 - Photo de la poutre PET/Al/PZT/Al/PET : schématisation des différentes longueurs étudiées.

Les réponses en fréquences enregistrées pour les différentes longueurs avec une accélération de 1 g et une résistance de charge de 1 Mq sont présentées en Figure 5.15. Un décalage de la fréquence de résonance vers des valeurs supérieures est observé lorsque la longueur diminue. La tension maximale obtenue est assez stable, seule celle mesurée pour la poutre de 4 cm de longueur est légèrement inférieure. Cela pourrait être interprété comme une fatigue du matériau due aux séries de mesures effectuées.

Le tracé des courbes de courant, tension et puissance aux bornes de la résistance de charge est donné en Figure 5.16 pour la poutre de 4 cm. Cette étude a été réalisée pour toutes les longueurs à la fréquence de résonance respective des poutres pour une accélération de 1 g. Les courbes de puissance générée par le piézoélectrique pour différentes longueurs de poutre sont présentées en Figure 5.17. De même, le courant et la tension délivrés par le micro-générateur sont reportés dans la Figure 5.18. Enfin, le courant piézoélectrique I_0 caractéristique du générateur PZT/Al est tracé en fonction de la fréquence d'excitation en Figure 5.19. Ces cinq figures mettent en évidence l'impact de la longueur de la poutre sur le micro-générateur et notamment sur les propriétés de conversion piézoélectrique en fonction de la fréquence d'excitation.

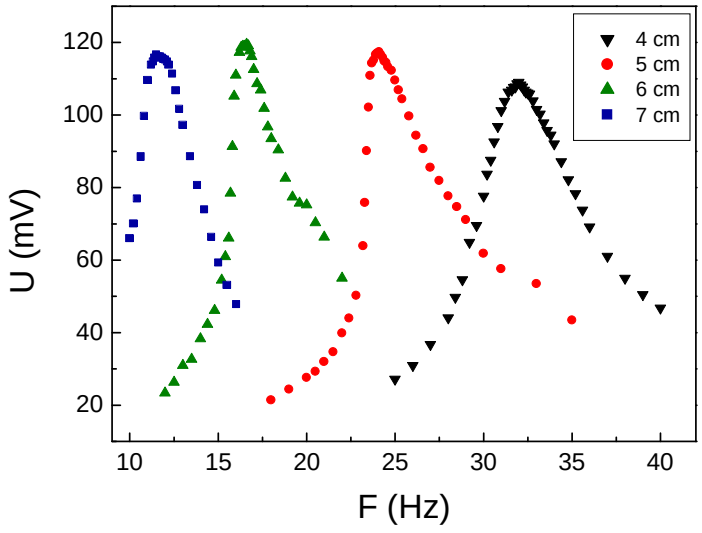


Figure 5.15 - Réponses en fréquence de la poutre pour les 4 longueurs étudiées (*A* = 1 g, *R* = 1 Mq).

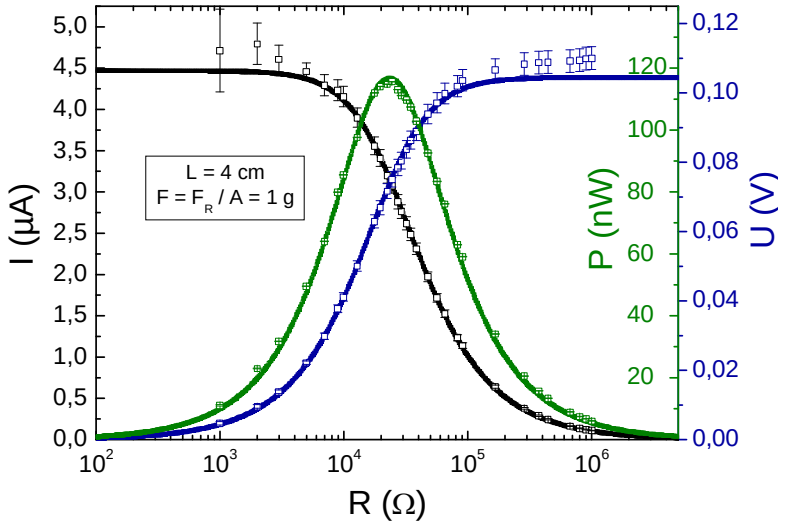


Figure 5.16 - Courant, tension et puissance générés à travers la résistance de charge par la poutre de 4 cm.

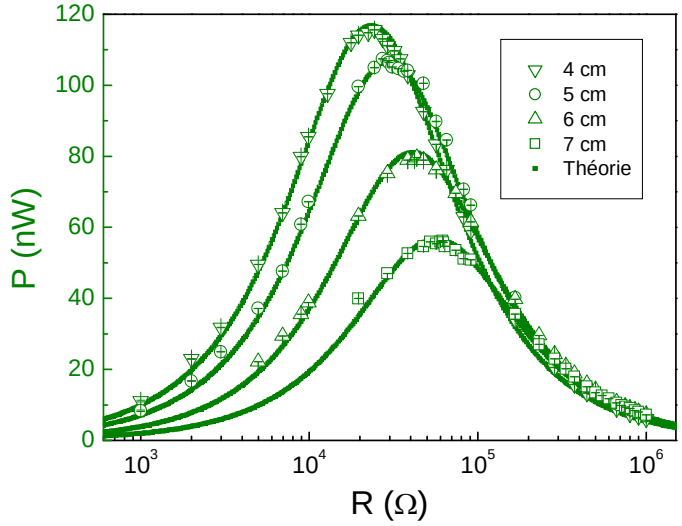


Figure 5.17 - Évolution de la puissance générée par le micro-générateur piézoélectrique en fonction de la longueur de la poutre.

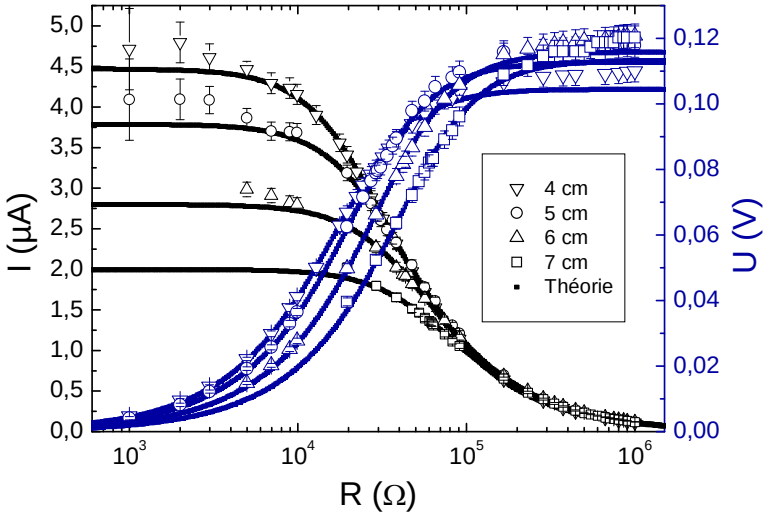


Figure 5.18 - Courbes de courant et de tension délivrés par le générateur pour différentes longueurs.

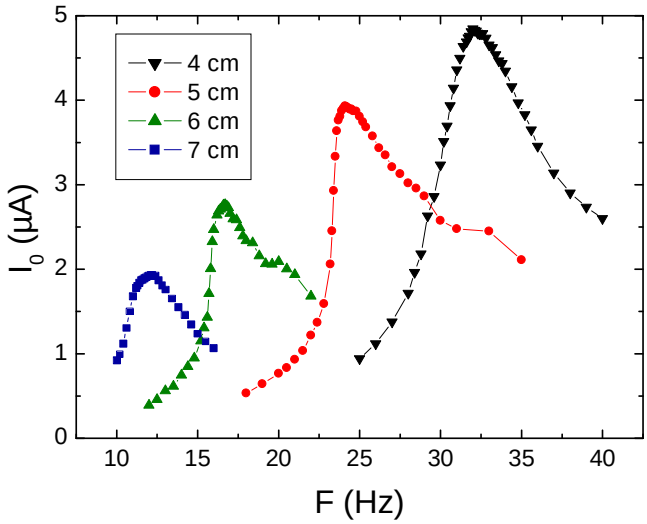


Figure 5.19 - Courant piézoélectrique I_0 en fonction de la fréquence d'excitation.

Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, le modèle théorique du circuit RC coïncide bien aux points expérimentaux. La diminution de la longueur entraine un décalage de la fréquence de résonance de la poutre, et il est ainsi possible de modifier la fréquence d'excitation du générateur piézoélectrique. Pour les quatre longueurs étudiées, la puissance générée est de plus en plus importante suivant le raccourcissement de la poutre. Le maximum de puissance est atteint pour de plus faibles résistances étant donné que la fréquence d'excitation augmente. Concernant la tension délivrée par le générateur, l'évolution dépend très peu de la longueur. La tension de circuit-ouvert, soit pour une résistance infinie, est sensiblement égale pour les différentes fréquences d'excitation, autour de 0,11 V. Seul le décalage vers les faibles résistances de la puissance maximale se traduit par un décalage de la pente de la tension. Par contre, la variation observée pour la valeur maximale de la puissance se retrouve dans les courbes de courant. En effet, le courant piézoélectrique change suivant la fréquence d'excitation et la modification de la longueur de poutre se répercute sur I_0. Plus la poutre est petite, plus la fréquence de résonance est élevée et plus le courant piézoélectrique est important. Mais la densité d'énergie obtenue est plus faible que pour le système d'excitation bloquant les deux extrémités puisque les contraintes appliquées sont différentes et probablement plus faibles avec le pot-vibrant. L'intérêt de ce système est que le courant généré est plus important dû à la plus grande fréquence d'excitation.

La deuxième partie de l'étude consistait à mesurer les valeurs de tensions, courant et puissance pour les différentes longueurs de poutre lors de la modification de l'accélération. La fréquence d'excitation est choisie pour que le système entre en résonance. La résistance de charge est optimisée, connaissant la capacité et la fréquence d'excitation, pour maximiser la puissance générée. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.20. Pour toutes les longueurs testées, que ce soit pour le courant, la tension ou la puissance, une augmentation conséquente de la propriété est observée en réponse à l'augmentation de l'accélération. Comme précédemment, le courant mesuré dépend fortement de la fréquence d'excitation, i.e. de la longueur de la poutre. Le courant est de plus en plus grand lorsque la fréquence augmente, ce qui est en accord avec la théorie piézoélectrique.

Pour la tension, aucune différence majeure n'est observée suivant la longueur de la poutre. Le comportement observé sur le courant se répercute sur la puissance avec une augmentation de la puissance générée avec la diminution de la longueur.

La densité d'énergie maximale du générateur est calculée pour une accélération de 2,5 g. Les données sont récapitulées dans le Tableau 5-4. La densité d'énergie est plus élevée que pour l'accélération de 1 g, mais reste inférieure à celle mesurée avec le système « Lego ® ».

Tableau 5-4 : Densité d'énergie récupérée avec le PZT encapsulé dans du PET.

Surface (cm^2)	P_{max} (nW)	F (Hz)	E (nJ/cm^2)
1,8	285,3	30,8	5,1

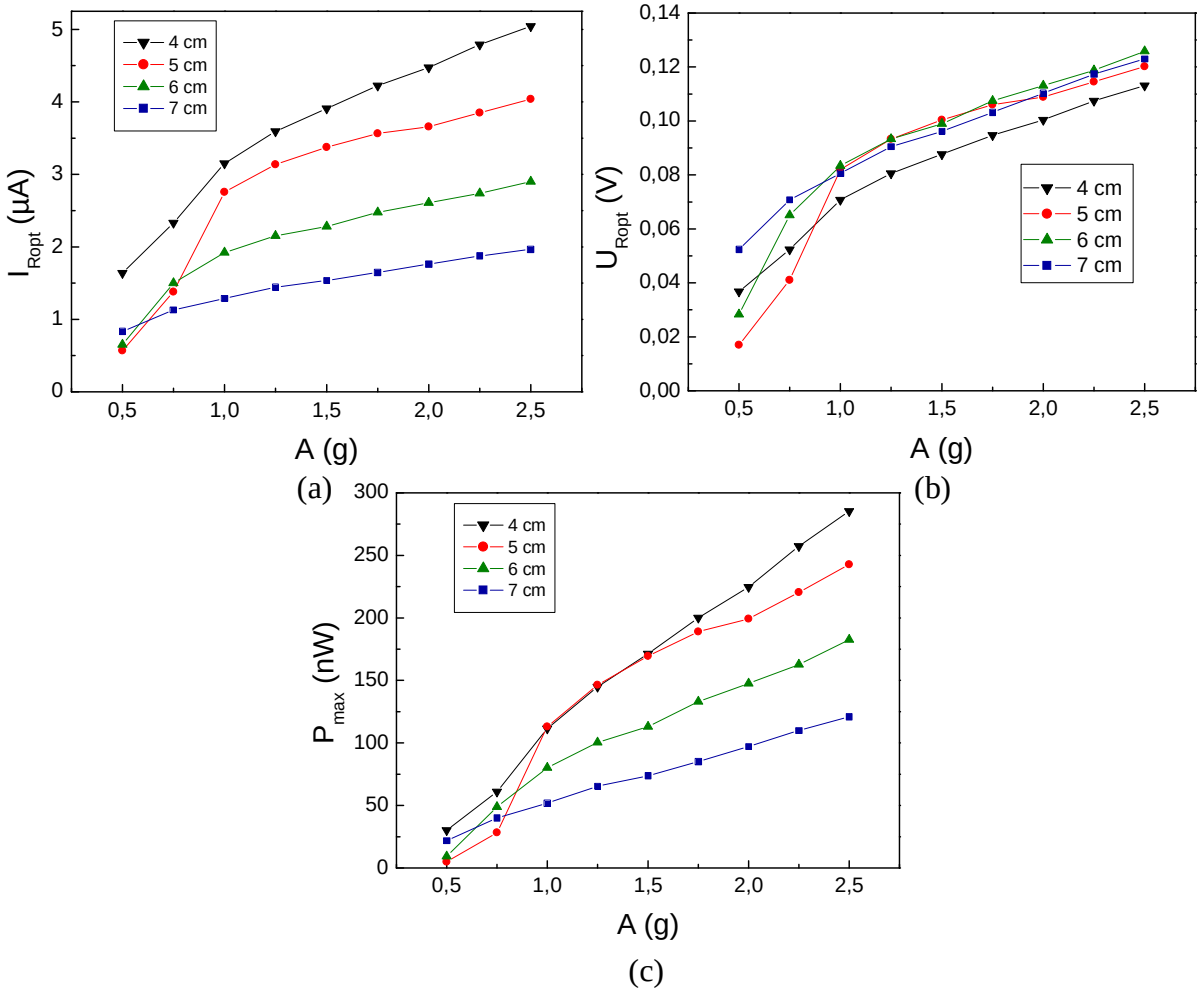


Figure 5.20 - Évolution (a) du courant, (b) de la tension et (c) de la puissance délivrés par le générateur piézoélectrique en fonction de l'accélération pour différentes longueurs de poutre.

En conclusion, l'utilisation d'un système poutre bloquée-libre est possible mais l'obtention d'une énergie suffisante passera par le bon dimensionnement de la poutre afin de générer assez de courant. De plus, une accélération plus importante, soit de plus grandes amplitudes de déformations pour la poutre, est nécessaire pour obtenir des courants plus élevés.

5.4.2 Poutre Al/PZT/Al/Inox

Dans cette partie, les micro-générateurs sont collés sur des poutres d'inox. La colle est conductrice afin de pouvoir utiliser la poutre support comme contact électrique. L'objectif est de comparer les propriétés de différents films piézoélectriques apposés à la base de la poutre en inox, lorsque cette dernière est mise en vibration. Les différentes surfaces actives testées sont 1 cm sur 0,3 cm et 1,5 cm sur 1,2 cm. Pour la plus petite surface, un essai a été effectué lors de la mise en série de deux échantillons. Cette configuration doit permettre d'augmenter la tension de sortie puisque la capacité équivalente des deux générateurs en série est plus faible que celle d'un seul générateur. La réponse en fréquence de ces générateurs est proposée en Figure 5.21, pour une accélération de 1 g et une résistance de charge de 1 Mq . La photo des deux poutres est montrée en Figure 5.22.

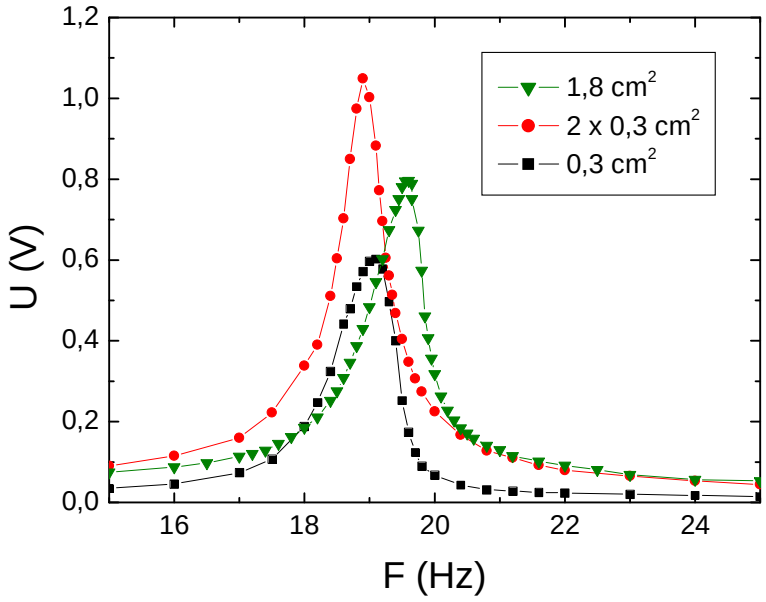


Figure 5.21 - Réponses en fréquence des poutres Al/PZT/Al/Inox pour les différentes surfaces actives testées.

