

Etude numérique des PENGs à base de NFs de ZnO

La modélisation des NFs de ZnO en vue de l'application capteur ou récupérateur d'énergie mécanique, peut être abordée à deux échelles : à l'échelle du NF, pour une compréhension de la conversion électromécanique, ou à l'échelle du dispositif complet (nanogénérateur appelé PENG). Dans ce manuscrit, les simulations sont réalisées par la méthode des éléments finis (FEM) à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Dans un premier temps, j'ai étudié l'effet de différents paramètres des NFs tels que leur forme ou l'effet de la nano-structuration, en considérant les NFs purement piézoélectriques. Cependant, les NFs de ZnO présentent un comportement semiconducteur de type n , dû à un fort taux de dopage intrinsèque, comme cela a été montré dans les précédents chapitres. J'ai donc étudié, dans un second temps, les NFs en les considérant également comme semiconducteurs. Pour cela, j'ai développé un modèle spécifique afin de pouvoir ensuite étudier l'effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique généré par le NF. L'effet de différents paramètres tels que les dimensions géométriques et la force appliquée sur le NF sur le potentiel piézoélectrique est étudié par la suite.

4.1 Les matériaux piézoélectriques pour la récupération d'énergie

Comme cela a été vu dans le troisième chapitre, différents matériaux piézoélectriques ont été examinés pour être utilisés en tant que récupérateurs d'énergie mécanique. Ces matériaux piézoélectriques peuvent être sous forme de monocristaux, céramiques massives ou sous forme de couches minces, polymères, ou nanostructures cristallines. Dans les matériaux monocristallins, la piézoélectricité est liée à la structure cristalline du matériau, où une absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire est nécessaire à l'apparition du phénomène. C'est le cas du quartz, qui est le matériau piézoélectrique le plus connu. Cependant, le couplage électromécanique dans ce matériau est faible et le rend inintéressant pour la récupération d'énergie. Parmi les céramiques, celles à base de titano-zirconate de plomb (PZT) sont les plus couramment utilisées en récupération d'énergie [1,2]. Cela est dû à leurs excellentes propriétés piézoélectriques. Cependant, la synthèse du PZT nécessite des hautes températures, puisque leur frittage est généralement effectué à plus de 1000°C [3]. Certains polymères peuvent également être piézoélectriques, en appliquant un champ électrique intense afin d'aligner les chaînes de molécules, tels que le PVDF. L'avantage de ces derniers est leur flexibilité ainsi que leur biocompatibilité, mais aussi le fait qu'ils peuvent être synthétisés sous différentes formes

[4]. Cependant, ces matériaux possèdent un coefficient de couplage faible comparé aux céramiques. Certains semi-conducteurs sont piézoélectriques. Ils appartiennent au groupe II-VI, tels que l'oxyde de zinc (ZnO), ou au groupe III-V, tels que le nitrure de gallium (GaN) et le nitrure d'aluminium (AlN). Ces matériaux cristallisent sous différentes formes, mais seule la phase wurtzite est piézoélectrique. Contrairement aux céramiques, ces matériaux n'ont pas besoin d'être polarisés avant utilisation. Parmi ces semi-conducteurs piézoélectriques, les recherches sont nombreuses sur les NFs de ZnO comme candidat pour la récupération piézoélectrique. Les NFs de ZnO peuvent être synthétisés à basses températures, ce qui permet leur utilisation sur différents types de substrats. Enfin, les propriétés piézoélectriques de ces NFs sont plus élevées que pour le ZnO massif [5–9].

Figure de mérite (FOM) des récupérateurs d'énergie mécanique :

Afin d'obtenir des récupérateurs performants, la sélection des matériaux est un critère important. Des figures de mérite (Figure of Merit en anglais, ou FOM) sont définies dans la littérature pour réaliser une comparaison entre les matériaux piézoélectriques dans l'idée de les intégrer dans des dispositifs de récupération d'énergie. Ces FOM sont exprimées en fonction des propriétés mécaniques, diélectriques et piézoélectriques du matériau. Plus précisément, il s'agit des coefficients figurant dans les équations statiques de la piézoélectricité (Tableau 4-19). Les notations sont rassemblées dans le Tableau 4-20. Dans les équations de la piézoélectricité, les exposants E, T, D, S appliqués aux coefficients électromécaniques (Tableau 4-19) indiquent que la grandeur considérée est constante. Par exemple c^E est le coefficient de rigidité à champ électrique constant ou nul. En outre, l'exposant t indique la transposition de la matrice considérée.

Tableau 4-19: Equations statiques de la piézoélectricité.

	Grandeurs mécaniques	Grandeurs électriques
(S, D) en fonction de (E, T)	$S = s^E T + d^t E$	$D = \varepsilon^T E + d T$
(T, D) en fonction de (E, S)	$T = c^E S - e^t E$	$D = \varepsilon^S E + e S$
(S, E) en fonction de (D, T)	$S = s^D T + g^t D$	$E = \beta^T D - g T$
(T, E) en fonction de (D, S)	$T = c^D S - h^t D$	$E = \beta^S D - h S$

Tableau 4-20: Grandeurs et coefficients mis en jeu dans les équations piézoélectriques.

Type	Nom	Signification	Unité
Electrique	D	Déplacement électrique	C / m ²
	E	Champs électrique	V / m
	ε	Permittivité électrique	F / m
	β	Inverse de la permittivité électrique	m / F
Mécanique	S	Déformation relative	N / m ²
	T	Contrainte	N / m ²
	c	Rigidité	m ² / N
	s	Souplesse	
Piézoélectrique	h	Coefficient reliant S et E à D constant	N / C ou V / m
	e	Coefficient reliant S et D à E constant	N / Vm ou C / m ²
	g	Coefficient reliant T et E à D constant	m ² / C ou Vm / N
	d	Coefficient reliant T et D à E constant	m / V ou C / N

Priya et al. [10] ont défini une FOM (Équation 4-10), dans le cas d'un barreau long (pour se placer dans le cas du mode 33) soumis à une contrainte mécanique statique. Cette FOM est directement le produit des coefficients piézoélectriques g_{33} et d_{33} :

$$FOM = g_{33} \times d_{33} \quad \text{Équation 4-10}$$

En effet, en utilisant les équations piézoélectriques (Tableau 4-19) simplifiées au seul mode 33, la tension en circuit ouvert d'un barreau piézoélectrique, soumis à une force F statique, est définie par l'Équation 4-11, avec t , l'épaisseur du matériau piézoélectrique, et A sa surface. La densité volumique d'énergie électrique u_e est quant à elle définie par l'Équation 4-12:

$$V = \frac{g_{33} \times F \times t}{A} \quad \text{Équation 4-11}$$

$$u_e = \frac{1}{2} (g_{33} \times d_{33}) \left(\frac{F}{A}\right)^2 \quad \text{Équation 4-12}$$

Priya et al. [10] montrent ainsi que l'efficacité de la conversion électromécanique par les matériaux piézoélectriques est liée non seulement au coefficient piézoélectrique g_{33} , mais aussi au produit des deux coefficients piézoélectriques $g_{33} \times d_{33}$. Cette FOM théorique permet de comparer différents matériaux sans réaliser de prototypes, mais elle ne prend pas en compte les pertes. C'est donc une FOM « a priori ».

Afin de comparer entre eux différents dispositifs de récupération d'énergie, nous pouvons également comparer la puissance générée par chaque générateur. Le but est alors de s'appuyer sur une FOM expérimentale, « a posteriori », c'est-à-dire calculée après réalisation et caractérisation de prototypes. Cependant, dans ce cas, le volume du dispositif et la sollicitation mécanique doivent être pris en compte. La FOM est alors exprimée en fonction des grandeurs de sortie normalisées, comme la densité surfacique ou volumique de puissance [11], la densité de puissance normalisée par l'amplitude au carré de l'accélération des vibrations incidentes [12] et l'efficacité [13]. La densité volumique de puissance tient compte du volume du dispositif mais ne permet la comparaison entre les récupérateurs d'énergie qu'à la condition qu'ils soient soumis à la même sollicitation appliquée. Une autre figure de mérite, tenant compte de la sollicitation appliquée, est proposée par *S.P. Beeby et al.* [12]. Cette FOM correspond à la densité de puissance normalisée par l'amplitude au carré de l'accélération des vibrations appliquées. Une autre figure de mérite, proposé par *Mitcheson et al.* [13], définit l'efficacité du récupérateur comme l'énergie récupérée sur l'énergie maximale (Équation 4-13). Cette définition permet de mesurer à quel point un dispositif s'approche de l'optimum. *Mitcheson et al.* [14] ont par la suite développé une autre figure de mérite suggérant la comparaison du récupérateur d'énergie à un dispositif de référence. Ce dispositif de référence a le même volume que le récupérateur considéré et possède une masse inertielle en or (de densité ρ_{Au}). En remplaçant la puissance maximale de l'Équation 4-13 par la puissance du dispositif de référence, on obtient la figure de mérite selon Équation 4-14.

$$e = \frac{\textit{Puissance récupérée}}{\textit{Puissance maximale récupérable}} \quad \text{Équation 4-13}$$

$$\text{FOM}_V = \frac{\textit{Puissance récupérée}}{\frac{1}{16} Y_0 \rho_{Au} V^{\frac{4}{3}} \omega^2} \quad \text{Équation 4-14}$$

Le Tableau 4-21 illustre les propriétés de quelques matériaux piézoélectriques pouvant être utilisés pour la récupération d'énergie.