La réponse en fréquence des générateurs donne des résonances proches puisque les poutres en inox ont été dimensionnées pour résonner autour de 19 Hz. En raison des géométries différentes des générateurs, la largeur des poutres en inox est variable : 1,8 cm pour la grande surface et 1,5 cm pour les petits échantillons. La longueur hors de l'encastrement est choisie à 9 cm, ce qui correspond à un encastrement au bord de l'échantillon. La découpe de l'inox n'étant pas très précise, la différence observée en fréquence de résonance peut s'expliquer entre les deux poutres. Pour les générateurs de 0,3 cm^2, la mesure avec un ou deux échantillons est réalisée à partir de la même poutre, expliquant le très faible décalage observé sur la résonance. Comme attendu, la mise en série de deux générateurs par le collage de part et d'autre de la poutre support en acier inoxydable, provoque bien une augmentation importante de la tension de sortie. Celle-ci est même supérieure de 0,3 V à celle fournie par le micro-générateur de surface active de 1,8 cm^2.

Pour une fréquence d'excitation similaire, fixée à la fréquence de résonance du système étudié, une variation de capacité du générateur entraine un décalage des courbes de tension, courant et

puissance suivant la résistance de charge. Cela se vérifie sur les courbes de courant, tension et puissance de chaque système testé qui sont présentées en Figure 5.23, pour une accélération de 1 g. Il est facile de remarquer que lorsque la capacité du micro-générateur est plus faible, la résistance optimale se décale vers les grandes résistances. Or, dans cette étude les capacités sont respectivement de 154, 28,3 et 14,2 nF, pour les surfaces actives de 1,8 cm^2, 0,3 cm^2 et 2 x 0,3 cm^2. La valeur de R_{opt} est donc de plus en plus élevée suivant cet ordre donné.

Figure 5.22 - Photo des micro-générateurs collés sur les poutres en inox.

Concernant le courant piézoélectrique fourni par un générateur seul de 0,3 cm^2 ou par deux générateurs connectés en série, il reste sensiblement le même. La variation importante s'effectue pour la tension, comme cela a déjà été vu précédemment, et se répercute sur la puissance générée. Ces deux propriétés sont multipliées par environ deux, prouvant l'intérêt de la mise en série des échantillons. Cependant, cela reste insuffisant pour dépasser la puissance générée par la surface active de 1,8 cm^2 car celle-ci produit un courant beaucoup plus élevé. Il aurait fallu mettre en série plus de petits générateurs afin d'augmenter la tension de sortie pour compenser la limitation initiale due à la différence de surface active.

La densité d'énergie produite par les petits générateurs est relativement constante, autour de 44 nJ/cm^2 (voir Tableau 5-5).

Tableau 5-5 : Propriétés des micro-générateurs sur poutres en acier inoxydable.

Géométrie électrode	0,3 cm^2	2 x (0,3 cm^2)	1,8 cm^2
C (nF)	28,3	14,2	154
I_{0f} (nA/Hz)	95,8	97,7	799
P_{max} (µW) @ 1 g	0,49	1,06	3,28
E (nJ/cm^2) @ 1 g	43	45	92

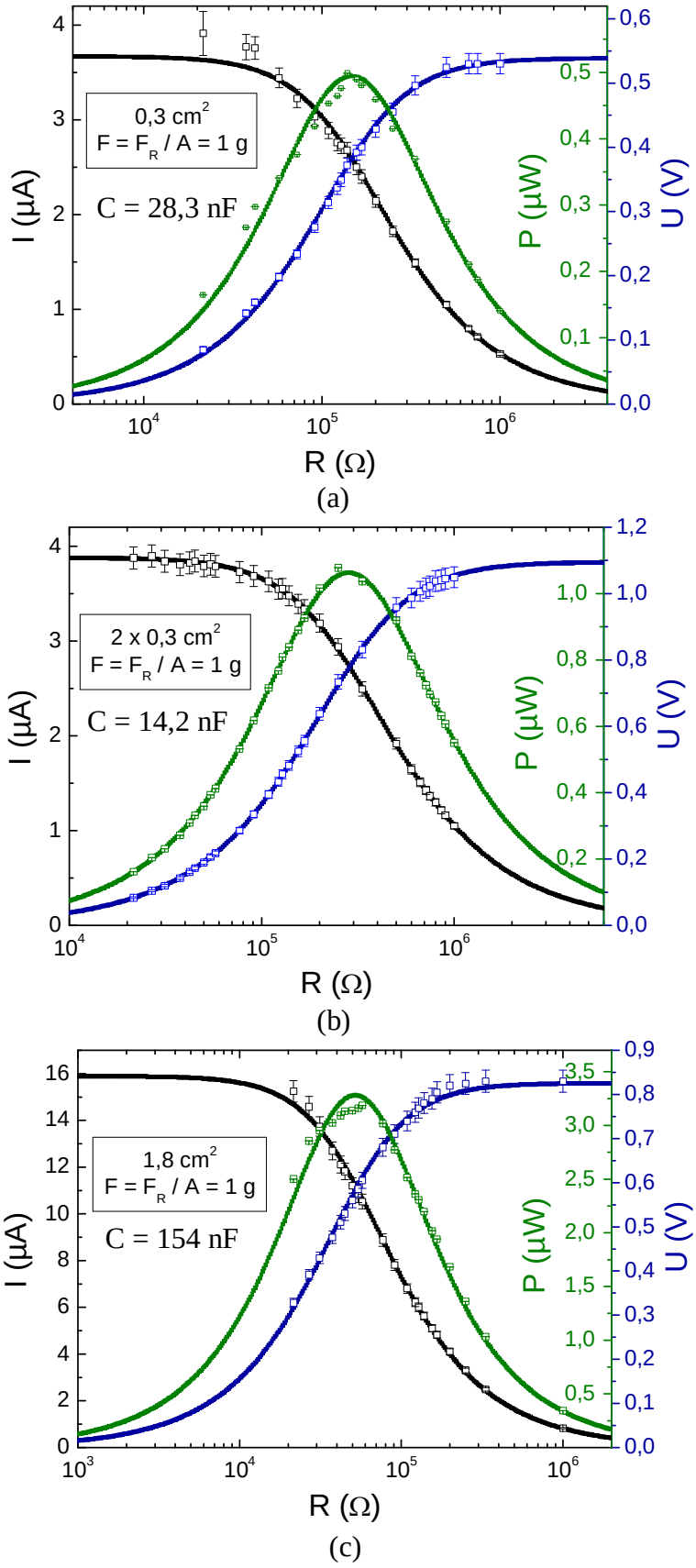


Figure 5.23 - Courant, tension et puissance délivrés à travers la résistance de charge par les micro-générateurs de surface active : (a) 0,3 cm², (b) 2 x 0,3 cm² en série et (c) 1,8 cm².

L'intérêt de la mise en série pour augmenter la tension a été clairement démontré, tout comme celui de l'augmentation de l'accélération afin d'améliorer la puissance générée (cf. Figure 5.24). Mais finalement, la densité d'énergie obtenue varie peu en fonction de la mise en série des générateurs. Celle-ci augmente fortement lorsque la surface de matériau actif est agrandie. Comme pour les petits générateurs, le tracé de la puissance maximale en fonction de l'accélération montre une réelle influence de cette dernière sur la récupération d'énergie.

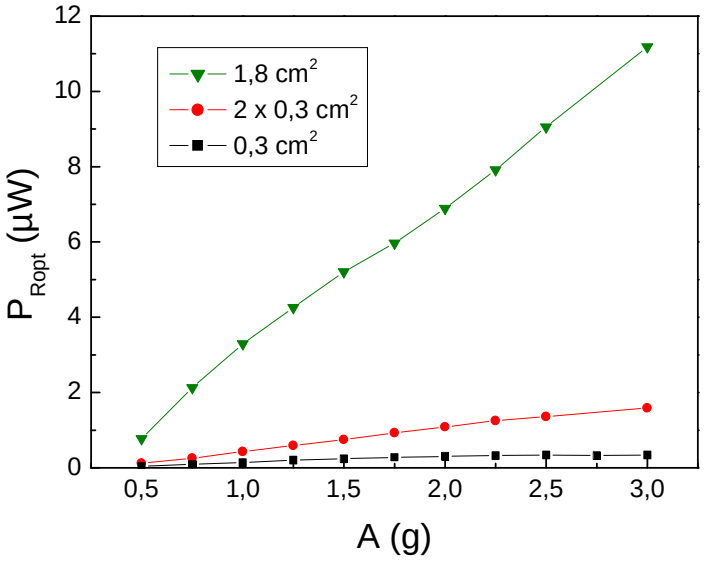


Figure 5.24 - Évolution de la puissance délivrée par les générateurs piézoélectriques en fonction de l'accélération pour différentes surfaces actives de matériau piézoélectrique.

En comparaison de l'étude réalisée sur les poutres plastiques, la densité d'énergie récupérée par le PZT lorsqu'il est collé sur une poutre inox est bien plus importante. Cependant, dans l'optique du projet N-air-J et de la récupération d'énergie issue des courants d'air, la poutre plastique sera beaucoup plus adaptée. Elle se déformera plus facilement, à longueur équivalente, notamment pour des faibles sollicitations telles que la brise.

Finalement, les études sur pot-vibrant ont démontré l'intérêt des substrats rigides : l'éloignement du PZT par rapport à la ligne neutre permet d'accroitre les déformations subies par le micro-générateur.

5.5 Soufflerie

Les résultats présentés ici ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le Smart Structures Laboratory de l'Université de Nanyang de Singapour. Les générateurs PZT/Al sont encapsulés dans du PET et placés dans une soufflerie dans différentes configurations : horizontale et verticale avec une feuille triangulaire pour augmenter les déformations subies par le piézoélectrique ; verticale à la suite d'un tube provoquant des perturbations dans le flux d'air ; en mode « galloping », le générateur PZT/Al collé sur une grande poutre d'aluminium sur laquelle un morceau de polystyrène est accroché. Ces configurations sont présentées dans le Chapitre 1 et les dimensions des différents systèmes sont données dans le Tableau 5-6. Il est intéressant de noter la différence de surface active entre les configurations avec la feuille

triangulaire et celle avec le tube. Dans cette dernière configuration, le film de PZT est deux fois plus large, ce qui implique une capacité deux fois plus importante. C'est cet écart de capacité qui est à l'origine du changement de résistance de charge entre les deux configurations (60 ou 230 kΩ).

Tableau 5-6 : Dimensions géométriques des différents éléments en fonction des configurations d'études.

Configuration	Dimensions poutre support	Dimensions piézoélectrique	Dimensions complément
Verticale + feuille triangulaire	6 cm x 1 cm (PET)	4 cm x 0,5 cm	6 cm x 6 cm (base x hauteur)
Horizontale + feuille triangulaire	6 cm x 1 cm (PET)	4 cm x 0,5 cm	6 cm x 6 cm (base x hauteur)
Verticale + tube (écart 15 cm)	6 cm x 1,5 cm (PET)	4 cm x 1 cm	22 cm x 6,5 cm (hauteur x diamètre)
Galloping	13 cm x 2 cm (aluminium)	1,8 cm x 1,5 cm	10 cm x 2 cm x 2 cm (corps large polystyrène)

Les Figure 5.25 et Figure 5.26 présentent les résultats obtenus en fonction de la vitesse du vent laminaire pour les trois premières configurations. Les mesures de tensions ont été effectuées à travers une résistance de charge, permettant ainsi le calcul de la puissance générée par le PZT (Figure 5.25). Les signaux issus de ces mesures sont affichés pour une vitesse de vent donnée en Figure 5.26.

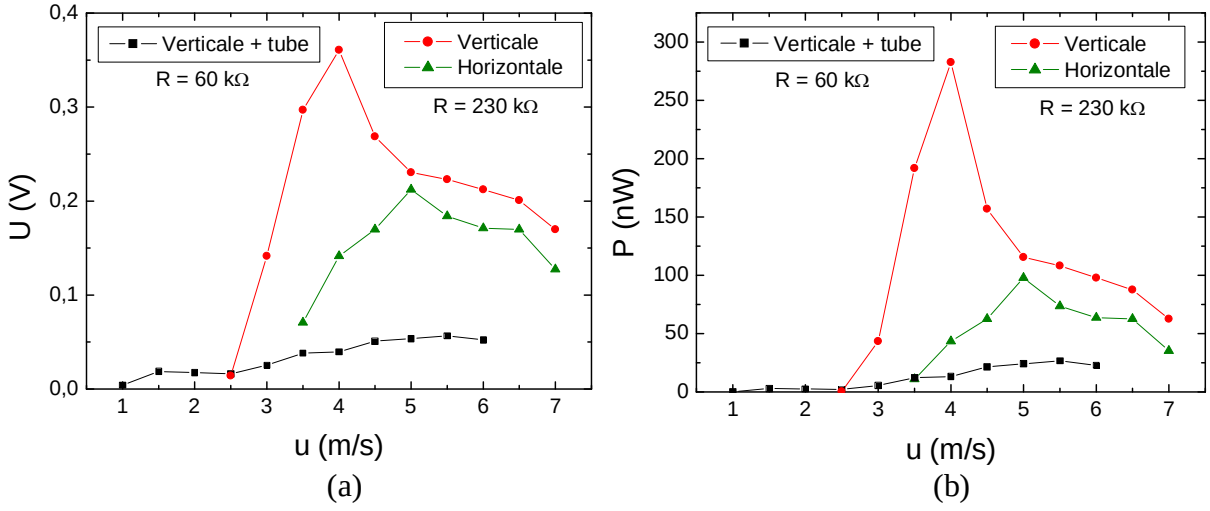


Figure 5.25 - (a) Tension et (b) puissance récupérées à travers les résistances de charges en fonction de la vitesse du vent pour les générateurs PZT/Al encapsulés.

Sur les tracés de tension et puissance générées à travers une résistance de charge, deux comportements sont observés. Avec la feuille triangulaire, que ce soit en position horizontale

ou verticale, la récupération d'énergie est maximisée pour une vitesse de vent : 5 m/s ou 4 m/s, respectivement. Ce premier comportement pourrait s'expliquer par une entrée en résonance, ou à minima une vibration plus importante des structures pour ces vitesses de vent.

Le deuxième comportement se produit lorsque le tube est présent. Les turbulences induites par celui-ci font augmenter la tension et la puissance générée linéairement avec la vitesse du vent. Les turbulences amplifieraient les déformations de la poutre au fur et à mesure que la vitesse augmente, provoquant une augmentation proportionnelle à la vitesse du vent de la tension et de la puissance mesurée.

Qualitativement, les trois configurations étudiées permettent de récupérer de l'énergie mais il est difficile de pouvoir statuer sur le quantitatif. En effet, les structures et configurations sont différentes les unes des autres, et les signaux enregistrés montrent des excitations à des fréquences assez différentes. Par exemple, la fréquence de vibration observée à 4 m/s pour la position verticale avec une feuille triangulaire (Figure 5.26 - (d)) est bien plus faible (~ 4 à 5 Hz) que pour la configuration verticale derrière le tube (~ 50 à 60 Hz, Figure 5.26 - (f)). De plus, pour la configuration horizontale avec feuille triangulaire, la tension et la puissance récupérées en fonction de la vitesse du vent sont plus élevées que pour la configuration verticale derrière le tube. Il y a donc des configurations mieux adaptées aux vents laminaires testés : les configurations avec une feuille triangulaire impliquent des mouvements plus amples que les perturbations du fluide provoquées par la présence du tube. De plus, il a déjà été vu dans la littérature que la position verticale permet de solliciter la flexion et la torsion, contrairement à la position horizontale qui ne subit que de la flexion [109]. Ainsi la position verticale induit des déformations plus grandes, menant à une récupération d'énergie plus efficace [108].

Pour la configuration avec le tube provoquant les turbulences et la configuration galloping, la mesure de tension a été réalisée en circuit ouvert (Figure 5.27) ne permettant pas de calculer la puissance délivrée par le micro-générateur. Le signal correspondant à la configuration galloping est présenté en Figure 5.28. Cette dernière configuration est celle permettant d'obtenir des tensions quasi-sinusoidales et de plus grande amplitude. Cependant c'est aussi la moins souple puisque la poutre support est en aluminium épais. Les contraintes sur le générateur sont plus importantes de par son décalage par rapport à la ligne neutre.

Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment avec le pot-vibrant : une structure plus rigide sur laquelle est collé un générateur PZT/Al donne la possibilité de récupérer plus d'énergie. Le point négatif de ce type de structure est la faible souplesse comparé à celle des générateurs encapsulés dans du PET, et donc la nécessité d'une force plus importante pour faire vibrer la structure. Par contre, si cela fonctionne, les signaux obtenus sont quasi-sinusoïdaux et laisse espérer une bonne récupération d'énergie.

En conclusion, la capacité de récupération d'énergie des films PZT/Al lorsqu'ils sont soumis à des courants d'airs a été démontrée. L'influence de la vitesse du vent peut jouer un rôle important pour la mise en vibration de la structure lorsque l'écoulement est laminaire. Les perturbations présentes dans un écoulement provoquent des turbulences et dans ce cas, l'augmentation de la récupération d'énergie semble linéaire avec la vitesse du vent. Pour

maximiser la récupération d'énergie, il faudra bien adapter la configuration aux vents réels. Cette étape pourra être réalisée par simulation numérique, comme proposé dans le Chapitre 4.