Tableau 4-21: Figures de mérite de différents matériaux piézoélectriques.

Matériau	d_{33} (10^{-12}) C / N	g_{33} (10^{-2}) m ² / C	$g_{33} \times d_{33}$ (10^{-12}) m ² / N
AlN	4,9	5.5	0.26
PVDF	-34	49	11
PZT	370	2,5	9,3
ZnO	12	10	1,2

Nous pouvons constater, à partir du Tableau 4-21, que le ZnO ne possède pas les meilleures figures de mérite. Cependant, d'autres critères importants entrent en jeu pour la sélection du matériau piézoélectrique tel que sa biocompatibilité, sa flexibilité mécanique et son procédé de synthèse. Le ZnO possède l'avantage d'être synthétisé à basse température, sous différentes formes indépendamment de la nature du matériau utilisé pour le substrat. De plus, il possède l'avantage d'être compatible avec les normes environnementales, qui sont un des critères importants à prendre en compte dans le choix des matériaux, au moment du durcissement des directives européennes.

4.2 Simulations numériques de NFs purement piézoélectriques:

Dans cette partie, les NFs de ZnO sont considérés comme des NFs purement piézoélectriques, où les propriétés semi-conductrices ne sont pas prises en compte. Par conséquent, la physique utilisée est celle des diélectriques.

4.2.1 Etat de l'art :

Les matériaux piézoélectriques convertissent une énergie mécanique en une énergie électrique lorsque le matériau est soumis à une déformation mécanique. La sollicitation mécanique appliquée peut être une force ou une accélération qui met ainsi le système en vibration. La sollicitation mécanique peut être située dans une bande de fréquence quasi-statique (très faible devant la fréquence de résonance du dispositif) ou dynamique, à la résonance du dispositif piézoélectrique, ou hors résonance. Possédant une fréquence de résonance de l'ordre de la centaine de MHz, les NFs de ZnO fonctionnent donc bien très en dessous de leurs modes de résonance lorsqu'ils sont soumis à des contraintes ou vibrations disponibles dans l'environnement, généralement de quelques Hz à quelques centaines de Hz au maximum [15]. Deux principaux modes de déformations mécaniques des NFs sont reportés dans la littérature : La flexion et la compression des NFs suivant leurs axes principaux (Figure 4-51). Lorsque les NFs sont soumis à une force latérale, un potentiel asymétrique se développe avec des lignes

équipotentiels parallèles à l'axe neutre du NF. Un potentiel positif est généré du côté du NF qui est en extension, et un potentiel négatif du côté du NF en compression.

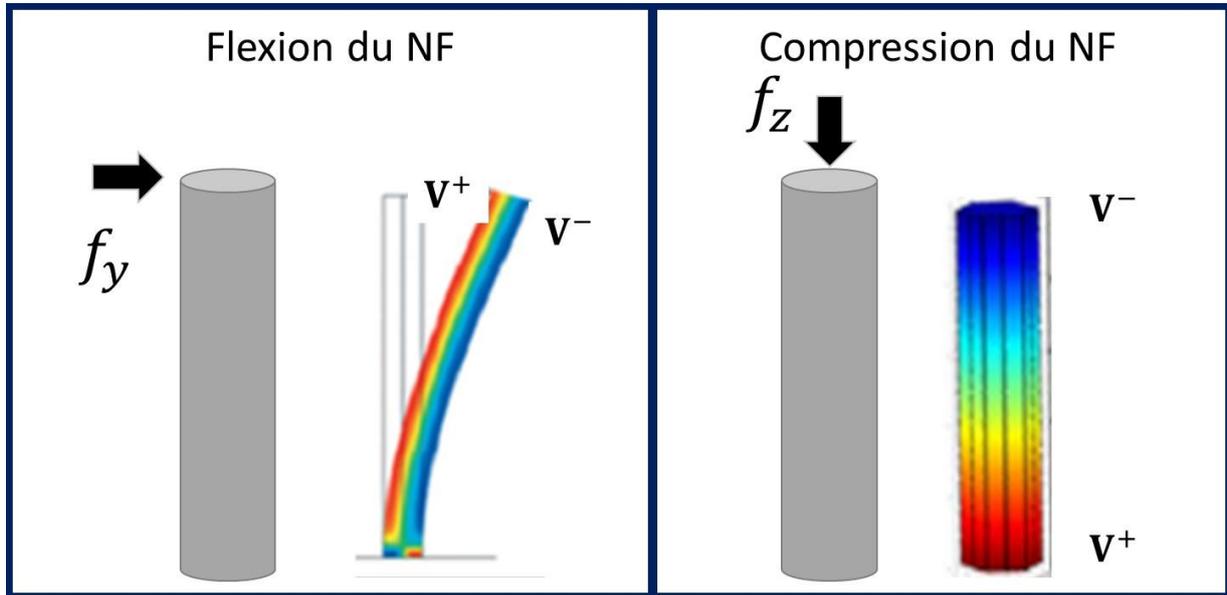


Figure 4-51 : Les différents modes de déformations des NFs.

Dans cette partie, l'état de l'art est focalisé sur la modélisation de la compression des NFs de ZnO (Figure 4-51), étant donné que les caractérisations fonctionnelles effectuées sur les PENGs, dans ce manuscrit, correspondent à une compression axiale.

Bien que les NFs de ZnO soient des semi-conducteurs, plusieurs équipes de recherche ont étudié ces derniers en les considérant purement piézoélectriques, pour une première approche simplifiée. En effet, lorsque les NFs de ZnO sont également considérés comme semi-conducteurs, les équations de couplage entre propriétés piézoélectriques et semi-conductrices deviennent non linéaires. Différents modèles existent, certains étudiant le cas d'un NF seul, d'autres portant sur des NFs encapsulés dans une matrice polymère. Je présente donc un état de l'art en deux parties, l'une sur la modélisation d'un NF seul, l'autre sur la modélisation de NFs entourés de la matrice polymère.

Etat de l'art sur la modélisation d'un NF seul

L'effet des dimensions du NF sur la distribution du potentiel électrique à l'intérieur du NF piézoélectrique est étudié par *Serairi et al.* [16]. Il s'agit d'une simulation FEM réalisée en statique et en circuit ouvert, en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics®. Dans cette étude, les NFs sont considérés cylindriques avec un diamètre uniforme sur toute la longueur. Afin

d'étudier l'effet de la longueur des NFs, le diamètre et la force ont été fixés à 50 nm et 70 nN, respectivement. La longueur des NFs varie, elle, de 600 nm à 1200 nm. Puis, l'effet du diamètre a été étudié en fixant la longueur et la force à 800 nm et 70 nN, respectivement. Le potentiel électrique est la variable de sortie choisie pour évaluer l'efficacité de la conversion piézoélectrique. Les résultats obtenus dans ces études sont représentés sur la Figure 4-52. Le potentiel électrique est proportionnel à la longueur des NFs et inversement proportionnel au diamètre des NFs. En effet, lorsque le diamètre des NFs augmente, la surface des NFs augmente et donc la pression exercée sur le NF diminue, ce qui conduit à un potentiel qui diminue. Pour maximiser le potentiel électrique des NFs, il faut donc privilégier des NFs fins et longs pour favoriser la récupération d'énergie.