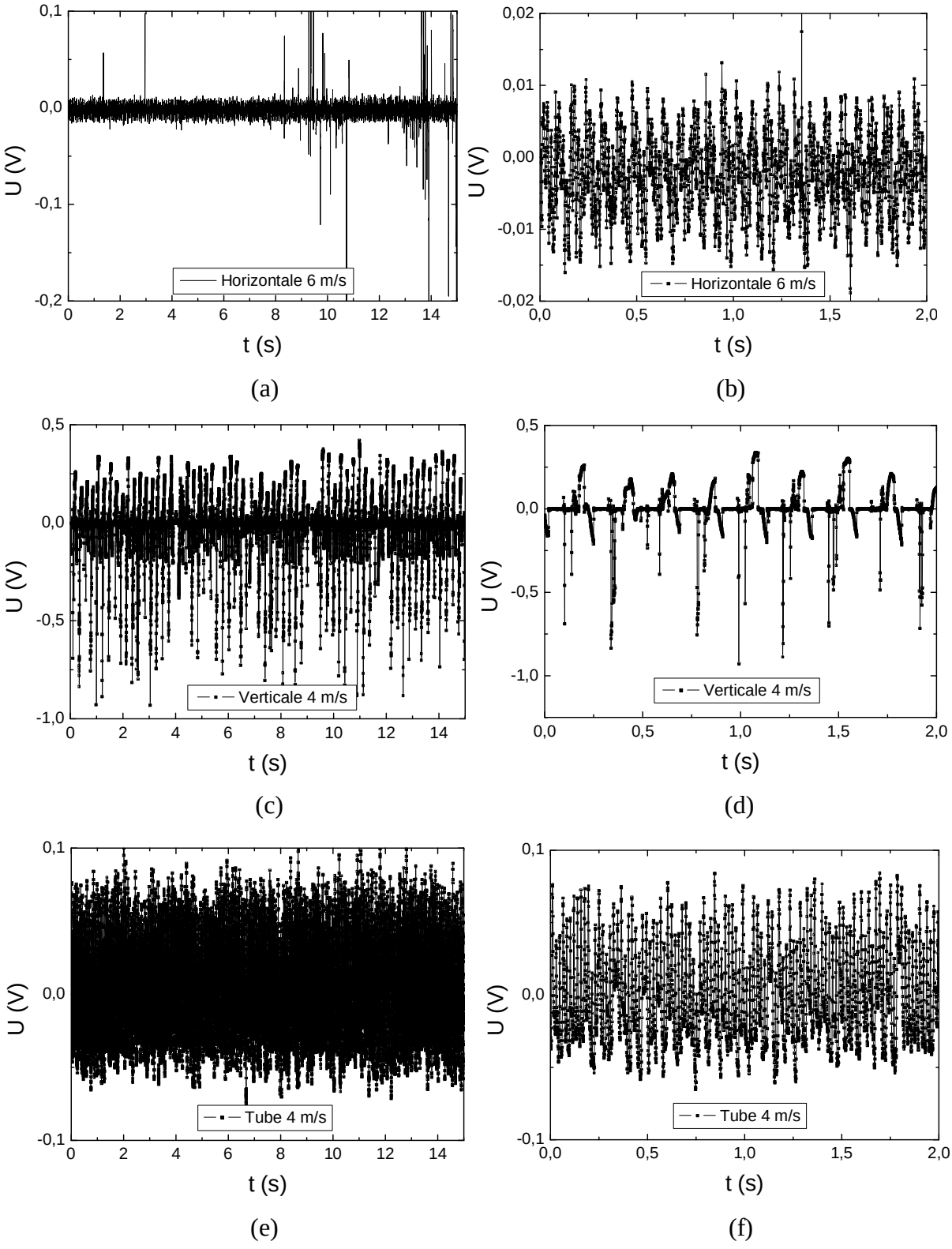


Figure 5.26 - Signaux enregistrés (a), (c), (d) et zooms sur les deux premières secondes (b), (d), (e) pour les générateurs PZT/Al encapsulés en configuration avec feuille triangulaire (a), (b) horizontale et (c), (d) verticale, ainsi que (e), (f) position verticale derrière un tube provoquant des turbulences.

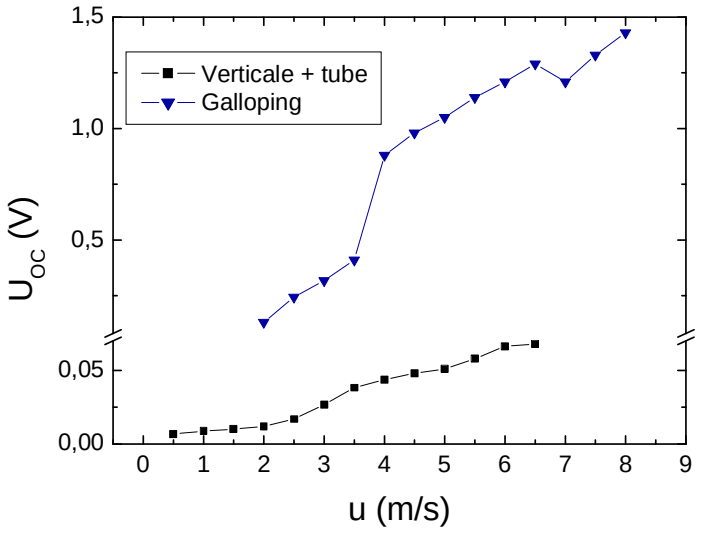


Figure 5.27 - Tension de circuit-ouvert en fonction de la vitesse du vent laminaire pour les configurations verticale avec tube turbulent et galloping.

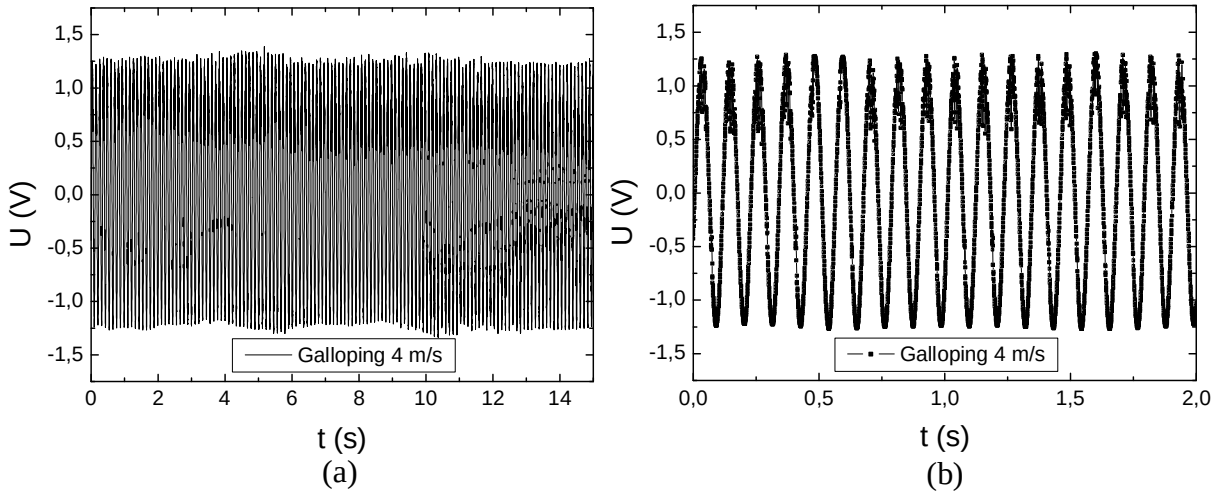


Figure 5.28 - (a) Signal enregistré en configuration galloping pour un vent de 4 m/s. (b) Zoom sur les deux premières secondes.

Des essais seront à réaliser avec un « champ » de micro-générateurs pour étudier l'impact des uns sur les autres. Il serait aussi intéressant d'obtenir une structure assez flexible dans laquelle le film piézoélectrique est suffisamment éloigné de la ligne neutre pour augmenter les contraintes subies. Ces études plus poussées nécessiteraient une meilleure connaissance des effets dus à l'interaction fluide-structure.

5.6 Études prospectives

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont des études liées au projet N-air-J et annexes aux travaux de cette thèse. Le dimensionnement du générateur pour maximiser la récupération d'énergie, la possibilité d'utiliser les films de PZT sur aluminium en tant que actionneurs et l'étude de micro-générateurs flexibles sont détaillés ci-dessous.

5.6.1 Simulation numérique - conversion piézoélectrique

Les résultats présentés dans cette partie sont issus de la collaboration avec le laboratoire LGEF de l'INSA de Lyon, dans le cadre du projet N-air-J.

5.6.1.1 Choix du critère d'optimisation

La puissance électrique maximale récupérée par un convertisseur piézoélectrique lorsqu'il est soumis à une force externe F_m est [109] :

$$\frac{\quad}{2\quad} \quad 2$$

$$\frac{\quad}{8\quad} \quad 2 \qquad 5.4$$

où Q est le coefficient de surtension du convertisseur, aussi appelé facteur de qualité, k le coefficient de couplage électromécanique et C le coefficient d'amortissement.

Il est donc primordial de maximiser le produit k^2Q afin d'augmenter la quantité d'énergie récupérée. En considérant que le coefficient Q est fixe pour un matériau donné, seul le coefficient k va donc dépendre de la géométrie du dispositif et peut, le cas échéant être optimisé.

5.6.1.2 Configurations étudiées

La structure utilisée est une poutre composite constituée d'un substrat aluminium recouvert d'un matériau piézoélectrique, une couche mince de zircono-titanate de plomb (PZT).

Deux configurations ont été évaluées (voir Figure 5.29) :

Configuration 1 : poutre à une extrémité bloquée et une extrémité libre.

La longueur L de la poutre est limitée à 10 mm afin de garantir un rapport épaisseur /longueur permettant de mailler correctement la structure. L'épaisseur de la couche e_p est fixée à 4 εm, ce qui correspond à la valeur maximale réalisée au laboratoire.

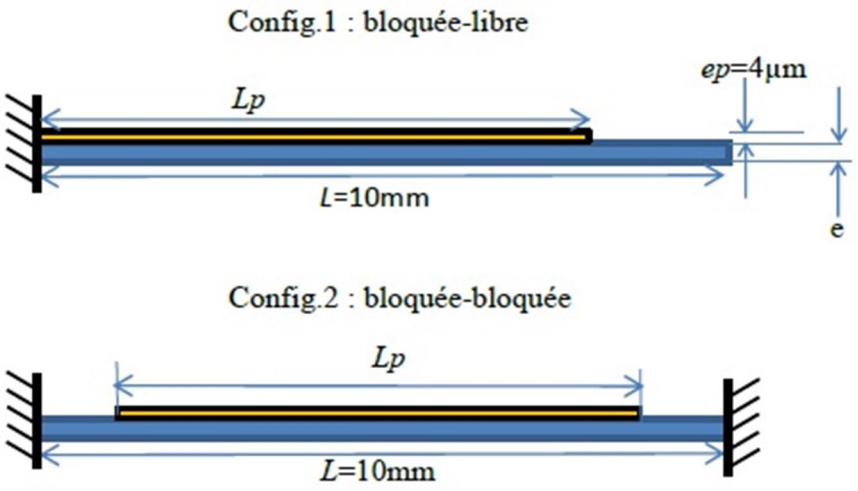


Figure 5.29 - Configurations étudiées : (1) bloquée-libre et (2) bloquée-bloquée.

Les 2 variables de dimensionnement sont donc la longueur L_p de la couche piézoélectrique et l'épaisseur e du substrat.

Configuration 2 : poutre à deux extrémités bloquées.

La longueur L et l'épaisseur e_p sont également fixées, pour les mêmes raisons que précédemment.

Les variables de dimensionnement sont identiques, soient L_p et e, mais la couche piézoélectrique est ici centrée sur le substrat.

Les caractéristiques des matériaux utilisées pour les modélisations sont données dans le Tableau 5-7.

Tableau 5-7 : Paramètres matériaux utilisés pour les modélisations.

Paramètres	PZT	Aluminium
Module d'élasticité E	80.10^9 N/m^2	72.10^9 N/m^2
Densité ρ	7500 kg/m^3	2770 kg/m^3
Coefficients piézoélectriques	d_{31} = -1,6.10^{-11} C/N d_{33} = 3,2.10^{-11} C/N	
Permittivité relative	ε_r = 320	
Coefficient de Poisson		ν = 0,33

5.6.1.3 Simulations numériques

5.6.1.3.1 Configuration 1

Plusieurs séries de simulations paramétriques (Figure 5.30 - (a) et (b)) ont permis d'extraire les valeurs de la longueur de la couche piézoélectrique L_p et de l'épaisseur du substrat e qui optimisent le coefficient de couplage k.

La valeur maximale de k reste faible (~ 5 %) et présuppose que la structure devra présenter un coefficient Q relativement important, de l'ordre de 800 si l'on souhaite atteindre la valeur optimale P_{lim}.

Il est à noter que l'épaisseur optimale (~ 9 µm) ne dépend pas de la longueur de la structure L et peut être adoptée pour des dispositifs de longueur quelconque.

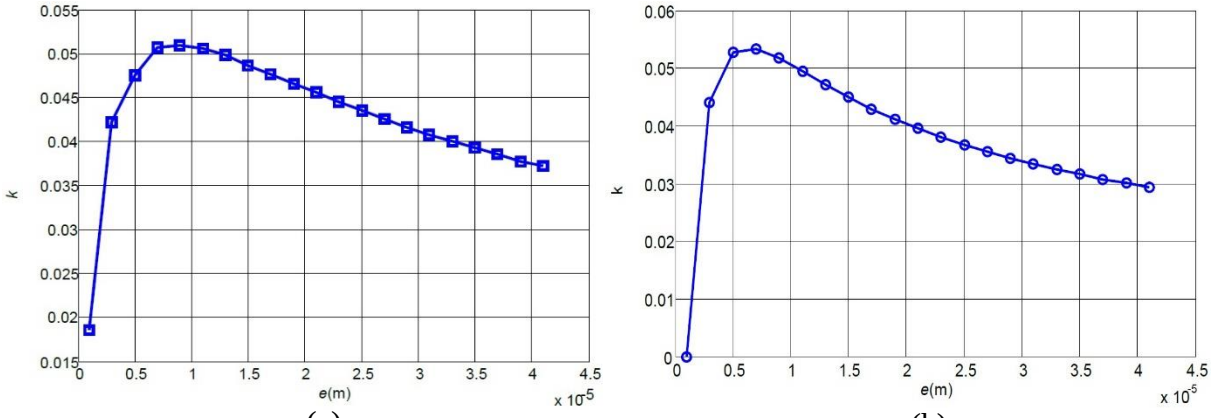


Figure 5.30 - Évolution du coefficient de couplage k en fonction de l'épaisseur du substrat e pour une poutre de longueur L = 10 mm, Lp = 6 mm et ep = 4 µm : (a) configuration 1 et (b) configuration 2.

5.6.1.3.2 Configuration 2

Le même type d'étude paramétrique a été mené pour la configuration 2 (Figure 5.31 - (a) et (b)). Le même comportement est observé et les valeurs optimales sont sensiblement les mêmes, soient e = 8 εm et L_p = 6 mm**.**

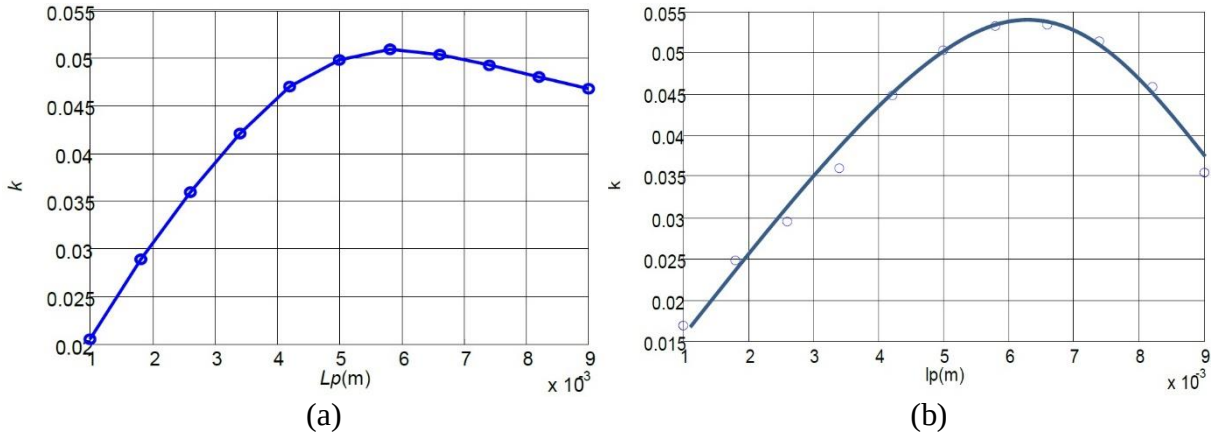


Figure 5.31 - Évolution du coefficient de couplage k en fonction de la longueur de couche piézoélectrique Lp pour une poutre de longueur L = 10 mm et ep = 4 µm : (a) configuration 1 - e = 9 µm et (b) configuration 2 - e = 8 µm.

5.6.2 Actionnement

Dans cette partie, le but est d'étudier la possibilité d'utiliser l'effet piézoélectrique indirect pour créer des actionneurs. Ces résultats sont issus du co-encadrement du stage de Pierre-Olivier Jeau [110].

Un échantillon de PZT déposé sur aluminium sous la forme d'une poutre est actionné électriquement par une tension créneau. La configuration expérimentale est celle utilisée pour l'étude du coefficient piézoélectrique. Par interférométrie laser, le déplacement en bout de poutre est mesuré et les données sont affichées sur un oscilloscope.

La Figure 5.32 représente l'évolution du déplacement et de la tension appliquée en fonction du temps. Le déplacement se mesure graphiquement entre les 2 lignes de base des 2 oscillations du signal, pour une tension de 10 V, il est de 1,6 mm.