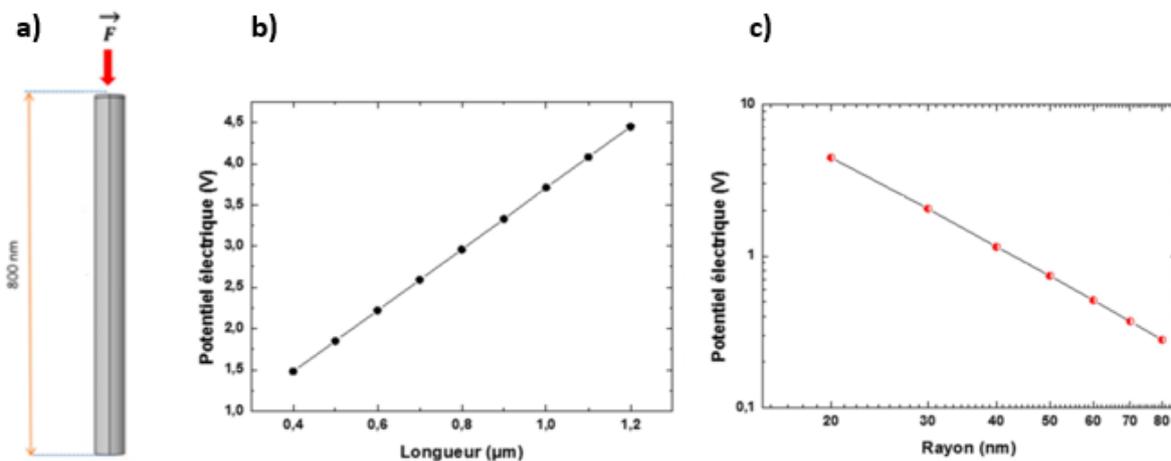


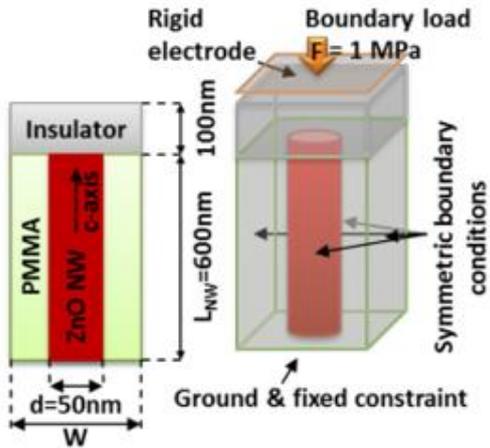
Figure 4-52: Étude réalisée par Serairi et al. [16]. a) le NF modélisé, b) le potentiel électrique obtenu en fonction de la variation de la longueur du NF, c) le potentiel électrique obtenu en fonction du diamètre du NF.

Etat de l'art sur la modélisation d'un NF seul entouré de polymère

La structure des PENGs prototypes présentés dans ce manuscrit est constituée d'un réseau de NFs piézoélectriques encapsulés dans une matrice de polymère. Des modèles numériques ont été développés dans la littérature afin d'étudier le fonctionnement de ces PENGs et de voir l'effet des paramètres influençant les performances de ces structures. *Hinchet et al.* [17] ont mené des simulations numériques par méthode FEM en utilisant COMSOL. La cellule élémentaire de référence du PENG est composée d'un NF de ZnO encapsulé par une matrice de polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont les faces inférieure et supérieure du composite sont munies d'une électrode métallique (Tableau 4-22). Les propriétés

piézoélectriques et mécaniques des NFs correspondent dans ce cas à celle du ZnO massif. Les conditions de simulation sont présentées dans le Tableau 4-22.

Tableau 4-22: Conditions de simulation dans l'étude de Hinchet et al. [17]

	Conditions de simulation
	<p><u>Conditions aux limites :</u></p> <p>Face supérieure polymère : Application d'une pression de 1 MPa Potentiel flottant</p> <p>Face inférieure : Condition d'encastrement Masse électrique</p> <p><u>Dimension géométrique :</u></p> <p>Longueur NF : 600 nm Diamètre NF : 50 nm PMMA : 700 nm avec 100 nm au-dessus du NFs</p> <p><u>Propriétés :</u></p> <p>Module de Young NF : 111 GPa Permittivité relative NF : 8,9 Module de Young PMMA : 3 GPa Permittivité relative PMMA : 3</p>

Cette étude a mis en évidence que l'énergie mécanique n'est pas transférée complètement entre la face supérieure du polymère et le haut du NF, car le champ de contraintes est dévié autour du NF. De même, l'énergie électrique n'est pas transmise parfaitement entre le haut du NF et l'électrode supérieure, une partie de cette énergie étant stockée ou dissipée dans la couche de polymère. Afin de limiter ces problèmes, *Hinchet et al.* ont réalisé des simulations pour différents matériaux diélectriques : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le nitrure de silicium (Si_3N_4) et l'alumine (Al_2O_3). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 4-53. La déviation du champ de contraintes autour du NF peut être limitée en utilisant un matériau de module d'Young élevé comme l' Al_2O_3 . En outre, un isolant avec une permittivité élevée, comme le Si_3N_4 , permet d'améliorer le transfert d'énergie électrique vers l'électrode, en

diminuant les pertes diélectriques. Dans cette étude, le choix du Si_3N_4 s'est révélé être un bon compromis car il possède à la fois un module d'Young et une permittivité assez élevés.

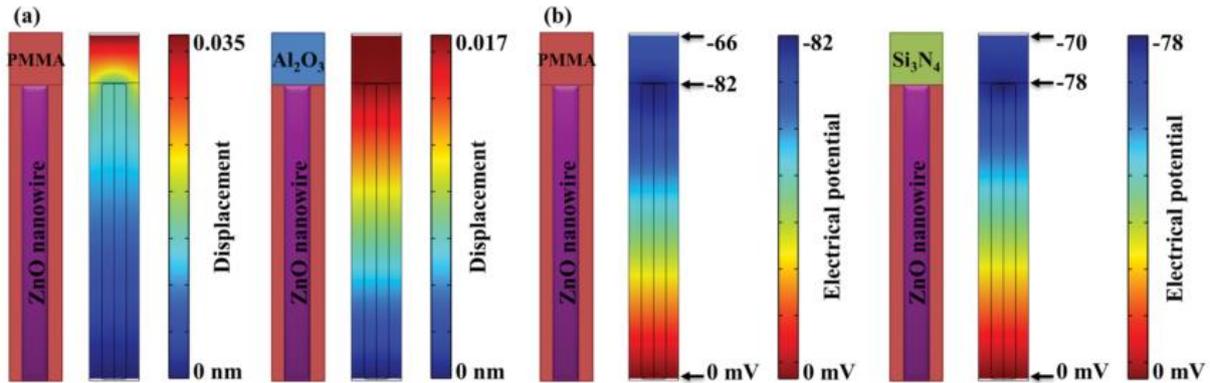


Figure 4-53: Etude de différents matériaux isolants pour la couche supérieure de polymère selon Hinchet et al. [17]

L'effet de la densité surfacique des NFs est ensuite étudié dans le même article [17]. Pour faire cela, ils ont introduit un paramètre défini comme le ratio du diamètre (D) du NF sur la largeur de la cellule élémentaire (W) (Figure 4-54). Dans cette étude, un ratio de 1 correspond à une forte densité surfacique de NFs, équivalente à $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, et un ratio de 0,1 à une densité de $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Les résultats de simulation, présentés sur la Figure 4-54, montrent qu'un optimum de potentiel électrique est obtenu pour un ratio de 0,5. Cette étude a été menée pour différents matériaux diélectriques. Le ratio optimal (maximisant l'énergie électrique) varie quant à lui toujours de 0,45 à 0,5, selon le module d'Young et la permittivité du matériau diélectrique. Ces simulations ont été comparées dans le cas d'un PENG constitué d'une couche mince de ZnO ayant la même épaisseur et les mêmes propriétés que les NFs de ZnO (Figure 4-54). Ainsi, les NGs intégrant des NFs de ZnO peuvent générer un potentiel électrique 3.3 fois supérieur et ont une capacité 2 fois inférieure à celle du dispositif à couche mince de ZnO. De plus, en utilisant une densité moyenne de NFs (ratio =0,5), il est possible de générer jusqu'à 5,6 fois plus d'énergie qu'une couche mince, tout en gardant la même efficacité.