Le déplacement maximum atteint au cours du stage est de l'ordre de 1 cm, prouvant la grande flexibilité de la structure en comparaison des résultats obtenus habituellement de l'ordre de quelques µm (non observable à l'œil).

Pour des tensions appliquées de 1 à 10 V, les déplacements de la poutre sont mesurés graphiquement ainsi que leurs incertitudes sur la lecture. Les valeurs obtenues sont tracées en fonction de l'amplitude de la tension créneau appliquée en Figure 5.33. Les carrés blancs représentent les points expérimentaux et la régression linéaire donne une pente de 80 µm/V. Les résultats expérimentaux montrent que le déplacement est proportionnel à la tension appliquée, ce qui est en accord avec l'utilisation de l'effet piézoélectrique inverse. Plus la contrainte appliquée est élevée, ici la tension, plus le déplacement est important.

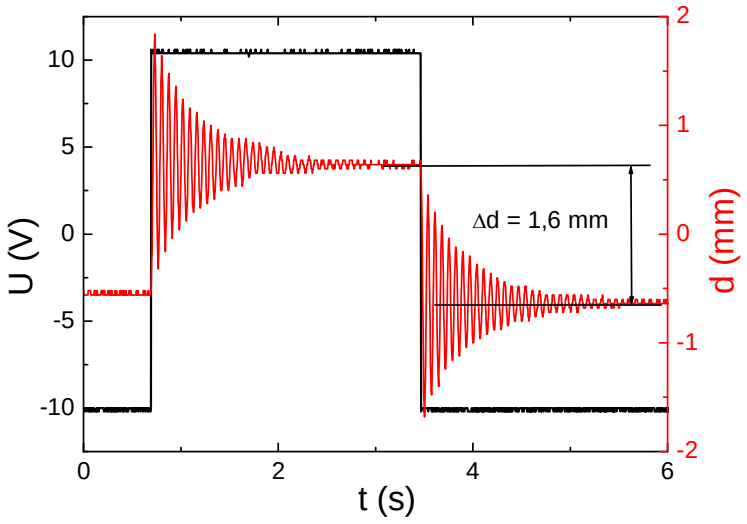


Figure 5.32 - Évolution du déplacement en fonction du temps pour une tension créneau de 10 V.

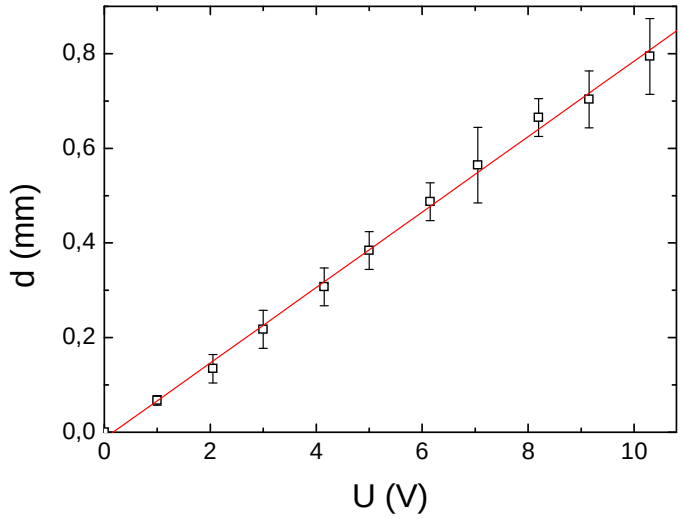


Figure 5.33 - Évolution du déplacement en fonction de l'amplitude de la tension créneau appliquée par le GBF.

A titre informatif, des déplacements liés à l'actionnement par une tension sinusoïdale sont présentés dans le Tableau 5-8 pour des films de PZT sur différents substrats. L'utilisation de la feuille d'aluminium comme substrat pour obtenir un film flexible ouvre donc des possibilités applicatives dans le domaine des actionneurs nécessitant une grande amplitude.

Tableau 5-8 : Comparaison des déplacements en bout de poutre pour des tensions appliquées de ~ 8,5 V.

	Ce travail : Avec/sans RuO_2	Morimoto *et al.* [75]	Harigai *et al.* [74]
Zr/Ti	40/60 à 60/40	52/48	53/47
Épaisseur de PZT (µm)	3	2.8	3.6
Substrat (épaisseur)	Aluminium (16 µm)	Inox (50 µm)	Silicium (120 µm)
Longueur (cm)	1	1.7	0.77
Largeur (mm)	3	4.5	1.8
Déplacement (mm) @ 8,5 V	0.5 - 0.9 / 0.8 - 1.2	0.008	0.004

En conclusion, l'utilisation de l'effet piézoélectrique inverse est aussi possible avec les films piézoélectriques développés dans cette thèse. Si les déplacements obtenus se révèlent très prometteurs, il faudra prendre en compte la faible robustesse de ces films lors d'un éventuel développement applicatif.

5.6.3 Générateurs flexibles sans plomb

Dans cette partie, les générateurs flexibles de titanate de baryum (BTO) sont présentés et comparés aux générateurs flexibles de zircono-titanate de plomb (PZT). La méthode de fabrication de ces générateurs est décrite puis les propriétés structurales, électriques et de récupération d'énergie sont discutées.

5.6.3.1 Préparation des films piézoélectriques

Comme pour le PZT, le BTO est réalisé par voie chimique et déposé par spin-coating sur une feuille métallique de fine épaisseur afin d'obtenir une structure flexible. Si la cristallisation du PZT est possible à partir de 600 °C, celle du BTO n'intervient que pour une température supérieure à 700 °C. Dès lors, l'utilisation de l'aluminium n'est plus envisageable puisque sa température de fusion est de 660 °C. Il faut trouver un métal ayant une température de fusion suffisamment élevée pour supporter la cristallisation du BTO. De plus, l'application de récupération de l'énergie des courants d'airs nécessite une densité et un module d'Young les

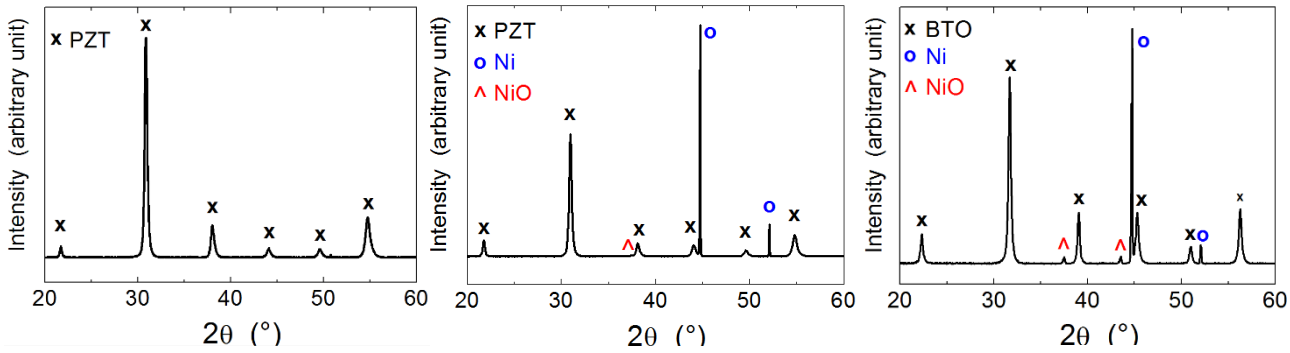
plus faibles possibles. Un dernier point à prendre en compte est le coefficient d'expansion thermique qui doit être supérieur à ceux des films piézoélectriques (~ 5×10^{-6} °C^{-1} [111]) afin de limiter les craquelures dues aux traitements thermiques. Le Tableau 5-9 récapitule ces différents paramètres pour plusieurs métaux. L'aluminium est bien entendu le meilleur candidat pour le PZT, du fait de sa légèreté et de son module d'Young inférieur à celui du PZT. Mais sa faible température de fusion ne permet pas son utilisation pour le BTO. Dans ce cas, c'est le nickel qui coche le plus grand nombre de critères. Pour comparer les deux films piézoélectriques, le PZT a aussi été déposé sur des feuilles de nickel.

Tableau 5-9 : Comparaison des propriétés de différents substrats métalliques (données Goodfellow).

Métal	T° fusion (°C)	Module d'Young (GPa)	*Coefficient d'expansion thermique ($\times 10^{-6}$ °C^{-1})*	*Densité (g/cm^3)*
Platine	1772	276	9	21,5
Cuivre	1083	124	17	9
Acier inoxydable	1400	200	18	7,9
Nickel	1453	177	13	8,3
Aluminium	660	69	23	2,7
Tungstène	3410	411	4,5	19,3
Molybdène	2617	329	5	10,2

La méthode de fabrication des films piézoélectriques est basée sur le procédé de déposition par voie chimique (CSD) présenté dans le Chapitre 2 pour le PZT. Pour rappel, les précurseurs alkoxydes de zirconium et de titane sont mélangés en parallèle de la dissolution de l'acétate de plomb ou de baryum dans de l'acide acétique. Les solutions finales sont déposées par spin-coating sur les feuilles d'aluminium (15 µm) ou de nickel (20 µm). Les films piézoélectriques sont cristallisés par traitement thermique à 650 °C pendant 2 minutes et 750 °C pendant 15 minutes pour le PZT et le BTO respectivement. L'obtention d'une couche de 3 µm d'épaisseur est réalisée par 10 dépôts successifs pour le PZT alors que 30 dépôts de BTO donnent une couche de 4,5 µm d'épaisseur.

La qualité cristalline des films a été vérifiée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes sont présentés en Figure 5.34.

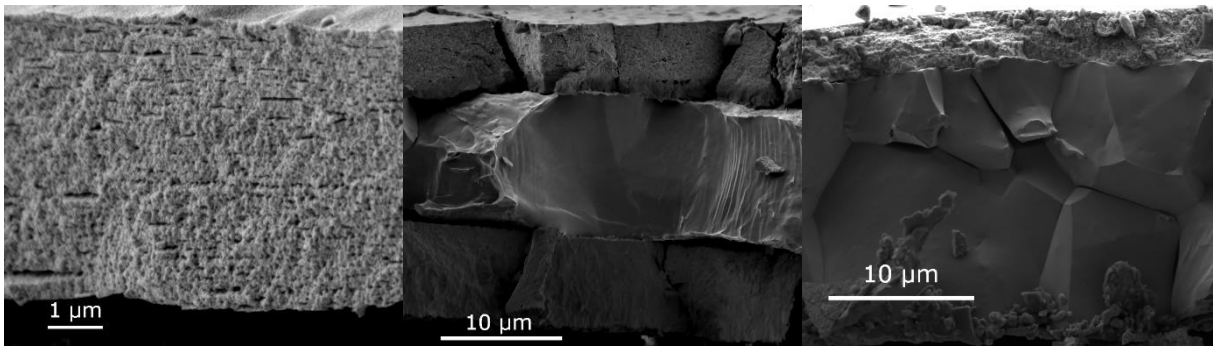


(a) (b) (c)

Figure 5.34 - Diffractogrammes des films de (a) PZT/Al, (b) PZT/Ni et (c) BTO/Ni.

Si la phase pyrochlore n'est pas observée pour les trois structures étudiées (PZT/Al, PZT/Ni et BTO/Ni), l'apparition d'une couche d'oxyde de nickel (NiO) est visible lors de l'utilisation du substrat de nickel. Cette couche est d'autant plus visible pour le BTO à cause du traitement thermique plus important nécessaire pour cristalliser le matériau. Cette phase cristalline n'étant pas conductrice, elle risque d'influencer la qualité des propriétés électriques des films étudiés.

La présence de cette couche non conductrice a aussi été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés MEB présentés en Figure 5.35 montrent clairement une oxydation du substrat de nickel avec une séparation bien marquée entre le nickel et son oxyde sur le cliché (b). Cette couche d'oxydation est moins visible sur la photo (c) du PZT sur nickel car les traitements thermiques nécessaires à la cristallisation du matériau sont effectués à 650 °C contre 750 °C pour le BTO.



(a) (b) (c)

Figure 5.35 - Photos MEB des couches du BTO (a), du BTO (b) et du PZT(c) sur feuille de nickel.

5.6.3.2 Propriétés électriques et récupération d'énergie

Les propriétés électriques de ces trois films étudiés sont reportées dans le Tableau 5-10. Les graphiques correspondants sont présentés dans la Figure 5.36 et la Figure 5.37. Pour le PZT, les propriétés électriques sont semblables à celles présentées précédemment dans ce manuscrit. La faible température de cristallisation conduit à une faible permittivité diélectrique relative de 308 pur PZT/Al et 273 pour PZT/Ni. Le champ électrique appliqué pour la polarisation a été modifié pour obtenir une polarisation rémanente proche de 25 µC/cm^2, pour les deux substrats

utilisés. L'utilisation de la feuille de nickel permet une amélioration du champ coercitif. Sa valeur est divisée par 2, elle passe de 156 kV/cm pour PZT/Al à 80 kV/cm pour PZT/Ni. Cette diminution est intéressante car cela signifie que la modification de l'orientation des domaines du PZT est réalisable par l'application de champs électriques plus fables. Concernant le film de titanate de baryum, les traitements thermiques plus élevés ont provoqué une importante oxydation du substrat métallique servant d'électrode, les propriétés électriques ne sont pas bonnes. Une très faible valeur de 62 est obtenue pour ε_r et le champ coercitif est très élevé (287 kV/cm) pour la valeur de polarisation rémanente atteinte (8,4 µC/cm^2).

Tableau 5-10 : Propriétés ferroélectriques et diélectriques des films PZT/Al, PZT/Ni et BTO/Ni.

Échantillon	ε_r	$tan\delta$	P_r (µC/cm²)	E_c (kV/cm)
Al/PZT/Al	308	0,019	25,0	156
Al/PZT/Ni	273	0,107	26,5	80
Al/BTO/Ni	62	0,052	8,4	287

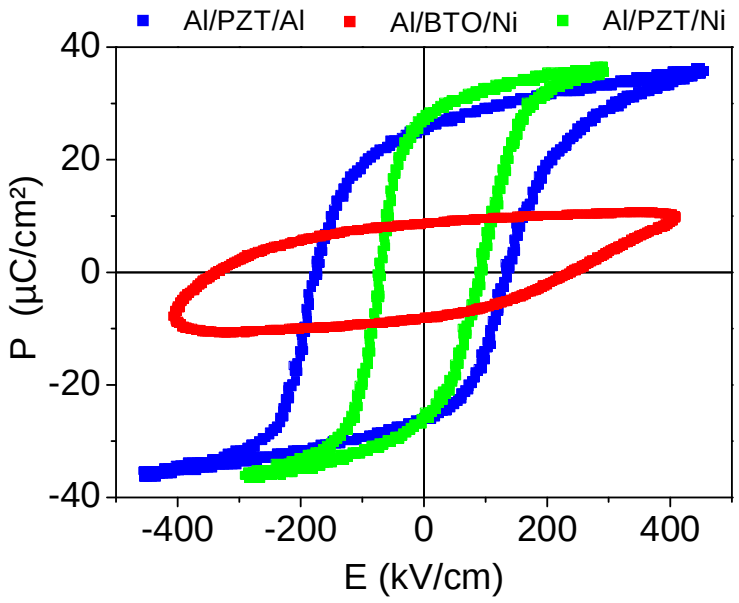
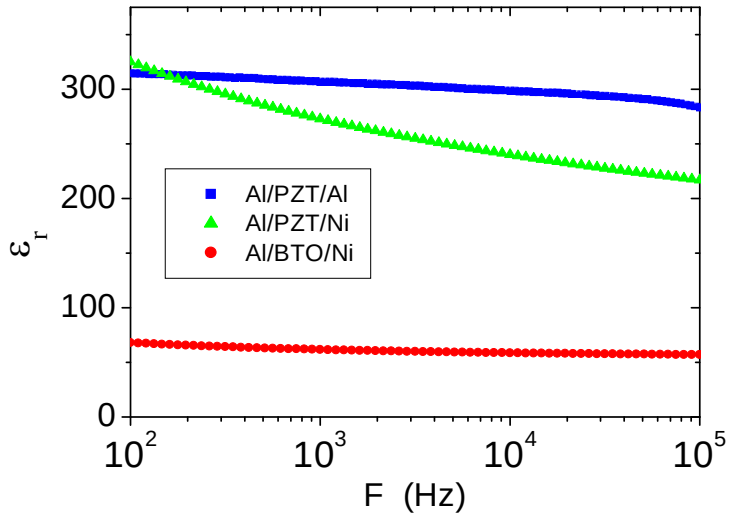
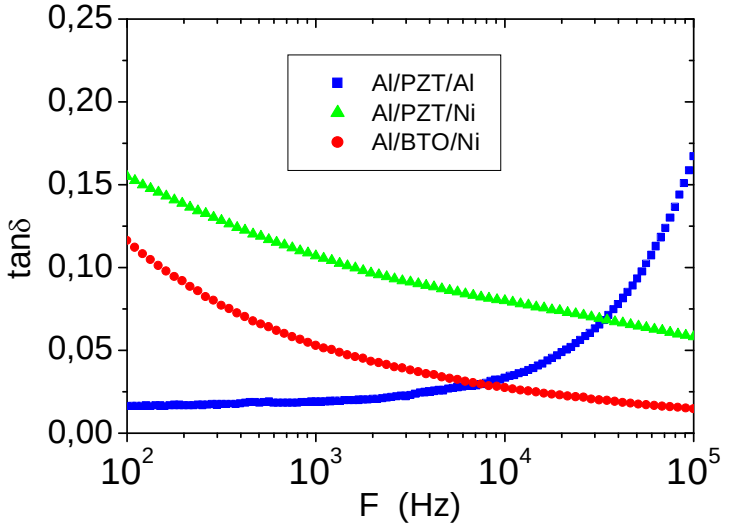


Figure 5.36 - Cycles d'hystérésis *P-E* des films de Al/PZT/Al, Al/PZT/Ni et Al/BTO/Ni.