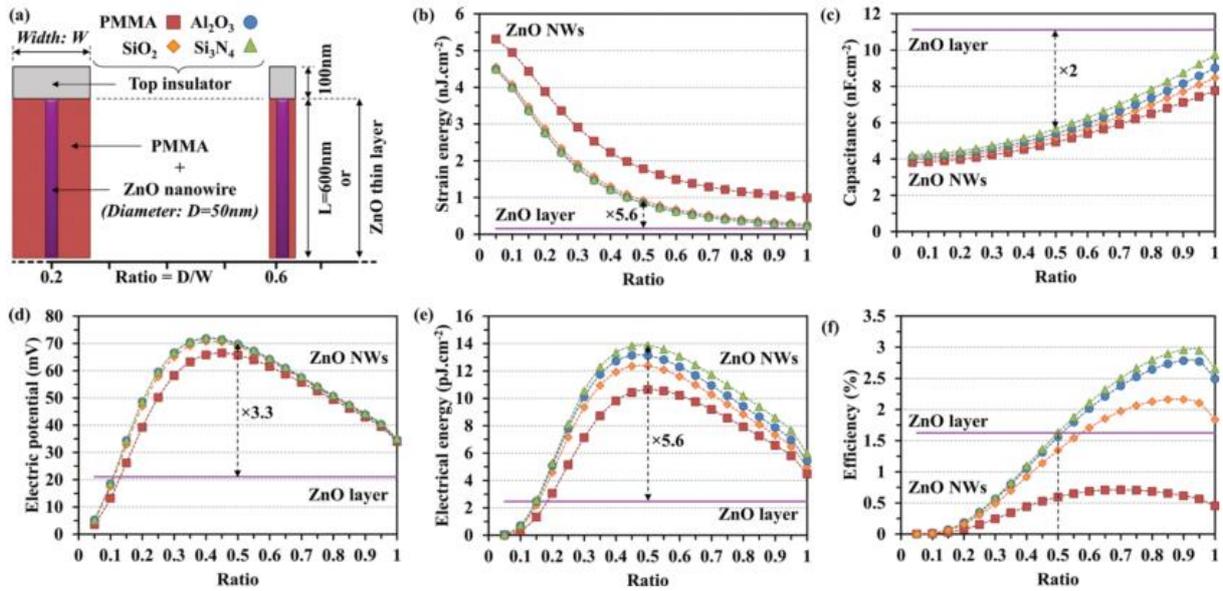


Figure 4-54: Résultats de simulation étudiant l'effet de la densité surfacique selon Hinchet et al. [17]. a) structure simulée, b) densité d'énergie mécanique, c) capacité du dispositif, d) potentiel électrique récupéré sur la face supérieure du polymère, e) énergie électrique, f) efficacité, le tout en fonction du ratio du diamètre des NFs par la largeur de la cellule élémentaire.

Hinchet et al. [17] ont également étudié l'effet des dimensions géométriques des NFs, toujours par simulation FEM. L'étude a consisté à faire varier la longueur du NF de 600 nm à 2500 nm en fixant le diamètre à 50 nm, ce qui correspond à un rapport d'aspect variant de 12 à 50 ; puis à faire varier le diamètre de 24 nm à 2400 nm, la longueur étant fixée à 600 nm, ce qui correspond à une diminution du rapport d'aspect de 25 à 0,25. Les résultats, présentés sur la Figure 4-55, montrent qu'une diminution du rapport d'aspect engendre une diminution de la densité d'énergie mécanique et électrique stockée, ainsi qu'une diminution de l'efficacité du dispositif. Cette conclusion rejoint celle de Serairi et al. [16] concernant un NF seul (sans polymère environnant).

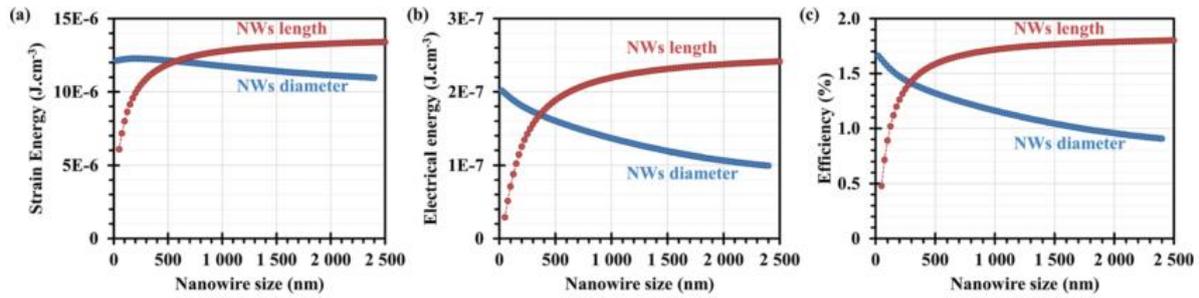


Figure 4-55: Effet de la longueur et du diamètre selon Hinchet et al. [17]. a) énergie mécanique, b) énergie électrique, c) efficacité, tous représentés en fonction des dimensions du NF.

D'après ces études réalisées par Hinchet et al. [17], pour maximiser les performances des PENGs, il est préférable d'avoir des NFs fins et longs avec une densité surfacique optimale correspondant à un ratio voisin de 0,5. De plus, le potentiel électrique généré par le PENG est supérieur à celui d'un film mince présentant la même épaisseur que le NF de ZnO (600 nm). Les études montrées précédemment considèrent des NFs parfaitement alignés et verticalement disposés sur le substrat. Cependant, avec la croissance hydrothermale (mais également avec d'autres méthodes, comme la croissance MOCVD), les NFs synthétisés ne sont pas toujours parfaitement alignés perpendiculairement au substrat. Tao et al. [18], ont étudié l'effet du non-alignement des NFs sur les performances des PENGs, en effectuant des simulations FEM d'une cellule élémentaire, en statique et en circuit ouvert. La cellule élémentaire est constituée de NFs de ZnO dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), avec le nitrure de silicium (Si_3N_4) comme couche supérieure de matériau diélectrique. Les résultats ont montré que pour une cellule élémentaire intégrant entre 36 et 64 NFs, un angle d'inclinaison de 12° a pour conséquence de réduire le potentiel électrique généré d'au moins 14 % par rapport à des NFs parfaitement verticaux. Par conséquent, pour maximiser les performances des dispositifs PENG, les NF parfaitement alignés verticalement au substrat sont privilégiés.

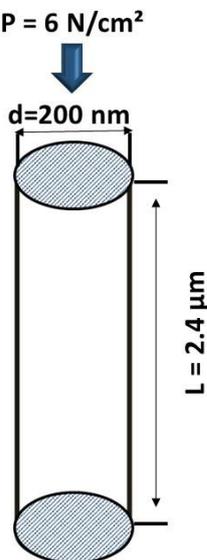
4.2.2 Résultats des simulations FEM d'un matériau purement piézoélectrique

4.2.1 Choix du matériau piézoélectrique

Cette étude vise à comparer 4 matériaux piézoélectriques habituellement utilisés en récupération d'énergie [1,19,20] : l'AlN, le PZT-5A, le PVDF et le ZnO. Pour ce faire, j'ai réalisé une simulation FEM et un calcul analytique de la tension générée par un NF représenté par un barreau de section cylindrique, sous l'effet d'une compression statique et en circuit

ouvert. Dans la présente étude, on ne prend pas en compte les pertes diélectriques, piézoélectriques, ni mécaniques. Les dimensions géométriques du NF correspondent aux NF de ZnO obtenus par synthèse hydrothermale comme décrit dans le premier chapitre. Une pression P est appliquée sur la face supérieure, suivant la direction z , causant ainsi la compression du NF. Les conditions de simulation sont récapitulées dans le Tableau 4-23. Les grandeurs considérées pour comparer les matériaux sont le potentiel (Équation 4-11) et l'énergie électrique (Équation 4-12).

Tableau 4-23: Conditions de simulation utilisées pour l'étude comparative des 4 matériaux piézoélectriques AlN, PZT-5A, PVDF et ZnO.

	Conditions de simulation
	<p>Pertes mécaniques, piézoélectriques et diélectriques nulles</p> <p><u>Conditions aux limites :</u></p> <p>Face supérieure : Application d'une force surfacique de 6 N / cm² Potentiel flottant</p> <p>Face inférieure : Condition d'encastrement Masse électrique</p> <p><u>Paramètres de simulation :</u></p> <p>Taille d'élément maximale : 1.05E-7 m Taille d'élément minimale : 4.5E-9 m</p>

Afin de calculer analytiquement la tension électrique générée par le matériau piézoélectrique, seul le mode de déformation 33 du barreau est considéré, hypothèse valable car le barreau est considéré comme très long (ce qui permet de négliger les autres modes de déformation). La tension maximale théorique générée en mode 33 et en circuit ouvert est donnée par l'Équation 4-11 et l'énergie correspondante, par l'Équation 4-12. Appliquées à un NF cylindrique de longueur L et de rayon r , la tension et l'énergie volumique sont respectivement :

$$V_{33} = g_{33} \frac{L \times F}{\pi r^2} \quad \text{Équation 4-15}$$

$$u_e = \frac{1}{2} (g_{33} \times d_{33}) \left(\frac{F}{\pi r^2} \right)^2 \quad \text{Équation 4-16bis}$$

La simulation FEM est réalisée à l'aide du logiciel COMSOL. La mise en place de cette simulation se fait en plusieurs étapes. Premièrement, il faut définir la géométrie et les matériaux utilisés. Les matériaux choisis dans cette simulation sont directement pris dans la bibliothèque proposée par COMSOL (Tableau 4-24). Ensuite, il faut sélectionner le module correspondant au domaine de la physique que nous avons privilégié, ici le module mécanique des structures et le module électrostatique, regroupés dans un même module nommé MEMS. Puis, il faut définir les conditions aux limites et s'assurer de la convergence du problème. Le maillage de la structure est ensuite défini, c'est un paramètre très important car l'utilisation d'un maillage non adapté (pas assez ou au contraire trop fin) peut générer des erreurs de calcul. L'étape finale est le choix de l'étude, j'ai choisi dans un premier temps une étude stationnaire.