(a)



(b)

Figure 5.37 - Évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

Les trois films piézoélectriques ont été encapsulés dans des feuilles de PET afin de leur donner une flexibilité plus importante. Cela les rend aussi plus résistants à l'humidité et aux agressions extérieures. Le système de test de récupération d'énergie en « Lego ® » a été utilisé pour appliquer une déformation quasi-sinusoïdale aux micro-générateurs. Comme expliqué en début de ce chapitre, la tension produite par le générateur piézoélectrique est mesurée à travers une résistance de charge. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.38 pour les trois structures étudiées. Connaissant la tension U_R, il est possible de remonter au courant traversant la résistance et donc au courant piézoélectrique I_0 délivré par le générateur (cf. équation Chapitre 1). De plus, il est aussi possible de calculer P_{max} grâce à l'équation 5.1 et U_{OC} par l'équation suivante :

$$\square_{\square\square} = \frac{\square_{\square}}{\square\square} \quad . \qquad 5.5$$

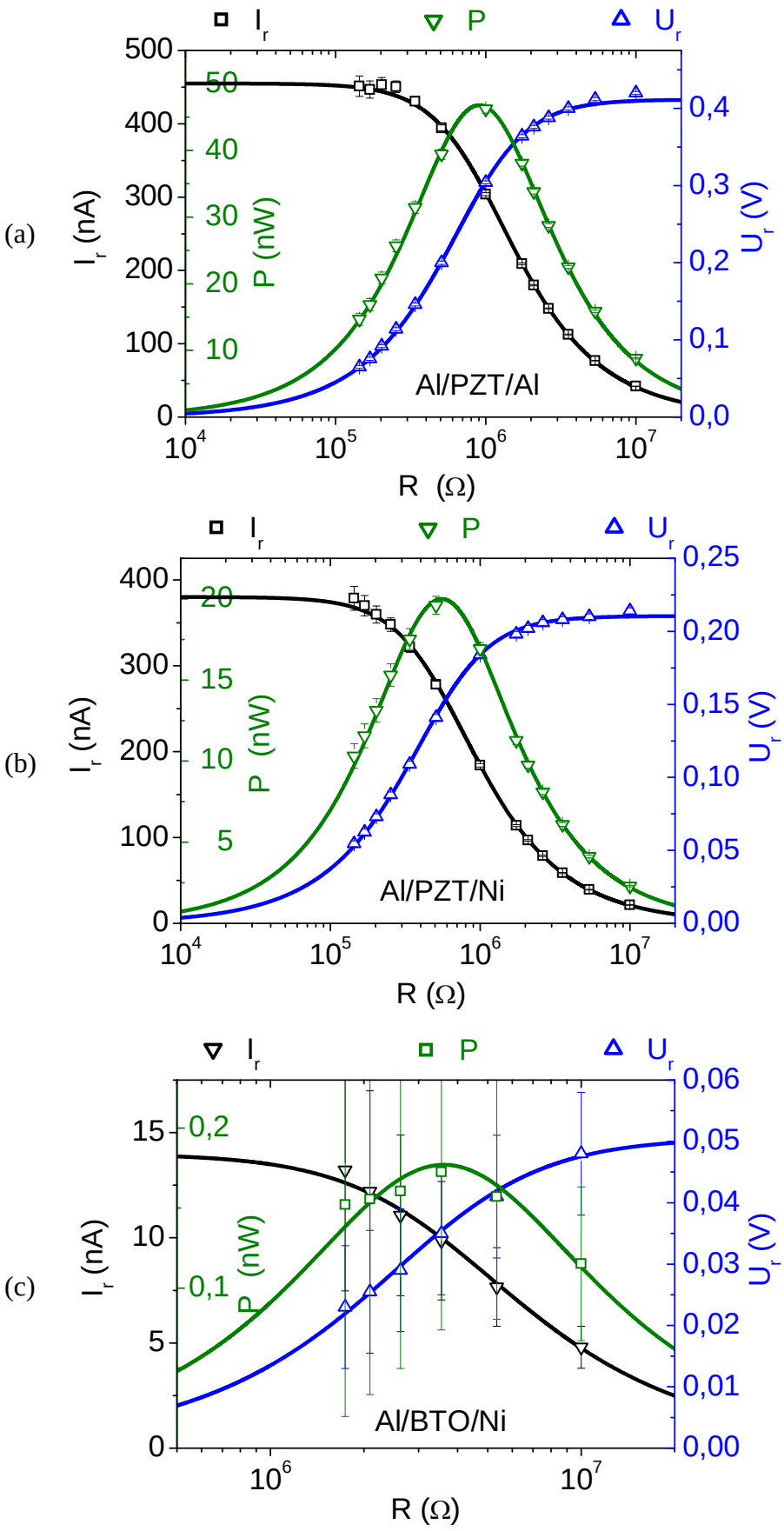


Figure 5.38 - Évolution de l'amplitude du courant, de la tension et de la puissance aux bornes de la résistance de charge pour les films de PZT déposés sur (a) Al et (b) Ni ainsi que pour le film de (c) BTO/Ni.

La densité d'énergie est calculée pour une fréquence d'excitation de 1 Hz par l'équation 5.2 et les différentes valeurs calculées sont données dans le tableau pour les trois films étudiés. Malgré ses propriétés électriques plus prometteuses, le PZT déposé sur nickel a un plus faible courant piézoélectrique I_0. De plus, la capacité à faible fréquence du PZT/Ni est plus élevée que celle du PZT/Al (250 contre 171 nF). Ces deux points cumulés, la densité d'énergie produite par ce film piézoélectrique est deux fois plus faible que pour le PZT/Al.

Pour le BTO, les propriétés de récupération d'énergies obtenues sont dans la lignée de ses propriétés électriques. La couche d'oxyde formée lors de la cristallisation du matériau piézoélectrique annihile les propriétés de conversion d'énergie.

Tableau 5-11 : Propriétés de récupération d'énergie des films piézoélectriques.

Échantillon	I_0 (nA)	U_{oc} (mV)	P_{max} (nW)	E (nJ/cm^2)
Al/PZT/Al	455	411	47	27
Al/PZT/Ni	380	210	20	13
Al/BTO/Ni	14	51	0,18	0,09

Finalement, l'étude de générateurs flexibles sans plomb a montré que les propriétés de ce type de matériau sont moindres que celle du PZT. Cette observation est tout de même à nuancer du fait de l'oxydation importante du substrat pour le BTO. Il sera intéressant de réaliser à nouveau cette étude comparative avec un substrat moins sensible à l'oxydation.

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés de récupération d'énergie du film piézoélectrique de PZT sur aluminium ont été mesurées pour différentes sources d'excitations. Dans chaque cas étudié, une conversion mécano-électrique a été observée, signifiant une efficacité du matériau piézoélectrique. Cependant, les résultats obtenus restent faibles et ne permettent pas à ce jour d'alimenter un système électronique ou de recharger une batterie. Pour améliorer la conversion piézoélectrique des générateurs flexibles, le PZT a été transféré sur un substrat polymère afin de pouvoir réaliser une structure d'électrodes interdigitées (IDE). Les premiers tests réalisés se sont révélés très prometteurs avec l'obtention de tensions de plusieurs dizaines de volts. De plus, comme expliqué dans le Chapitre 3, l'étape de polarisation du PZT avec ce type d'électrode est plus difficile à mettre en œuvre. C'est pourquoi, lors des tests de récupération d'énergie, les générateurs ne présentaient pas la même capacité de conversion piézoélectrique que les générateurs en structure métal-isolant-métal. C'est un premier point clé pour la mise en application de ces générateurs. Le second verrou à lever est la mise au point d'un système de

mesure permettant d'évaluer la puissance générée par les micro-générateurs avec IDE. La résolution de ces deux points sera la priorité de la suite des travaux de recherche dans le projet N-air-J.

Une étude réalisée par le LGEF a permis de connaitre le facteur de qualité nécessaire pour maximiser la récupération d'énergie des films piézoélectriques PZT sur aluminium. Du fait de leur faible coefficient de couplage électromécanique, le dimensionnement des micro-générateurs devra être effectué pour obtenir un facteur de qualité le plus élevé possible. Il faudra alors certainement trouver un compromis entre un facteur de qualité élevé et une grande flexibilité.

Dans le cadre de ce projet, l'ouverture sur de nouvelles applications a été étudiée. Le potentiel d'actionnement des films PZT/Al a été démontré. Ils présentent des grands déplacements à vide à de faibles tensions d'excitation, il faudra tester leur capacité à déplacer ou actionner un dispositif extérieur (estimation de la force de blocage). Leur souplesse peut être un handicap dans ce cadre, limitant la charge qu'ils peuvent déplacer.

Une dernière étude a démontré la possibilité de réaliser des générateurs flexibles sans plomb. Le titanate de baryum a été déposé sur une feuille de nickel. Si la fabrication a été réussie, elle reste à optimiser puisque la création d'une couche d'oxyde sur la face arrière du substrat limite grandement les propriétés électriques et de récupération d'énergie. Ce type de générateurs sans plomb sera important pour les secteurs d'applications en relation directe avec le corps humain. Il faudra donc essayer de trouver une solution au problème d'oxydation du substrat.

Conclusion générale

Contributions de la thèse

Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif d'étudier la possibilité de récupérer l'énergie des courants d'air à l'aide d'un micro-générateur piézoélectrique flexible, dans le cadre du projet N-air-J. Plus précisément, la méthode de fabrication du film piézoélectrique, ses caractérisations structurales, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques ont été détaillées. Par la suite, des micro-générateurs piézoélectriques ont été réalisés et leurs performances évaluées.

La première étape a été de fabriquer les couches minces piézoélectriques de zircono-titanate de plomb ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$, PZT) sur un substrat métallique de fine épaisseur : une feuille d'aluminium. La méthode de dépôt par voie chimique utilisée a été présentée. Cette méthode simple est facilement transférable vers l'industrie, respectant ainsi un des objectifs du projet N-air-J. Les caractérisations structurales ont été effectuées afin de valider l'épaisseur des matériaux et la bonne cristallisation du PZT dans la structure pérovskite. L'étape de polarisation a mis en évidence un comportement d'auto-réparation (« self-healing ») du PZT : des claquages diélectriques localisés au niveau des défauts structuraux de la couche active se produisent lors de cette étape, empêchant le claquage diélectrique complet de l'échantillon. Le matériau piézoélectrique étant polarisé, il a pu être caractérisé.

La modification du rapport Zr/Ti, de l'épaisseur du PZT et l'impact d'une couche d'oxyde intermédiaire placée entre le substrat et le matériau ont été étudiés. Cette dernière permet une amélioration des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques mais sa présence entraîne l'augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques. La variation d'épaisseur du PZT a fait apparaître un seuil dans les propriétés observées. A partir de 3 µm, l'augmentation en épaisseur influe très peu sur les résultats obtenus. Ainsi, pour un meilleur compromis entre le temps de fabrication et les propriétés mesurées, l'épaisseur de PZT a été fixée à 3 µm pour les autres études effectuées. L'étude des propriétés piézoélectriques a démontré une influence importante du rapport Zr/Ti. Pour des structures riches en zirconium, le coefficient piézoélectrique mesuré est maximisé. Une valeur d'environ 30 pC/N est obtenue pour le PZT cristallisant avec la phase rhomboédrique majoritaire (% mol. Zr Ó 52). Finalement, la réalisation d'échantillons de PZT de 3 µm d'épaisseur sur un aluminium de 15 µm, avec un rapport Zr/Ti de 54/46, a permis d'assurer la qualité du matériau piézoélectrique pour la suite des études. Ce sont ces paramètres qui ont été retenus pour mesurer la récupération d'énergie des micro-générateurs piézoélectriques flexibles.

Avant de s'intéresser aux propriétés de récupération d'énergie du PZT lorsqu'il est soumis à des contraintes extérieures, un procédé de transfert du film piézoélectrique depuis l'aluminium vers un substrat polymère a été développé. En effet, la présence de l'aluminium oblige la réalisation d'une structure métal-isolant-métal (MIM) dans laquelle la feuille d'aluminium a aussi le rôle d'électrode inférieure. Cette configuration MIM conduit à une grande capacité linéaire pour les

échantillons et il a été démontré que la tension délivrée par un générateur piézoélectrique dépend de cette capacité. Plus celle-ci sera grande, moins la tension de sortie aux bornes du générateur sera élevée. C'est pourquoi il a été décidé de s'affranchir du substrat initial en aluminium et de le remplacer par un substrat *flexible et isolant*. Ce sont les polymères thermoplastiques qui ont été choisis comme substrat, puisqu'ils sont simples à mettre en œuvre et qu'ils possèdent les deux caractéristiques requises. L'utilisation des polymères comme couche supportrice permet de réaliser une nouvelle structure d'électrodes interdigitées (IDE). L'intérêt de ces électrodes réside dans leur écartement qui peut être beaucoup plus important que pour la configuration MIM. Par ce biais, la capacité des échantillons est largement diminuée. Le procédé de transfert a été développé dans le cadre des objectifs du projet N-air-J, il est donc effectué par voie chimique. Trois étapes sont nécessaires : une couche d'accroche est déposée sur le PZT par spin-coating, puis le substrat polymère est soudé au PZT par un apport thermique, enfin, l'aluminium est gravé dans une solution de perchlorure de fer. Les caractérisations structurales du PZT transféré ont été réalisées pour valider la bonne liaison entre les couches de la nouvelle structure ainsi que la qualité cristalline du PZT. Les propriétés diélectriques et ferroélectriques des configurations MIM et IDE du PZT transféré ont été détaillées pour vérifier la qualité du PZT après transfert. La comparaison des structures MIM avant et après transfert montre une légère dégradation des propriétés, due à une possible interaction du PZT avec la solution de gravure. Cette interaction pourrait causer une augmentation de la porosité du PZT, réduisant son caractère isolant et ses propriétés ferroélectriques et diélectriques. Concernant la structure IDE, les méthodes de mesures disponibles n'étant pas adaptées, les propriétés étudiées sont limitées. Il a été possible de polariser le PZT grâce à ce type d'électrodes, mais le dispositif de mesure de la polarisation rémanente ne permettait pas de quantifier les propriétés ferroélectriques. Un travail d'adaptation des méthodes expérimentales devra être effectué.

Le dimensionnement mécanique des poutres de PZT/Al a été développé. Celui-ci a nécessité la mise en place d'un modèle analytique adapté aux échantillons piézoélectriques étudiés. Ce modèle a permis de valider les premières simulations numériques et de choisir le logiciel qui a été utilisé pour la modélisation de l'interaction fluide-structure. Les premières études qualitatives ont révélé une distance optimale entre deux lames piézoélectriques ainsi que pour le décalage entre deux ensembles de lames dans une conduite. Dans ce dernier cas, c'est surtout l'écart de hauteur entre les ensembles de lames qui a provoqué une plus grande interaction entre les lames. Une dernière partie a été dédiée aux études expérimentales réalisées. Celles-ci ont été couplées au modèle analytique développé pour essayer de déterminer les coefficients matériaux. Seule l'étude électromécanique dynamique a été utile pour la compréhension de l'impact des frottements fluides dus à l'air sur le facteur de qualité. La diminution de cette propriété avec l'augmentation de la tension appliquée aux échantillons piézoélectriques n'est pas seulement due aux frottements de l'air, mais pourrait être causée par une non-linéarité des propriétés mécaniques du PZT en fonction de la fréquence d'excitation.

Finalement, les propriétés de récupération d'énergie du PZT sur aluminium et sur polymère ont été analysées. Plusieurs systèmes d'excitations mécaniques ont été testés impliquant différentes configuration d'études (clampé-clampé ou clampé-libre), afin d'évaluer l'aptitude des couches

minces à la conversion mécano-électrique. L'étude en configuration avec les deux extrémités encastrées a mis en évidence l'importance de la localisation de l'électrode. Des générateurs de surfaces d'électrodes similaires, 2 cm^2 et 1,8 cm^2, ont été soumis à des contraintes semblables et il a été démontré qu'avec la plus petite des électrodes, mais mieux localisée, il était possible de récupérer une densité d'énergie cinq fois plus importante, 5 nJ/cm^2 contre 25 nJ/cm^2, respectivement. Par contre, l'utilisation d'une couche d'oxyde intermédiaire de dioxyde ruthénium n'a pas eu l'effet bénéfique escompté. Sa présence améliore les propriétés piézoélectriques mais augmente la capacité linéaire du générateur dans le même temps, Avec RuO_2, la densité d'énergie qui a été récupérée est de 20 nJ/cm^2. Le passage aux électrodes interdigitées a prouvé l'intérêt pour cette structure, avec des tensions délivrées de plusieurs dizaines de volts. Cependant, des limitations techniques ont empêché la réalisation de séries de mesures complètes.

L'utilisation d'un pot-vibrant comme source d'excitation a confirmé le potentiel des micro-générateurs piézoélectriques flexibles. Toutefois, il est assez compliqué de comparer les systèmes d'excitations mécaniques entre eux puisque les contraintes imposées sont différentes. L'utilisation du micro-générateur accolé à une poutre d'inox a donné des résultats intéressants, mais la rigidité du dispositif est problématique pour les objectifs du projet N-air-J. La même observation a été réalisée pour les tests en soufflerie. C'est le mode « galloping » qui a donné les meilleurs résultats, mais ici encore, le micro-générateur ne formait pas la structure principale.

Des études prospectives ont été menées parallèlement à ces travaux avec l'objectif d'élargir le champ d'application des films piézoélectriques flexibles. Ainsi la possibilité d'actionnement par une structure PZT/Al a été démontrée, tout comme la récupération d'énergie avec un micro-générateur sans plomb. Une troisième étude a été menée par le laboratoire LGEF afin de déterminer le facteur de qualité nécessaire pour optimiser la récupération d'énergie dans les deux configurations testées (clampé-clampé ou clampé-libre). Pour chaque configuration, le facteur de qualité doit être très important, supérieur à 800. Cela nécessitera un dimensionnement de la structure pour atteindre cette valeur.

Perspectives

Ces travaux étant les premiers sur la thématique dans le laboratoire, de nombreux points sont encore à étudier, tels que :

- l'étape de polarisation du PZT en structure IDE afin d'améliorer ses propriétés de récupération d'énergie ;
- la mise au point de bancs expérimentaux adaptés à cette nouvelle configuration comprenant notamment des appareils de mesures à forte impédance d'entrée (> 10 GΩ) ;
- l'amélioration de la production d'énergie en utilisant une électronique adaptée.

Les deux premiers points, lorsqu'ils seront réalisés, permettront de présenter un micro-générateur fonctionnel simple de fabrication et aux propriétés très intéressantes. L'objectif du

projet N-air-J concernant la réalisation d'une couche mince piézoélectrique à grand rendement de conversion sera alors atteint.

Le développement du micro-générateur passera alors par la mise en place d'un système électronique permettant de recharger des batteries ou d'alimenter un capteur communicant. Cette étape devra s'appuyer sur les travaux du LGEF et leur méthode d'optimisation de l'énergie récupérée appelée *Synchronized Switch Harvesting* (SSH) [112]. C'est une approche non-linéaire consistant à commuter la tension de sortie piézoélectrique induit par des contraintes/déformations dynamiques pendant un instant très bref sur chaque extremum du signal de tension. Ce traitement se traduit par une tension très amplifiée et remise en « phase » avec la vitesse de déformation. Ceci a donc pour effet immédiat d'augmenter l'efficacité de la conversion mécano-électrique ce qui est propice à la récupération d'énergie électrique à partir de vibrations mécaniques.

L'étape suivante consistera à mettre au point des « champs » de micro-générateurs. Il faudra alors avoir amélioré les connaissances sur l'interaction fluide-structure dans les 3 dimensions. De plus, l'inter-connexion des générateurs piézoélectriques flexibles devra avoir été étudiée.

Enfin, le comportement de ces micro-générateurs devra être analysé sur le long-terme et en condition d'utilisation réelle pour connaitre leur résistance à la fatigue.

Table des figures

Figure 1.1 : Trois typologies classiques de convertisseurs électrostatiques [18].....17
Figure 1.2 - Répartition des classes cristallines en fonction des propriétés piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique [34]. 19
Figure 1.3 - Définition du repère orthonormé sur un schéma du matériau utilisé, (a) vue en tranche et (b) de dessus. 21
Figure 1.4 - Schéma de la structure pérovskite (a) cubique et (b) déformée par le décalage de l'ion au centre de l'octaèdre [6]. 23
Figure 1.5 - Diagramme de phase du PZT en fonction de sa composition et de la température [37].....24
Figure 1.6 - Schémas des procédés de dépôt par spin-coating [39] et dip-coating [40].....25
Figure 1.7 - Schéma de fonctionnement de l'AFM, modifié depuis [51], [52].....29
Figure 1.8 - Circuit de Sawyer-Tower [53]. 30
Figure 1.9 - Exemple de cycle d'hystérésis. L'orientation des domaines ferroélectriques est représentée schématiquement dans les inserts.....30
Figure 1.10 - Photographie du montage pour la polarisation avec des électrodes interdigitées. 31
Figure 1.11 - Schéma des structures (a) MIM et (b) IDE.....31
Figure 1.12 - Photographie du dispositif de mesure du coefficient d_{31}. 35
Figure 1.13 - Comparaison des courbes du déplacement mesuré directement et calculé à partir de la vitesse d'une poutre de composition Zr/Ti = 50/50 et d'épaisseur 3 µm, pour des tensions V_0 de 1,4 V, 4,2 V et 8,4 V. 36
Figure 1.14 - Évolution du facteur de qualité Q et de la fréquence propre f_0 en fonction de la tension appliquée pour des mesures en déplacement et en vitesse.....37
Figure 1.15 - Comparaison des courbes expérimentales et théoriques du déphasage et du déplacement pour une tension appliquée de 2,1 V sur une poutre de PZT 44/56 de 3 µm d'épaisseur. 38
Figure 1.16 - Évolution du déplacement quasi-statique d_0 en fonction de l'amplitude de la tension appliquée. 39
Figure 1.17 - Schéma du montage expérimental en oscillations forcées.....40
Figure 1.18 - Schéma du montage expérimental pour la mesure de la flèche à différentes pressions. 42
Figure 1.19 - Schéma du montage expérimental en flexion statique. 42
Figure 1.20 - Schéma du montage expérimental en oscillations libres. 43
Figure 1.21 - (a) Schéma du circuit électrique équivalent au montage expérimental. (b) Évolution théorique de la tension U, du courant I_R et de la puissance P en fonction de la résistance. 44
Figure 1.22 - Photographies du générateur piézoélectrique lié au dispositif d'actionnement avec (a) une déformation minimale et (b) une déformation maximale. (b) Exemple de tension recueillie aux bornes du générateur piézoélectrique par un oscilloscope. 45
Figure 1.23 - Schéma du pot vibrant. 45

Figure 1.24 - Configurations étudiées en soufflerie : (a) horizontale et (b) verticale avec feuille triangulaire, (c) horizontale avec tube créateur de turbulences et (d) « galloping ». 46

Figure 2.1 - Diagramme du protocole de dépôt par voie chimique du PZT sur substrat d'aluminium. 51

Figure 2.2 - Diffractogrammes du PZT (a) déposé sur aluminium seul pour différentes compositions Zr/Ti et (b) comparaison avec une interface de RuO_2. 53

Figure 2.3 - Photos MEB (a) de la tranche et (b) de la surface de la couche de PZT déposé sur aluminium. (c) Vue en coupe complète du PZT/Al. (d) Tranche du PZT déposé sur RuO_2/Al. 54

Figure 2.4 - Images AFM de (a) la surface brillante de l'aluminium, (b) la surface mate de l'aluminium et (c) la surface du PZT. 55

Figure 2.5 - Structures MIM (a) classique et (b) avec une couche de RuO_2 à l'interface substrat/PZT. 55

Figure 2.6 - (a) Schémas du condensateur piézoélectrique. (b) Photos optiques de la surface de l'électrode d'aluminium avant et après polarisation. 57

Figure 2.7 - Images MEB (a) de la surface de l'électrode après un claquage électrique, (b) de l'intérieur et (c) du fond du trou créé par l'arc électrique. 58

Figure 2.8 - (a) Image AFM d'un cratère formé par un arc électrique. (b) Profil de la variation de hauteur de la pointe selon la ligne présente sur l'image. 58

Figure 2.9 - Photographies optiques (a) d'un cratère à la surface d'une électrode d'or et du trou central du cratère avec le focus réalisé (b) en haut et (c) en bas du trou. 58

Figure 2.10 - (a) Cycles d'hystérésis polarisation en fonction du champ électrique alternatif (amplitude 167 kV/cm, fréquence 50 Hz) pour différentes épaisseurs de RuO_2. (b) Polarisation rémanente et champ coercitif en fonction de l'épaisseur de RuO_2. 59

Figure 2.11 - Evolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de RuO_2. 61

Figure 2.12 - (a) Cycles d'hystérésis *P-E* avec 40 nm et sans RuO_2. (b) Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence avec et sans RuO_2. .62

Figure 2.13 - Évolution de la polarisation rémanente et du champ coercitif en fonction de l'épaisseur de la couche de PZT. 63

Figure 2.14 - Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur de PZT. 63

Figure 2.15 - Évolution de la polarisation rémanente et du champ coercitif en fonction du pourcentage molaire de Zr dans le PZT déposé sur aluminium seul et recouvert de RuO_2. 64

Figure 2.16 - Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction du pourcentage molaire de Zr dans le PZT déposé sur aluminium seul et recouvert de RuO_2. 65

Figure 2.17 - Photographie du dispositif de mesure du coefficient d_{31}. 66

Figure 2.18 - Évolution du déplacement quasi-statique d_0 en fonction du champ électrique appliqué pour les différentes épaisseurs de PZT. 67

Figure 2.19 - Évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} en fonction de l'épaisseur de PZT. 68

Figure 2.20 - Tracé du déplacement quasi-statique d_0 en fonction de l'amplitude de la tension appliquée au PZT pour différentes compositions Zr/Ti. 69

Figure 2.21 - Évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} en fonction du taux de zirconium pour du PZT/Al et PZT/RuO_2/Al. 70

Figure 3.1 - Schéma des quatre structures du procédé de transfert du PZT depuis l'aluminium vers un substrat polymère. 75

Figure 3.2 - (a) Photographie du spin-coater, (b) schéma du dépôt de la couche d'accroche par spin-coating. 76

Figure 3.3 - (a) Évolution de la viscosité des solutions de PU en fonction du ratio PU/cylohexanone. (b) Epaisseurs des couches de PU déposées à différentes vitesses de rotation. 77

Figure 3.4 - Photo de deux échantillons de PZT transférés sur substrat polymère avec une couche d'accroche de PU de 1,5 µm : à gauche avant chauffage, à droite après chauffage pour faciliter l'orientation des domaines lors de la polarisation. 78

Figure 3.5 - Épaisseur des films de NOA81 déposés par spin-coating. 78

Figure 3.6 - Illustrations des différentes techniques utilisées pour le thermo-soudage du substrat polymère sur le PZT : (a) presse chauffante, (b) plastifieuse et (c) plaque chauffante. 79

Figure 3.7 - Dépôt d'un film de polymère (PU) épais sur un échantillon PZT/Al à l'aide d'un applicateur de film. 80

Figure 3.8 - (a) Schéma de la gravure du substrat aluminium. Photos de PZT sur polymère : (b) gravure partielle avec la solution acide, (c) gravure totale (Al et PZT) avec la solution acide et (d) gravure sélective de l'aluminium avec $FeCl_3$. 82

Figure 3.9 - (a) Diagramme DRX du PZT sur aluminium et sur PET. (b) Photo MEB du PZT transféré sur PET. Images AFM de la surface de l'aluminium (c) brillant et (d) mat et des surfaces de PZT transféré après dépôt sur aluminium (e) brillant et (f) mat. 82

Figure 3.10 - Procédé de transfert du PZT sur substrat polymère pour la réalisation d'une structure MIM. 83

Figure 3.11 - Schéma du masque de photolithographie utilisé pour les essais de réalisation des IDE. 84

Figure 3.12 - Cycles d'hystérésis *P-E* du PZT transféré sur PET (Ø = 1 mm) en fonction du champ électrique appliqué : (a) 270 kV/cm, (b) 270, 360 et 410 kV/cm. 85

Figure 3.13 - Photo de la surface du PZT transféré sur PET après polarisation, les encadrés rouges représentent la surface d'électrode détruite par les claquages diélectriques. 86

Figure 3.14 - Cycles d'hystérésis *P-E* du PZT déposé sur aluminium et transféré sur PET pour les surfaces d'origine et réelle. 87

Figure 3.15 - Permittivité diélectrique relative et pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour le PZT sur aluminium et le PZT transféré sur PET. 88

Figure 3.16 - Photo des échantillons de PZT transféré sur PET avec des électrodes en aluminium à l'interface PZT/PET gravées partiellement ou totalement. 89

Figure 3.17 - Schémas des structures (a) MIM et (b) IDE : comparaison de la distance inter-électrodes. 90

Figure 3.18 - Cycle d'hystérésis *P-E* pour une tension appliquée de 4,5 kV à la structure IDE (gap = 300 µm). 90

Figure 3.19 - Évolution de la capacité et des pertes diélectriques d'un micro-générateur en structure IDE. 91
Figure 4.1 - Système mécanique et repère de l'étude. 100
Figure 4.2 - Schéma descriptif des champs cinématiques d'une poutre : les lignes en tirets représentent les positions de la fibre neutre en configurations initiale et déformée. 102
Figure 4.3 - Réponse en fréquence du modèle pour plusieurs valeurs d'amortissement *c*. 107
Figure 4.4 - État des poutres piézoélectriques de longueur d'électrode $L_e = L$ (a), (b) et $L_e = 0{,}5\ L$ (c), (d) sous différentes sollicitations : cas statique (a), (c) et $f = 350$ Hz (b), (d). 108
Figure 4.5 - Configuration du problème 59 de la notice ADINA : en rouge le matériau piézoélectrique et en vert le substrat élastique. 109
Figure 4.6 - Déformée de la poutre calculée par le modèle analytique et avec ADINA. 110
Figure 4.7 - Schéma de la simulation numérique de l'interaction fluide-structure sous COMSOL. 114
Figure 4.8 - Vitesse de l'écoulement fluide à l'entrée du domaine d'étude en fonction du temps. 115
Figure 4.9 - Évolution des flèches maximales des 3 lames en fonction du temps (d = 12,5 mm). 116
Figure 4.10 - Lignes de courants du fluide dans le domaine d'étude et déformées des lames. 116
Figure 4.11 - Évolution des flèches des 3 lames en fonction de la distance inter-lames. 117
Figure 4.12 - Schéma de l'étude d'une conduite avec 2 ensembles de lames en décalage. 118
Figure 4.13 - Flèches maximales des lames dans une conduite de 150 mm de hauteur, en fonction du décalage des lames. 118
Figure 4.14 - Flèches maximales des lames dans une conduite de 70 mm de hauteur, en fonction du décalage des lames. 119
Figure 4.15 - Déformée statique d'une lame orientée à 30 ° par rapport à la direction d'écoulement du fluide. La déformée est donnée en couleur (m) et le champ de vitesse du fluide en niveau de gris ($m.s^{-1}$). 120
Figure 4.16 - Schéma du montage expérimental en flexion statique. 121
Figure 4.17 - Évolution de la charge en fonction de la flèche d'une poutre en aluminium bi-appuyée. 121
Figure 4.18 - Schéma du montage expérimental en oscillations libres. 122
Figure 4.19 - Enregistrement de la déformation expérimentale en fonction du temps et tracé de la courbe théorique optimisée. 122
Figure 4.20 - Évolution du module d'Young calculé en fonction du rapport longueur/largeur. 122
Figure 4.21 - Schéma du montage expérimental de l'expérience en dynamique forcée. 123
Figure 4.22 - Déplacement expérimental et analytique en fonction de la fréquence pour une tension de 1,5 V. 124
Figure 4.23 - Évolution (a) du module d'Young et (b) du facteur de qualité, en fonction de la tension appliquée. 124
Figure 4.24 - Évolution du facteur de qualité en fonction de la tension pour différentes pressions. 125

Figure 4.25 - Tracé des déplacements (a) statique et (b) maximal en fonction de la tension pour différentes pressions. 125
Figure 4.26 - Évolution des déplacements (a) statique et (b) maximal en fonction de la tension appliquée à une poutre de 4 cm de longueur pour différentes pressions. 126
Figure 4.27 - Évolution du facteur de qualité en fonction de la tension appliquée à une poutre de 4 cm de longueur pour différentes pressions. 126
Figure 5.1 - Schéma électrique équivalent du dispositif expérimental. 130
Figure 5.2 - Évolution de l'amplitude du courant, de la puissance et de la tension aux bornes de la résistance de charge. 131
Figure 5.3 - Évolution du courant I_0 en fonction de la fréquence de la contrainte mécanique appliquée. 132
Figure 5.4 - Évolution de la puissance générée en fonction de la résistance de charge et de la fréquence du signal appliqué. 132
Figure 5.5 - Puissance maximale récupérée à travers R_{opt} en fonction de la fréquence d'excitation. 133
Figure 5.6 - Photos des formats d'électrodes testés en configuration encastrée-encastrée. 133
Figure 5.7 - Évolution de la puissance récupérée en fonction de la résistance de charge pour différentes fréquences. 134
Figure 5.8 - Comparaison des courbes du courant I_0 en fonction de la fréquence avec et sans RuO_2 136
Figure 5.9 - Évolution de la puissance récupérée pour différentes fréquences : (a) sans RuO_2 et (b) avec. 136
Figure 5.10 - Évolution de la tension au cours du temps pour une résistance de charge de (a) 1 $M\Omega$, (b) 10 $M\Omega$ et (c) 100 $M\Omega$. (d) Tension, courant et puissance à travers la résistance de charge et (e) zoom sur la puissance et la tension. 138
Figure 5.11 - Surface active des IDE : (a) emprise totale et (b) limitation à l'espace inter-digits [30]. 139
Figure 5.12 - Tension de circuit ouvert et densité de courant mesurées par Park *et al.* [30]. 140
Figure 5.13 - Tensions délivrées par le micro-générateur piézoélectrique flexible suite à une contrainte ponctuelle. 140
Figure 5.14 - Photo de la poutre PET/Al/PZT/Al/PET : schématisation des différentes longueurs étudiées. 142
Figure 5.15 - Réponses en fréquence de la poutre pour les 4 longueurs étudiées (A = 1 g, R = 1 $M\Omega$). 142
Figure 5.16 - Courant, tension et puissance générés à travers la résistance de charge par la poutre de 4 cm. 143
Figure 5.17 - Évolution de la puissance générée par le micro-générateur piézoélectrique en fonction de la longueur de la poutre. 143
Figure 5.18 - Courbes de courant et de tension délivrés par le générateur pour différentes longueurs. 143
Figure 5.19 - Courant piézoélectrique I_0 en fonction de la fréquence d'excitation. 144
Figure 5.20 - Évolution (a) du courant, (b) de la tension et (c) de la puissance délivrés par le générateur piézoélectrique en fonction de l'accélération pour différentes longueurs de poutre. 145