Tableau 4-24: Propriétés des différents matériaux extraites de la bibliothèque COMSOL et utilisées dans la simulation.

Propriétés	AlN	PZT-5A	PVDF	ZnO
d_{33} [C / N]	$4,9 \times 10^{-12}$	$3,7 \times 10^{-10}$	$-3,4 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$
Permittivité relative	10,1	1700	7,7	12,64
$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$-4,9 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1}$
$g_{33} \times d_{33}$	$2,6 \times 10^{-13}$	$9,3 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-12}$

Les résultats obtenus par simulation FEM et par calcul analytique sont représentés dans le Tableau 4-25. Les valeurs du potentiel électrique et de l'énergie volumique obtenues par simulation FEM sont très similaires à ceux obtenus par calcul analytique, ce qui permet de dire que le maillage utilisé est correct, c'est donc celui qui sera utilisé dans les études suivantes.

Cette étude montre que le PVDF arrive en tête pour la tension piézoélectrique en circuit ouvert et pour l'énergie correspondante, car il présente le coefficient g_{33} et le produit $g_{33} \times d_{33}$ les plus élevés. Ce résultat est cohérent avec la FOM de Priya *et al.* [10] (Équation 4-10)

Tableau 4-25: Résultats obtenus pour la simulation FEM et analytique.

Matériau	Potentiel obtenu par méthode FEM (mV)	Potentiel obtenu par calcul analytique (mV)	Densité d'énergie obtenue par calcul analytique (J / m ³)	Densité d'énergie obtenue par méthode FEM (J / m ³)
AlN	-8	-8	$4,9 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$
PZT5A	-3,5	-3,5	$1,7 \times 10^{-2}$	$8,6 \times 10^{-3}$
PVDF	70	71	$3,0 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$
ZnO	-15	-15	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-3}$

Cependant, cette étude comparative est réalisée en circuit ouvert et en statique, alors que les dispositifs de récupération d'énergie sont généralement connectés à une charge et soumis à une contrainte dynamique. Afin d'évaluer les performances des matériaux dans ce cas et de vérifier si la première étude comparative est confirmée, j'ai utilisé un modèle analytique développé lors de la thèse de G. Poulin-Vittrant [21]. Ce modèle simule le comportement d'un barreau piézoélectrique connecté à une charge RC parallèle et soumis à une force variable de forme exponentielle : $t \in [0, T]$

$$F(t) = F_0 [1 - e^{-t/\tau_m}] \quad \text{Équation 4-17}$$

Où F_0 , T et τ_m sont l'amplitude de la force, la durée de la phase de compression et le temps de montée de la force.

Le barreau piézoélectrique est équivalent à une source de courant I_{33} proportionnelle à la dérivée de la force appliquée (Équation 4-18), en parallèle avec une capacité C_{33} (Figure 4-56)

$$I_{33} = \frac{\Lambda_{33}}{\tau_M} \times F_0 \times e^{(-t/\tau_M)} \quad \text{Équation 4-18}$$

Avec $\Lambda_{33} = g_{33} \times \epsilon_0 \epsilon_{33}$

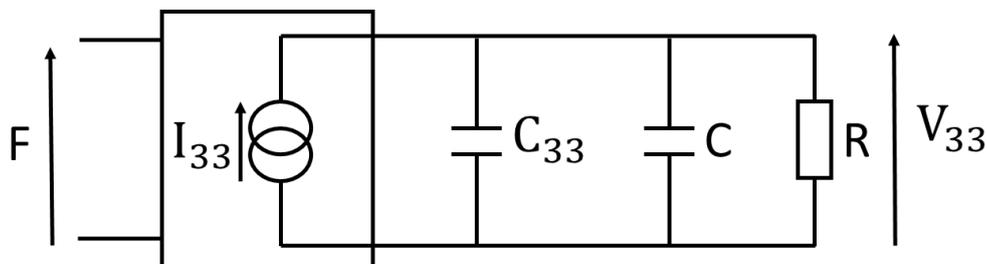


Figure 4-56: Circuit équivalent au barreau piézoélectrique en mode 33 connecté à une charge RC.

L'équation différentielle régissant le potentiel électrique V_{33} est :

$$RI_{33} = \tau \frac{dV_{33}}{dt} + V_{33}$$

Avec $\tau = R (C + C_{33})$ Équation 4-19

$$C_{33} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{33} \times A}{L}$$

où C_{33} est la capacité du barreau piézoélectrique : avec A la surface sur laquelle la force est appliquée, L la longueur du matériau piezo, ε_{33} la permittivité diélectrique, et ε_0 la permittivité du vide.

La résolution de l'équation différentielle (Équation 4-19) aboutit à une tension générée pendant la phase de compression de la forme :

$$t \in [0, T] \quad V_{33}(t) = (V_{33}(0) + V_{33})e^{-t/\tau} - V_{33}e^{-t/\tau_M}$$

Avec $V_{33} = \frac{\Lambda_{33}F_0}{\tau - \tau_M}$ Équation 4-20

Les valeurs numériques de la simulation analytique sont fournies dans le Tableau 4-26.

Tableau 4-26: Caractéristiques des différents matériaux et paramètres du modèle.

Matériau	Paramètre du modèle					
	Force F_0 (N)	τ_M (s)	g_{33} m^2 / C	ε_{33}^T	Λ_{33} (F / m)	C_{33} (F)
AlN	7,5 $\times 10^{-9}$	10^{-3}	$5,5 \times 10^{-2}$	10,1	$5,59 \times 10^{-1}$	$4,68 \times 10^{-18}$
PZT5A			$2,5 \times 10^{-2}$	1700	$4,23 \times 10^1$	$7,87 \times 10^{-16}$
PVDF			$-4,9 \times 10^{-1}$	7,7	-3,82	$3,57 \times 10^{-18}$
ZnO			$1,0 \times 10^{-1}$	12,64	1,32	$5,85 \times 10^{-18}$

Les résultats obtenus pour les différents matériaux piézoélectriques sont représentés sur la Figure 4-57. La Figure 4-57, représente la tension maximale générée, ainsi que la puissance maximale générée, à la valeur optimale de résistance R , pour deux valeurs différentes de capacité C . On remarque que la tension maximale et la puissance générées sont différentes pour les deux valeurs de capacité et que, par conséquent, le classement des matériaux selon leurs performances dépend fortement de cette valeur de capacité. En effet, la capacité C de la charge RC est à comparer avec la capacité du modèle équivalent du barreau piézoélectrique C_{33}

(Tableau 4-26). Pour une capacité de charge C de 10^{-16} F, le PZT-5A fournit la puissance maximale (probablement du fait que pour ce matériau, les capacités C_{33} et C sont du même ordre de grandeur), bien au-dessus des 3 autres matériaux, alors que le PVDF présentait une FOM élevée en régime statique (produit $g_{33} \times d_{33}$).

Cette étude montre que la définition d'une FOM pertinente nécessite de tenir compte du type de force appliquée (statique ou dynamique) et de la charge électrique connectée (circuit ouvert, charge R , charge RC , charge non linéaire...). En outre, nous avons considéré ici un matériau massif. Si le matériau est composite et nanostructuré, les conclusions pourront être encore différentes, comme cela va être décrit dans la partie suivante.