Figure 5.21 - Réponses en fréquence des poutres Al/PZT/Al/Inox pour les différentes surfaces actives testées. 146

Figure 5.22 - Photo des micro-générateurs collés sur les poutres en inox. 147

Figure 5.23 - Courant, tension et puissance délivrés à travers la résistance de charge par les micro-générateurs de surface active : (a) 0,3 cm^2, (b) 2 x 0,3 cm^2 en série et (c) 1,8 cm^2. 148

Figure 5.24 - Évolution de la puissance délivrée par les générateurs piézoélectriques en fonction de l'accélération pour différentes surfaces actives de matériau piézoélectrique. 149

Figure 5.25 - (a) Tension et (b) puissance récupérées à travers les résistances de charges en fonction de la vitesse du vent pour les générateurs PZT/Al encapsulés. 150

Figure 5.26 - Signaux enregistrés (a), (c), (d) et zooms sur les deux premières secondes (b), (d), (e) pour les générateurs PZT/Al encapsulés en configuration avec feuille triangulaire (a), (b) horizontale et (c), (d) verticale, ainsi qu'en (e), (f) position verticale derrière un tube provoquant des turbulences. 152

Figure 5.27 - Tension de circuit-ouvert en fonction de la vitesse du vent laminaire pour les configurations verticale avec tube turbulent et galloping. 153

Figure 5.28 - (a) Signal enregistré en configuration galloping pour un vent de 4 m/s. (b) Zoom sur les deux premières secondes. 153

Figure 5.29 - Configurations étudiées : (1) bloquée-libre et (2) bloquée-bloquée. 154

Figure 5.30 - Évolution du coefficient de couplage k en fonction de l'épaisseur du substrat e pour une poutre de longueur L = 10 mm, Lp = 6 mm et ep = 4 µm : (a) configuration 1 et (b) configuration 2. 156

Figure 5.31 - Évolution du coefficient de couplage k en fonction de la longueur de couche piézoélectrique Lp pour une poutre de longueur L = 10 mm et ep = 4 µm : (a) configuration 1 - e = 9 µm et (b) configuration 2 - e = 8 µm. 156

Figure 5.32 - Évolution du déplacement en fonction du temps pour une tension créneau de 10 V. 157

Figure 5.33 - Évolution du déplacement en fonction de l'amplitude de la tension créneau appliquée par le GBF. 157

Figure 5.34 - Diffractogrammes des films de (a) PZT/Al, (b) PZT/Ni et (c) BTO/Ni. 160

Figure 5.35 - Photos MEB des couches du BTO (a), du BTO (b) et du PZT(c) sur feuille de nickel. 160

Figure 5.36 - Cycles d'hystérésis *P-E* des films de Al/PZT/Al, Al/PZT/Ni et Al/BTO/Ni. 161

Figure 5.37 - Évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. 162

Figure 5.38 - Évolution de l'amplitude du courant, de la tension et de la puissance aux bornes de la résistance de charge pour les films de PZT déposés sur (a) Al et (b) Ni ainsi que pour le film de (c) BTO/Ni. 163

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Comparaison de la densité de puissance récupérée à partir de différentes sources d'énergies. 14
Tableau 1-2 : Réduction des indices. 20
Tableau 1-3 : Paramètres des matériaux étudiés. 34
Tableau 2-1 : Comparaison des métaux déposables au laboratoire 56
Tableau 2-2 : Comparaison du coefficient piézoélectrique d_{31} avec la littérature. 71
Tableau 3-1 : Évolution des propriétés ferroélectriques en fonction du champ électrique appliqué. 86
Tableau 3-2 : Récapitulatif des propriétés du PZT sur aluminium et transféré sur PET, avec et sans correction de la surface de l'électrode. 88
Tableau 4-1 : Paramètres de la structure piézoélectrique utilisée pour juger de la qualité du modèle dynamique semi-analytique. 107
Tableau 4-2 - Récapitulatif des flèches calculées par les différents modèles. 111
Tableau 4-3 - Comparaisons des flèches calculées par COMSOL et le modèle analytique pour différentes surfaces d'électrodes. 112
Tableau 4-4 - Paramètres de l'écoulement fluide étudié et des lames PZT/Al simulées. 115
Tableau 4-5 : Distance inter-lames en fonction du rapport d/H_{lame}. 117
Tableau 4-6 : Coefficients directeurs des régressions linéaires tracées pour les paramètres de la poutre de 4 cm de longueur. 127
Tableau 5-1 : Comparaison des propriétés de récupération d'énergie en fonction de la géométrie de l'électrode supérieure. 134
Tableau 5-2 : Comparaison des propriétés ferroélectriques et diélectriques des échantillons du test de récupération d'énergie. 135
Tableau 5-3 : Comparaison des densités d'énergie maximales récupérées suivant la structure utilisée. 141
Tableau 5-4 : Densité d'énergie récupérée avec le PZT encapsulé dans du PET. 145
Tableau 5-5 : Propriétés des micro-générateurs sur poutres en acier inoxydable. 147
Tableau 5-6 : Dimensions géométriques des différents éléments en fonction des configurations étudiées. 150
Tableau 5-7 : Paramètres matériaux utilisés pour les modélisations. 155
Tableau 5-8 : Comparaison des déplacements en bout de poutre pour des tensions appliquées de ~ 8,5 V. 158
Tableau 5-9 : Comparaison des propriétés de différents substrats métalliques (données Goodfellow) 159
Tableau 5-10 : Propriétés ferroélectriques et diélectriques des films PZT/Al, PZT/Ni et BTO/Ni. 161
Tableau 5-11 : Propriétés de récupération d'énergie des films piézoélectriques. 164

Bibliographie

[1] R. Seveno et D. Averty, « Ultra light tunable capacitor based on PZT thin film deposited onto aluminium foil », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 68, nº 2, p. 175‑179, nov. 2013.

[2] S. Roundy, P. K. Wright, et J. Rabaey, « A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes », *Computer Communications*, vol. 26, nº 11, p. 1131‑1144, juillet 2003.

[3] S. Beeby et N. White, *Energy harvesting for autonomous systems*. Artech House, 2010.

[4] S. J. Roundy, « Energy scavenging for wireless sensor nodes with a focus on vibration to electricity conversion », University of California, Berkeley, 2003.

[5] S. P. Beeby *et al.*, « A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, nº 7, p. 1257‑1265, juill. 2007.

[6] S.-B. Kim, H. Park, S.-H. Kim, H. C. Wikle, J.-H. Park, et D.-J. Kim, « Comparison of MEMS PZT Cantilevers Based on d_{31} and d_{33} Modes for Vibration Energy Harvesting », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 22, nº 1, p. 26‑33, févr. 2013.

[7] C. B. Williams et R. B. Yates, « Analysis of a micro-electric generator for microsystems », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 52, nº 1, p. 8‑11, mars 1996.

[8] C. Shearwood et R. B. Yates, « Development of an electromagnetic microgenerator », *Electronics Letters*, vol. 33, nº 22, p. 1883‑1884, oct. 1997.

[9] J. C. Park, D. H. Bang, et J. Y. Park, « Micro-Fabricated Electromagnetic Power Generator to Scavenge Low Ambient Vibration », *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 46, nº 6, p. 1937‑1942, juin 2010.

[10] D. Hoffmann, C. Kallenbach, M. Dobmaier, B. Folkmer, et Y. Manoli, « Flexible polyimide film technology for vibration energy harvesting », *Proceedings of PowerMEMS*, p. 344ï 347, 2009.

[11] Y. Choi *et al.*, « Low Frequency Vibration Energy Harvester Using Spherical Permanent Magnet with Non-uniform Mass Distribution », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 476, nº 1, p. 012123, 2013.

[12] S. D. Moss, G. A. Hart, S. K. Burke, et G. P. Carman, « Hybrid rotary-translational vibration energy harvester using cycloidal motion as a mechanical amplifier », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, nº 3, p. 033506, janv. 2014.

[13] M. El-hami *et al.*, « Design and fabrication of a new vibration-based electromechanical power generator », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 92, nº 1ï 3, p. 335‑342, août 2001.

[14] E. P. James *et al.*, « An investigation of self-powered systems for condition monitoring applications », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 110, nº 1ï 3, p. 171‑176, février 2004.

[15] L. Bian, Y. Wen, P. Li, Q. Gao, et M. Zheng, « Magnetoelectric transducer with high quality factor for wireless power receiving », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 150, n° 2, p. 207‑211, mars 2009.

[16] J. Yang, Y. Wen, P. Li, X. Yue, Q. Yu, et X. Bai, « A two-dimensional broadband vibration energy harvester using magnetoelectric transducer », *Applied Physics Letters*, vol. 103, n° 24, p. 243903, déc. 2013.

[17] L. Zhang, S. W. Or, et C. M. Leung, « Voltage-mode direct-current magnetoelectric sensor based on piezoelectricï magnetostrictive heterostructure », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 17, p. 17A748, mai 2015.

[18] S. Roundy, P. K. Wright, et K. S. Pister, « Micro-electrostatic vibration-to-electricity converters », in *ASME 2002 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2002, p. 487ï 496.

[19] C. Sun, J. Shi, D. J. Bayerl, et X. Wang, « PVDF microbelts for harvesting energy from respiration », *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 11, p. 4508, 2011.

[20] D. Chen, T. Sharma, et J. X. J. Zhang, « Mesoporous surface control of PVDF thin films for enhanced piezoelectric energy generation », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 216, p. 196‑201, sept. 2014.

[21] G. Suchaneck *et al.*, « Deposition of PZT thin film onto copper-coated polymer films by mean of pulsed-DC and RF-reactive sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, p. S241‑S244, juill. 2011.

[22] S. Y. Chung *et al.*, « All-Solution-Processed Flexible Thin Film Piezoelectric Nanogenerator », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 45, p. 6022‑6027, nov. 2012.

[23] J. H. Rho, J. H. Ahn, N.-E. Lee, et J.-H. Ahn, « Mechanically flexible PZT thin films on plastic substrates », in *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*, 2010, p. 246‑247.

[24] Y. H. Do, M. G. Kang, J. S. Kim, C. Y. Kang, et S. J. Yoon, « Fabrication of flexible device based on PAN-PZT thin films by laser lift-off process », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 184, p. 124‑127, sept. 2012.

[25] Y. H. Do, W. S. Jung, M. G. Kang, C. Y. Kang, et S. J. Yoon, « Preparation on transparent flexible piezoelectric energy harvester based on PZT films by laser lift-off process », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 200, p. 51‑55, oct. 2013.

[26] H. Liu, C. J. Tay, C. Quan, T. Kobayashi, et C. Lee, « Piezoelectric MEMS Energy Harvester for Low-Frequency Vibrations With Wideband Operation Range and Steadily Increased Output Power », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 20, n° 5, p. 1131‑1142, oct. 2011.

[27] Y. J. Ko *et al.*, « Flexible Pb(Zr0.52Ti0.48)O3 Films for a Hybrid Piezoelectric-Pyroelectric Nanogenerator under Harsh Environments », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 10, p. 6504‑6511, mars 2016.

[28] Y. Zhou, D. J. Apo, et S. Priya, « Dual-phase self-biased magnetoelectric energy harvester », *Applied Physics Letters*, vol. 103, n° 19, p. 192909, nov. 2013.

[29] Y. Zhou, S. Chul Yang, D. J. Apo, D. Maurya, et S. Priya, « Tunable self-biased magnetoelectric response in homogenous laminates », *Applied Physics Letters*, vol. 101, n° 23, p. 232905, déc. 2012.

[30] K.-I. Park *et al.*, « Highly-Efficient, Flexible Piezoelectric PZT Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates », *Advanced Materials*, vol. 26, nº 16, p. 2514‑2520, avr. 2014.

[31] C. K. Jeong *et al.*, « Flexible highly-effective energy harvester via crystallographic and computational control of nanointerfacial morphotropic piezoelectric thin film », *Nano Research*, vol. 10, nº 2, p. 437‑455, févr. 2017.

[32] G. Lippmann, « Annales de chimie et de physique », in *Annales de chimie et de physique*, vol. 24, Paris: G. Masson, 1881, p. 145‑177.

[33] P. Curie et J. Curie, « Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémièdres à faces inclinées », *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, vol. XCIII, p. 1137, décembre 1881.

[34] M. Cueff, « Micro-actionneurs piézoélectriques », Université de Grenoble, 2011.

[35] « IEEE Standard on Piezoelectricity », *ANSI/IEEE Std 176-1987*, p. 0_1-, 1988.

[36] P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, et T. Maeder, « Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 53, nº 1‑3, p. 398‑404, mai 1996.

[37] « PZT phase diagram.jpg (Image JPEG, 617 × 471 pixels) ». [En ligne]. Disponible sur: http://groups.ist.utl.pt/~rschwarz.daemon/rschwarzgroup_files/Ferroelectrics_files/PZT%20phase%20diagram.jpg. [Consulté le: 04-juill-2017].

[38] D. Pandey, A. K. Singh, et S. Baik, « Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ ceramics », *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 64, nº 1, p. 192‑203, janv. 2008.

[39] « Photolithographie ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap10d.htm. [Consulté le: 17-mars-2015].

[40] « The Sol-Gel Gateway¿Tutorial on wet coating technologies ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm. [Consulté le: 17-mars-2015].

[41] L. N. Chapin et S. A. Myers, « Microstructure Characterization of Ferroelectric Thin Films used in Non-Volatile Memories - Optical and Scanning Electron Microscopy », in *Symposium Yï Ferroelectric Thin Films I*, 1990, vol. 200.

[42] A. Iembo *et al.*, « Preparation of Pb(Ti,Zr)O3/RuO2 multilayers in situ by pulsed laser ablation deposition », *Integrated Ferroelectrics*, vol. 18, nº 1‑4, p. 397‑404, sept. 1997.

[43] B. A. Tuttle, R. w. Schwartz, D. h. Doughty, J. a. Voigt, et A. h. Carim, « Characterization of Chemically Prepared PZT Thin Films », in *Symposium Y ï Ferroelectric Thin Films I*, 1990, vol. 200.

[44] J. H. Yi, R. Seveno, et H. W. Gundel, « Sol-gel derived PZT/RuO2 multilayer films on stainless steel substrates », *Integrated Ferroelectrics*, vol. 23, nº 1‑4, p. 199‑214, juillet 1999.

[45] J.-H. Joo, D.-S. Kill, et S.-K. Joo, « Effect of Pb Content on the Transformation of Sputtered PbxZr0.4Ti0.6O3 Thin Film », in *Symposium E ï Crystallization and Related Phenomena in Amorphous Materialsð Ceramics, Metals, Polymers, and Semiconductors*, 1993, vol. 321.

[46] K. G. Brooks, I. M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, et N. Setter, « Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates », *Journal of Materials Research*, vol. 9, nº 10, p. 2540ï 2553, 1994.

[47] O. Babushkin, T. Lindbäck, K. Brooks, et N. Setter, « PZT phase formation monitored by high-temperature X-ray diffractometry », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, nº 6, p. 813‑818, 1997.

[48] G. W. Scherer, « Aging and drying of gels », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, nº 1ï 3, p. 77‑92, mars 1988.

[49] J. F. Scott, L. D. McMillan, et C. A. Araujo, « Switching kinetics of lead zirconate titanate sub-micron thin-film memories », *Ferroelectrics*, vol. 93, nº 1, p. 31‑36, mai 1989.

[50] « Principe du MEB et de la microanalyse par EDS (cours dôAndré Perrin de lôUniversité de Rennes 1) ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html. [Consulté le: 17-mars-2015].

[51] « AFM-IR », *Wikipedia*. 19-mai-2017.

[52] A. Hammiche, L. Bozec, H. M. Pollock, M. German, et M. Reading, « Progress in near-field photothermal infra-red microspectroscopy », *Journal of Microscopy*, vol. 213, nº 2, p. 129‑134, févr. 2004.

[53] « DoITPoMS - TLP Library Ferroelectric Materials - Measurement of polarisation ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/measuring_pol.php. [Consulté le: 17-mars-2015].

[54] F. Xu, F. Chu, et S. Trolier-McKinstry, « Longitudinal piezoelectric coefficient measurement for bulk ceramics and thin films using pneumatic pressure rig », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, nº 1, p. 588, 1999.

[55] N. Ledermann *et al.*, « {1 0 0}-Textured, piezoelectric Pb(Zrx, Ti1ī x)O3 thin films for MEMS: integration, deposition and properties », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 105, nº 2, p. 162‑170, juill. 2003.

[56] A. L. Kholkin, C. Wütchrich, D. V. Taylor, et N. Setter, « Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films », *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, nº 5, p. 1935, 1996.

[57] H. Jacobsen, K. Prume, B. Wagner, K. Ortner, et T. Jung, « High-rate sputtering of thick PZT thin films for MEMS », *J Electroceram*, vol. 25, nº 2‑4, p. 198‑202, juin 2010.

[58] I. Kanno, H. Kotera, et K. Wasa, « Measurement of transverse piezoelectric properties of PZT thin films », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 107, nº 1, p. 68‑74, oct. 2003.

[59] K. Sivanandan, A. T. Achuthan, V. Kumar, et I. Kanno, « Fabrication and transverse piezoelectric characteristics of PZT thick-film actuators on alumina substrates », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 148, nº 1, p. 134‑137, nov. 2008.