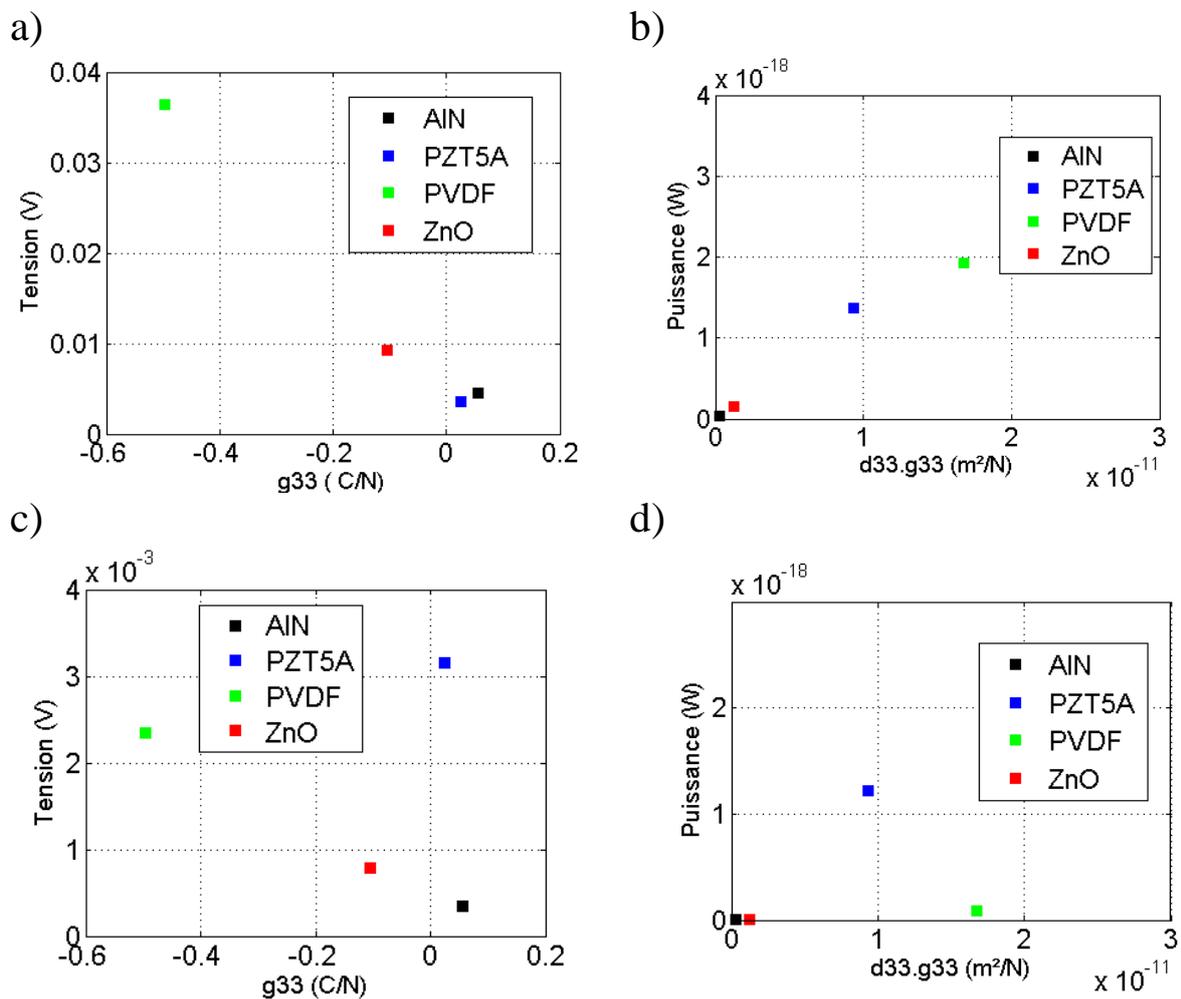


Figure 4-57: Résultats de modélisation analytique en considérant une force dynamique de forme exponentielle. a) Amplitude maximale de tension résultante pour une capacité de 10^{-18} F, b) puissance maximale (à la charge R optimale) pour une capacité de 10^{-18} F. c) Amplitude maximale de tension résultante pour une capacité de 10^{-16} F. d) puissance obtenue pour une capacité de 10^{-16} F, pour différents matériaux piézoélectriques.

4.2.2 Effet de la structuration en NFs par rapport aux couches minces

La diversité des procédés de fabrication des matériaux piézoélectriques a permis le développement de différents prototypes de récupération d'énergie à base de céramiques massives [2], de couches minces [1], ou de composite polymère-nanostructures [22–24]. Une amélioration des propriétés des matériaux sous formes de couches minces, ou de nanostructures, a été observée par rapport aux matériaux massifs [25,26]. Dans cette étude, j'ai cherché à évaluer l'avantage des composites à NFs par rapport aux couches minces. Pour cela, j'ai simulé une couche mince de ZnO et un composite équivalent à la structure des PENGs réalisés dans cette thèse. Dans une première approche, la structure de PENG est représentée par une cellule élémentaire intégrant un NF encapsulé dans une matrice de parylène (Tableau 4-27). Les conditions de simulation sont représentées dans le Tableau 4-27. Afin de montrer l'avantage du composite, j'ai choisi de modifier le diamètre des NFs jusqu'à s'approcher de la structure d'une couche mince.

Tableau 4-27: Conditions de simulation pour l'étude de l'effet de la nano structuration. a) cas du composite NF ZnO / Parylène C, b) cas d'une couche mince de ZnO.

		Conditions de simulation	
		Pertes mécaniques et diélectriques nulles	
		<u>Conditions aux limites:</u> Face supérieure du polymère : Application d'une force surfacique de 6 N / cm^2 Potentiel flottant Face inférieure : Condition d'encastrement Masse électrique Faces latérales extérieures du polymère : Symétrie dans le module mécanique <u>Paramètres de simulation:</u> Taille d'élément maximale : $1.05\text{E-}7 \text{ m}$ Taille d'élément minimale : $4.5\text{E-}9 \text{ m}$ <u>Dimensions géométriques:</u> $d/2$: 15 nm à 500 nm	

Le potentiel électrique est représenté en fonction de la fraction volumique des NFs dans la Figure 4-58a. La fraction volumique des NFs est calculée en divisant le volume des NFs par le volume total de la cellule. Le potentiel électrique montre un optimum pour une fraction volumique des NFs correspondant à 15,7 %. Cette fraction volumique optimale est similaire à celle obtenue par *Hinchet et al.* [17]. En effet, selon *Hinchet et al.*, le potentiel électrique est maximal pour un ratio correspondant à 0,5 (diamètre des NFs / largeur de la cellule). Ce ratio correspond à une fraction volumique de l'ordre de 15,7 %.

Ainsi, en prenant pour le NF de ZnO les mêmes coefficients piézoélectriques que pour le ZnO en couche mince, le composite permet de générer une tension deux fois plus élevée que la couche mince, dans les mêmes conditions d'excitation. L'énergie mécanique diminue lorsque la fraction volumique des NFs piézoélectriques augmente. Ceci peut être dû au fait qu'en augmentant la fraction volumique, le module d'Young équivalent du composite augmente, car le module de Young de ZnO est plus élevé que celui du Parylène. Ceci conduit à une plus faible déformation du ZnO par rapport au parylène. Par ailleurs, la capacité diélectrique du composite augmente lorsque la fraction volumique des NFs augmente. L'augmentation de la capacité est liée à l'augmentation de la permittivité équivalente du composite, qui est due à l'augmentation de la proportion du ZnO dans le composite et au fait que la permittivité du ZnO est supérieure à celle de Parylène. L'existence d'un optimum de potentiel est due au fait qu'en augmentant la fraction volumique des NFs piézoélectriques, la capacité diélectrique du dispositif continue à augmenter alors que la charge a tendance à être stable, ou à diminuer légèrement.

En conclusion, la structure composite, où les NFs sont noyés dans une matrice souple, a des effets positifs sur la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. Cela explique l'intérêt de l'usage des NFs plutôt que des couches pleines du même matériau. Cet avantage peut être encore accru si les NFs de ZnO présentent des propriétés piézoélectriques meilleures que le ZnO massif ou en couche mince. La mesure des coefficients piézoélectriques des NFs ZnO n'est pas un exercice simple, du fait du dopage élevé des NFs. Néanmoins, des études issues de la littérature [5–9] peuvent fournir des valeurs expérimentales de coefficients piézoélectriques utilisables pour la modélisation des NFs de ZnO, ce qui fait partie des perspectives de ce travail.