[60] C. H. Nguyen et S. J. Pietrzko, « Piezoelectricï mechanicalï acoustic couplings from a PZT-actuated vibrating beam and its sound radiation », *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 18, nº 4, p. 929‑945, juill. 2004.

[61] F. K. Kneubühl, *Oscillations and waves*. Berlin; New York: Springer, 1997.

[62] J. G. Smits et W.-S. Choi, « The constituent equations of piezoelectric heterogeneous bimorphs », *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 38, n° 3, p. 256ï 270, 1991.

[63] J. G. E. Gardeniers, A. G. B. J. Verholen, N. R. Tas, et M. C. Elwenspoek, « Direct measurement of piezoelectric properties of Sol-Gel PZT films », *Journal of the Korean Physical Society*, n° 32, p. S1573‑S1577, 1998.

[64] E. Boucher, B. Guiffard, L. Lebrun, et D. Guyomar, « Effects of Zr/Ti ratio on structural, dielectric and piezoelectric properties of Mn- and (Mn, F)-doped lead zirconate titanate ceramics », *Ceramics International*, vol. 32, n° 5, p. 479‑485, janv. 2006.

[65] O. Auciello, K. D. Gifford, et A. I. Kingon, « Control of structure and electrical properties of lead-zirconium-titanate-based ferroelectric capacitors produced using a layer-by-layer ion beam sputter-deposition technique », *Applied Physics Letters*, vol. 64, n° 21, p. 2873‑2875, mai 1994.

[66] D. P. Vijay, C. K. Kwok, W. Pan, I. K. Yoo, et S. B. Desu, « Electrode effects on electrical properties of ferroelectric thin films », in , *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1992. ISAF ’92*, 1992, p. 408‑411.

[67] G. Yi et M. Sayer, « Sol-gel processing of complex oxide films », *American Ceramic Society bulletin*, vol. 70, n° 7, p. 1173‑1179, 1991.

[68] R. Seveno, P. Limousin, D. Averty, J.-L. Chartier, R. Le Bihan, et H. W. Gundel, « Preparation of multi-coating PZT thick films by solï gel method onto stainless steel substrates », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n° 12, p. 2025‑2028, nov. 2000.

[69] C. K. Kwok et S. B. Desu, « Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 60, n° 12, p. 1430‑1432, mars 1992.

[70] K. R. Udayakumar, P. J. Schuele, J. Chen, S. B. Krupanidhi, et L. E. Cross, « Thickness-dependent electrical characteristics of lead zirconate titanate thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 77, n° 8, p. 3981‑3986, avr. 1995.

[71] L. Lian et N. R. Sottos, « Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, n° 8, p. 3941‑3949, avr. 2000.

[72] K. R. Bellur, H. N. Al-Shareef, S. H. Rou, K. D. Gifford, O. Auciello, et A. I. Kingon, « Electrical characterization of sol-gel derived PZT thin films », in , *Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1992. ISAF ’92*, 1992, p. 448‑451.

[73] M. Sitti, « PZT actuated four-bar mechanism with two flexible links for micromechanical flying insect thorax », in *Robotics and Automation, 2001. Proceedings 2001 ICRA. IEEE International Conference on*, 2001, vol. 4, p. 3893ï 3900.

[74] T. Harigai, H. Adachi, et E. Fujii, « Vibration energy harvesting using highly (001)-oriented Pb(Zr,Ti)O[sub 3] thin film », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 9, p. 096101, 2010.

[75] K. Morimoto, I. Kanno, K. Wasa, et H. Kotera, « High-efficiency piezoelectric energy harvesters of c-axis-oriented epitaxial PZT films transferred onto stainless steel cantilevers », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 163, nº 1, p. 428‑432, sept. 2010.

[76] D.-M. Chun, M. Sato, et I. Kanno, « Precise measurement of the transverse piezoelectric coefficient for thin films on anisotropic substrate », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, nº 4, p. 044111, 2013.

[77] I. Kanno *et al.*, « High efficiency energy harvester of transferred epitaxial PZT films on stainless steel sheets », in *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2010 IEEE 23rd International Conference on*, 2010, p. 152ï 155.

[78] Y.-G. Li, J. Sun, C.-S. Yang, J.-Q. Liu, S. Sugiyama, et K. Tanaka, « Fabrication and Characterization of a Lead Zirconate Titanate Micro Energy Harvester Based on Eutectic Bonding », *Chinese Physics Letters*, vol. 28, nº 6, p. 068103, juin 2011.

[79] A. J. Dick, « Characterizing Effective d31 Values for PZT from the Nonlinear Oscillations of Clamped-Clamped Micro- Resonators », *Strojniški vestnik ï Journal of Mechanical Engineering*, vol. 59, nº 01, p. 50‑55, janv. 2013.

[80] M. Dekkers *et al.*, « The significance of the piezoelectric coefficient $d_{31,\mathrm{eff}}$ determined from cantilever structures », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, nº 2, p. 025008, févr. 2013.

[81] T. Kobayashi, Y. Suzuki, N. Makimoto, H. Funakubo, et R. Maeda, « Activation of piezoelectric property of PZT thin films by pulse poling », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 557, p. 012130, nov. 2014.

[82] H. Liu, S. Zhang, T. Kobayashi, T. Chen, et C. Lee, « Flow sensing and energy harvesting characteristics of a wind-driven piezoelectric Pb (Zr0. 52, Ti0. 48) O 3 microcantilever », *Micro & Nano Letters, IET*, vol. 9, nº 4, p. 286ï 289, 2014.

[83] C. K. Jeong *et al.*, « Self-powered fully-flexible light-emitting system enabled by flexible energy harvester », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, nº 12, p. 4035‑4043, août 2014.

[84] N. Chidambaram, A. Mazzalai, et P. Muralt, « Measurement of effective piezoelectric coefficients of PZT thin films for energy harvesting application with interdigitated electrodes », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 59, nº 8, p. 1624‑1631, août 2012.

[85] J. P. Mercier, G. Zambelli, et W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1999.

[86] S. Baron, « Polymère souple pour antenne patch électriquement accordable en bande X¡ conception et caractérisations », Theses, Université de Nantes, 2015.

[87] M. Roussel *et al.*, « Electromechanical study of polyurethane films with carbon black nanoparticles for MEMS actuators », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 24, nº 5, p. 055011, 2014.

[88] « Polyéthylène téréphthalate - catalogue en-ligne - fournisseur de materiaux en petites quantites pour la recherche - Goodfellow ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.goodfellow.com/F/Polyethylene-terephthalate.html. [Consulté le: 12-juill-2017].

[89] S.-B. Kim, H. Park, S.-H. Kim, H. C. Wikle, J.-H. Park, et D.-J. Kim, « Comparison of MEMS PZT Cantilevers Based on d_{31} and d_{33} Modes for Vibration Energy

Harvesting », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 22, nº 1, p. 26‑33, févr. 2013.

[90] C. Blanchard, « Comportement dûun récupérateur dûénergie constitué dûune lame piézoélectrique souple– approche analytique, numérique et expérimentale », Stage M2, 2016.

[91] E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituees et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », Villeurbanne, INSA, 2002.

[92] M. Budinger, « Contribution à la conception et à la modélisation dûactionneurs piézoélectriques cylindriques à deux degrés de liberté de type rotation et translation », Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2003.

[93] E. M. Bourim, « Contribution à lûétude par spectrométrie mécanique du comportement anélastique de céramiques piézoélectriques de type Pb (Zr 1-x Ti x) O3 », 1998.

[94] G. SEBALD, « Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique: croissance, modélisation et caractérisation », *Institut national des sciences appliquées de Lyon, Lyon*, 2004.

[95] A. Albareda, P. Gonnard, V. Perrin, R. Briot, et D. Guyomar, « Characterization of the mechanical nonlinear behavior of piezoelectric ceramics », *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 47, nº 4, p. 844‑853, 2000.

[96] J. F. Shepard Jr., P. J. Moses, et S. Trolier-McKinstry, « The wafer flexure technique for the determination of the transverse piezoelectric coefficient (d31) of PZT thin films », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 71, nº 1‑2, p. 133‑138, nov. 1998.

[97] P. Luginbuhl *et al.*, « Piezoelectric cantilever beams actuated by PZT sol-gel thin film », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 54, nº 1‑3, p. 530‑535, juin 1996.

[98] Y. B. Jeon, R. Sood, J. -h. Jeong, et S.-G. Kim, « MEMS power generator with transverse mode thin film PZT », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 122, nº 1, p. 16‑22, juill. 2005.

[99] F. Casset *et al.*, « Young modulus and Poisson ratio of PZT thin film by Picosecond Ultrasonics », in *Ultrasonics Symposium (IUS), 2012 IEEE International*, 2012, p. 2180‑2183.

[100] J. Ducarne, « Modélisation et optimisation de dispositifs non-linéaires dûamortissement de structures par systèmes piézoélectriques commutés », Paris, CNAM, 2009.

[101] M. Defosseux, « Conception et caractérisation de microgénérateurs piézoélectriques pour microsystèmes autonomes », Université Grenoble Alpes, 2011.

[102] P. Bechterew, « Analytical study of the generalized Hookeûs law. Application of the method of coordinate transformation », *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obshch. Leningrad. Univ., Fizika*, vol. 58, nº 3, p. 415‑416, 1926.

[103] L. Gornet, « Généralités sur les matériaux composites », 2008.

[104] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*. PPUR presses polytechniques, 2007.

[105] P. Pichon et F. Chemin, « Étude dûune lame piézoélectrique soumise à un écoulement de fluide », Projet numérique M1, 2017.

[106] I. Aydin, « Comportement dûun brin piézoélectrique dans un milieu appauvri en air », Stage M1, 2017.

[107] Q.-M. Wang, Q. Zhang, B. Xu, R. Liu, et L. E. Cross, « Nonlinear piezoelectric behavior of ceramic bending mode actuators under strong electric fields », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, nº 6, p. 3352, 1999.

[108] D. Jun Li *et al.*, « Polymer piezoelectric energy harvesters for low wind speed », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, nº 1, p. 012902, janv. 2014.

[109] A. Badel, « Récupération dôénergie et contrôle vibratoire par éléments piézoélectriques suivant une approche non linéaire », phdthesis, Université de Savoie, 2005.

[110] P.-O. Jeau, « Production dôénergie renouvelable à partir de couches minces piézoélectriques », Stage M1, 2015.

[111] G. Han *et al.*, « Stress-controlled Pb(Zr $_{0.52}$ Ti $_{0.48}$)O $_3$ thick films by thermal expansion mismatch between substrate and Pb(Zr $_{0.52}$ Ti $_{0.48}$)O $_3$ film », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, nº 12, p. 124101, déc. 2011.

[112] D. Guyomar, A. Badel, E. Lefeuvre, et C. Richard, « Toward energy harvesting using active materials and conversion improvement by nonlinear processing », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 52, nº 4, p. 584‑595, avr. 2005.

Publications et communications

Articles dans revues internationales à comité de lecture

Thibault Dufay, Benoit Guiffard, Jean-Christophe Thomas et Raynald Seveno, « Transverse piezoelectric coefficient measurement of flexible lead zirconate titanate thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 20, p. 204101, 2015.

Raynald Seveno, Juan Carbajo, **Thibault Dufay**, Benoit Guiffard et Jean-Christophe Thomas, « Flexible PET/Al/PZT/Al/PET multi-layered composite for low frequency energy harvesting », *Journal of Physic D: Applied Physics*, vol. 50, no. 16, p. 165502, 2017.

Brevets

Raynald Seveno, Benoit Guiffard, et **Thibault Dufay**, « Method for Producing a Flexible Mechanoelectrical Microgenerator and Corresponding Microgenerator » WO2016142542 (A1), publié le 15 Septembre 2016

Thibault Dufay, Raynald Seveno, Stéphane Ginestar et Benoit Guiffard, « Method for chemically obtaining a flexible piezoelectric structure », déposé auprès de l'Office Européen des Brevets, 2016.

Congrès internationaux avec actes

Raynald Seveno, Benoit Guiffard, **Thibault Dufay** et Jean-Christophe Thomas, « Flexible PZT/aluminium thin films characterizations for energy harvesting at very low frequencies (~ 1 Hz) », *2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ISIF/PFM)*, Singapour, 2015, pp. 94ï 97, Présentation orale, *Proceeding* sur IEEE Xplore.

Thibault Dufay, Raynald Seveno, Benoit Guiffard et Jean-Christophe Thomas, « New process for transferring PZT thin film onto polymer substrate », *2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ECAPD/PFM)*, Darmstadt, Allemagne, 2016, pp. 1ï 4, Présentation orale, *Proceeding* sur IEEE Xplore.

Raynald Seveno, **Thibault Dufay** et Benoit Guiffard, « Comparison between flexible PZT and BTO piezoelectric films for mechanical energy harvesting », *Smart Materials and Surfaces (SMS Europe)*, Paris, France, 2017, Présentation orale.

Thibault Dufay, Raynald Seveno, Jean-Christophe Thomas et Benoit Guiffard « Realization of flexible piezoelectric thin film on polymer substrate », *European Materials*

Research Society (EMRS) spring Meeting, Strasbourg, France, 2017, Présentation orale, *Proceeding* à paraitre.

Congrès internationaux sans actes

Benoit Guiffard, Raynald Seveno, **Thibault Dufay** et Samuel Baron, « Magnetic field sensing using flexible diaphragm structures based on PZT thin films / polyurethane films », *2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ISIF/PFM)*, Singapour, 2015, Présentation poster.

Congrès nationaux sans actes

Thibault Dufay, Raynald Séveno, Benoit Guiffard, et Jean-Christophe Thomas, « Étude de couches minces piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie vibratoire », *Journées EEA Électroniques*, Lille, 2014, Présentation poster.

Raynald Séveno, **Thibault Dufay**, Benoit Guiffard, et Jean-Christophe Thomas, « Algue synthétique basée sur des films piézoélectriques », *Journée récupération de l'énergie des vagues*, Nantes, 2016, Présentation orale.

Thibault Dufay, Raynald Séveno, Jean-Christophe Thomas et Benoit Guiffard, « Procédé de fabrication et caractérisations d'une couche mince piézoélectrique sur substrat plastique », *Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique (JA GFC)*, Rennes, 2017, Présentation orale.

Raynald Séveno, **Thibault Dufay** et Benoit Guiffard, « Élaboration et caractérisations de films flexibles de BTO », *Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique (JA GFC)*, Rennes, 2017, Présentation poster.

Raynald Séveno, **Thibault Dufay** et Benoit Guiffard, « Capteurs piézoélectriques sur matériaux flexibles », *Journée les rendez-vous du capteur*, Angers, 2017, Présentation orale.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Thibault DUFAY

Étude de couches minces piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie vibratoire

Study of flexible piezoelectric thin films for vibration energy harvesting

Résumé

Le développement des capteurs autonomes et leurs applications dans les « smart-cities », nécessitent de nouvelles méthodes de production d'énergie, basées sur la récupération de l'énergie ambiante. Dans ce contexte, le projet N-air-J a pour objectif de réaliser des micro-générateurs, basés sur des films piézoélectriques flexibles, capables de récupérer l'énergie des courants d'airs. Les travaux réalisés dans cette thèse concernent la réalisation des couches minces piézoélectriques de zircono-titanate de plomb (PZT) déposées sur une feuille d'aluminium, ainsi que les caractérisations structurales, diélectriques, ferroélectriques, et piézoélectriques associées. L'optimisation du générateur est basée sur un procédé de transfert original du PZT depuis l'aluminium vers un substrat polymère. L'intérêt du transfert vers un substrat souple et isolant est de pouvoir réaliser une configuration d'électrodes interdigitées (IDE). Les propriétés de récupération d'énergie des deux configurations PZT/Al et PZT/polymère ont été testées, et la densité d'énergie produite est similaire à l'état de l'art pour des structures plus rigides. L'utilisation d'électrodes IDE a prouvé son intérêt par la génération d'une tension de sortie de plusieurs dizaines de volt.
Un modèle analytique a été développé afin d'étudier le comportement de la poutre piézoélectrique utilisée dans ces travaux. Les études expérimentales ont permis de quantifier l'influence des frottements de l'air sur le comportement vibratoire de la poutre. La simulation de l'interaction fluide structure a montré la possibilité d'augmenter les déformations de plusieurs brins au sein d'un réseau de générateurs.

Mots clés
Couches minces piézoélectriques, PZT, générateurs flexibles, procédé de transfert, caractérisations piézoélectriques, récupération d'énergie.

Abstract

New methods for energy generation based on the ambient energy harvesting are required for autonomous sensors development and their applications in the "smart-cities". In this context, N-air-J project aims to realize micro-generators based on flexible piezoelectric films, able to harvest energy from the breeze. The work presented in this thesis is about the deposition of lead zirconate titanate (PZT) thin layer on aluminium thin foil. Structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric characterizations were realized. The generator optimization is focused on the PZT transfer from aluminium to polymer substrate. The technological process has been developed for the transfer. The use of an insulating and elastic substrate is very interesting for the realization of an interdigitated (IDE) electrode configuration. Energy harvesting properties of the two configurations, PZT/Al and PZT/polymer, were tested. Energy densities were found similar to those of more rigid structures presented in the literature. The use of the IDE confirms its great interest by delivering a voltage of several tens of volts.
An analytical model was developed to study the behaviour of the piezoelectric beam used in this work. Experimental studies quantify the influence of air friction on the beam vibratory behaviour. Fluid-structure interaction simulation has demonstrated the possibility for improving the deformations of several beams in a generators network.

Key Words
Piezoelectric thin films, PZT, flexible generators, transfer process, piezoelectric characterizations, energy harvesting.

L'Université Bretagne Loire