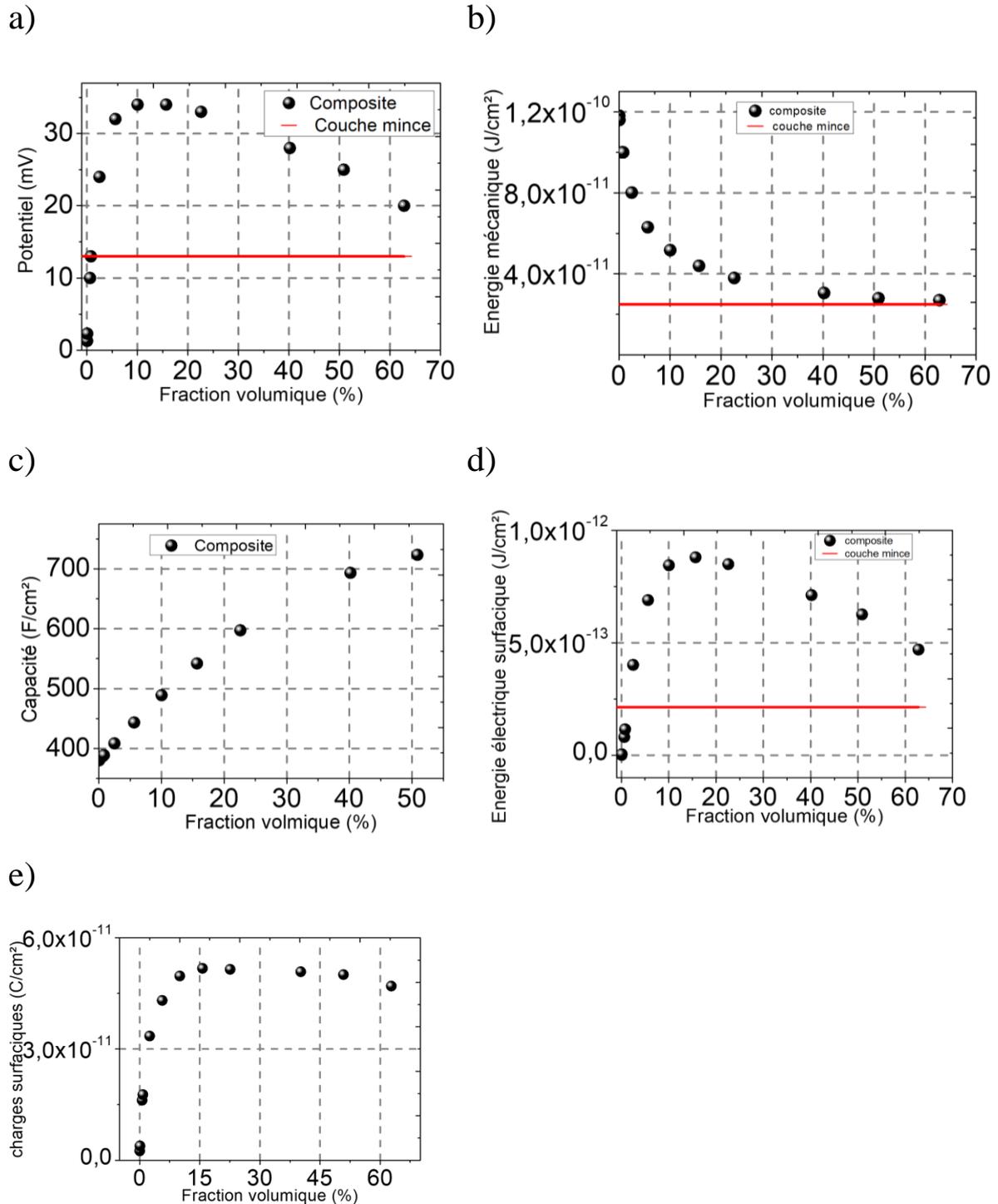


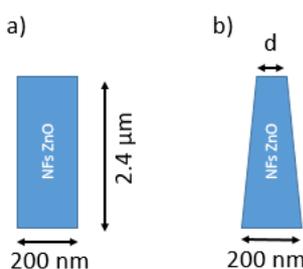
Figure 4-58: Résultats de simulation obtenus pour l'étude de l'effet de la structuration. a) Le potentiel électrique généré, b) l'énergie mécanique générée, c) la capacité diélectrique, d) l'énergie électrique, e) les charges surfaciques. Toutes les grandeurs sont tracées en fonction de la fraction volumique.

4.2.3 Effet de la forme des NFs

En synthèse hydrothermale, les NFs synthétisés peuvent être de différentes formes suivant les conditions de croissance. Dans le chapitre 1, nous avons vu que les NFs obtenus peuvent être de forme conique et non plus cylindrique, dans des conditions de croissance particulières, notamment en température et en concentration de l'hydroxyde d'ammonium. Dans la littérature, des études expérimentales, dans le cas de NF excités en flexion, ont montré que le potentiel électrique généré est plus élevé quand la forme du NF est conique, comparé aux NFs de diamètre uniforme selon la longueur [27]. En ce qui concerne la simulation, peu de recherches ont été consacrées à l'étude de l'effet de la forme des NFs sur la génération du potentiel électrique [28,29].

Dans cette partie, j'ai calculé par simulation FEM le potentiel électrique généré pour des géométries de NFs allant de la forme cylindrique à la forme conique en diminuant le diamètre de la face supérieure du NF, et ceci dans le cas d'un NF purement piézoélectrique (pas d'effet semiconducteur) soumis à une pression constante. Dans un premiers temps, j'ai étudié le cas du NF seul, puis le cas d'un NF dans une matrice de parylène. La forme conique est prise en compte en introduisant un diamètre inférieur fixe et un diamètre supérieur d . Les conditions de simulation sont décrites dans le Tableau 4-28.

Tableau 4-28: Conditions de simulation pour l'étude de l'effet de la forme du NF (conique ou cylindrique).

Conditions de simulation	
<p>Pertes mécaniques et diélectriques nulles</p> <p><u>Conditions aux limites :</u></p> <p>Face supérieure du polymère :</p> <p>Application d'une force surfacique de 6 N / cm^2</p> <p>Potentiel flottant</p> <p>Face inférieure :</p> <p>Condition d'encastrement</p> <p>Masse électrique</p> <p><u>Paramètres de simulation :</u></p> <p>Taille d'élément maximale : $1,05\text{E-}7 \text{ m}$</p> <p>Taille d'élément minimale : $4,5\text{E-}9 \text{ m}$</p> <p><u>Dimensions géométriques :</u> $d = 10\text{-}200 \text{ nm}$</p>	
 <p>a) Cylindrical NF: diameter 200 nm, height 2.4 μm.</p> <p>b) Conical NF: base diameter 200 nm, top diameter d.</p>	

L'évolution du potentiel électrique, en fonction du rapport entre le diamètre supérieur et le diamètre inférieur, est représentée sur la Figure 4-59. La valeur du potentiel électrique est prise sur la face supérieure du NF, la face inférieure étant à la masse. Le potentiel généré pour une pression de 6 N / cm^2 augmente de 95 % lorsque le NF passe d'une forme conique très pointue à une forme cylindrique. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la force exercée à la surface du NFs, comme montré sur la Figure 4-59b. L'augmentation de la force exercée sur le NF piézoélectrique induit une augmentation de l'énergie mécanique et électrique, ce qui a pour conséquence d'augmenter la quantité de charge dans le NF. On pourrait s'affranchir de cet effet en appliquant une force et non une force surfacique, mais cela ne correspond pas aux conditions du banc expérimental. De plus, le NF est enrobé de polymère et ne subit donc pas la force directement, comme cela est présenté dans le paragraphe suivant.

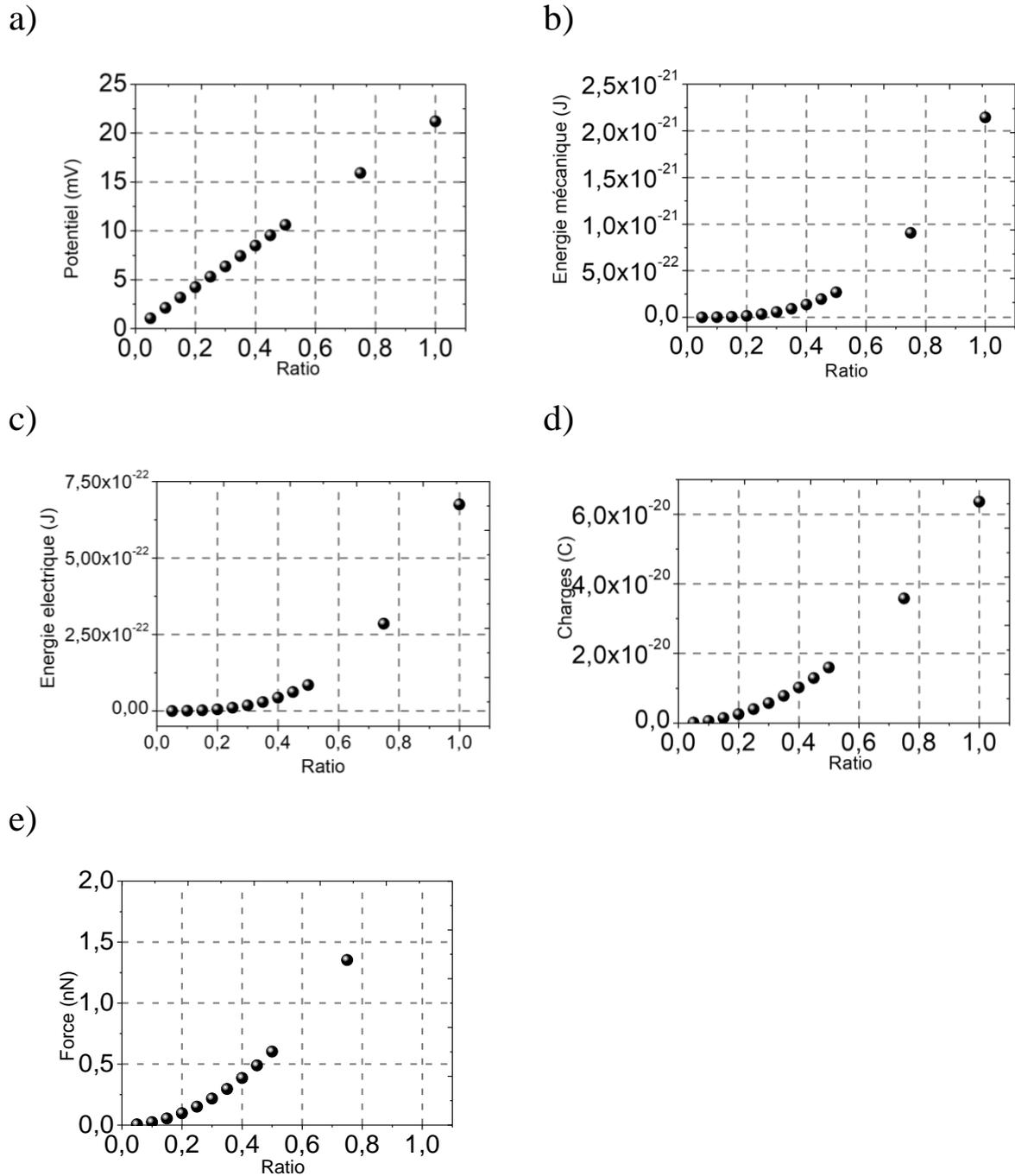
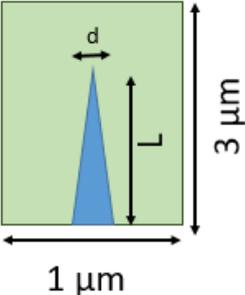


Figure 4-59: Variation des grandeurs électriques et mécaniques du NF en fonction du ratio diamètre supérieur sur diamètre inférieur : a) potentiel électrique, b) énergie mécanique, c) énergie électrique, d) charge électrique, e) force appliquée au NF.

Par la suite, la même étude est réalisée en considérant une cellule élémentaire constituée d'un NF de ZnO dans une matrice de parylène C. Les conditions de simulations sont présentées dans le Tableau 4-29.

Tableau 4-29: Conditions de simulation dans l'étude de l'effet de la forme du NF entouré de parylène C.

	Conditions de simulation
	<p>Pertes mécaniques et diélectriques nulles</p> <p><u>Conditions aux limites :</u></p> <p>Face supérieure du polymère : Application d'une force surfacique de 6 N / cm² Potentiel flottant</p> <p>Faces latérales extérieures du polymère : Symétrie dans le module mécanique</p> <p>Face inférieure : Condition d'encastrement Masse électrique</p> <p><u>Paramètres de simulation :</u> Taille d'élément maximale : 1.05E-7 m Taille d'élément minimale : 4.5E-9 m</p> <p><u>Dimensions géométriques :</u> d = 10-200 nm L: 2.4 μm Rayon inférieur: 200 nm Épaisseur du parylène au-dessus du NF : 600 nm</p>

Le potentiel électrique obtenu en fonction du ratio diamètre supérieur sur diamètre inférieur est présenté sur la Figure 4-60. On constate que lorsque le ratio passe de 0.1 à 1, ce qui correspond respectivement à des rayons supérieurs de 10 nm et 200 nm (cas d'un NF cylindrique), le potentiel électrique augmente de 41 %. De même, l'énergie électrique augmente d'un facteur 2.2, alors que l'énergie mécanique emmagasinée dans la structure diminue d'un facteur 1.6. La Figure 4-60c représente la force appliquée au niveau du polymère mais aussi la force subie par le NF de ZnO. La force subie par le NF conique est inférieure à celle subie par le NF cylindrique. Le transfert de la force entre le polymère et le NF conique est faible comparé au cas du NF cylindrique.

En conclusion, la structure du composite intégrant des NFs cylindriques est meilleure que la structure intégrant des NFs coniques. Cependant, ces études sont réalisées dans le cas d'un NF purement piézoélectrique. Comme perspectives à cette étude, il faudrait prendre en compte les propriétés semiconductrices des NFs de ZnO (dopage, mobilité).

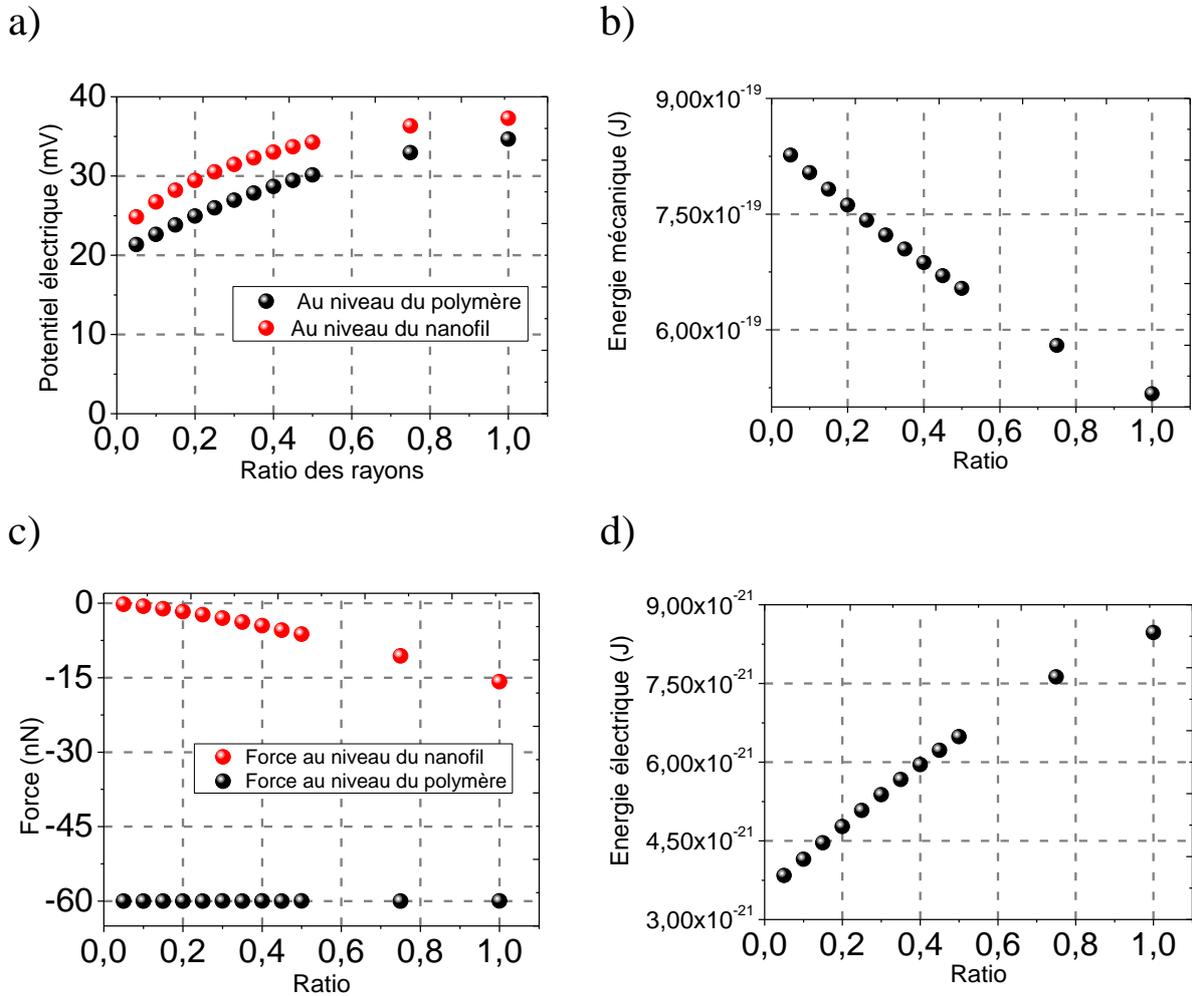


Figure 4-60: Variations des grandeurs électriques et mécaniques du NF en fonction du ratio rayon supérieur sur rayon inférieur : a) potentiel électrique, b) énergie mécanique, c) force appliquée au sommet de la matrice polymère et vue par le NF, d) énergie électrique.

4.3 Couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices

Dans la première partie, nous avons étudié les NFs de ZnO en les considérant purement piézoélectriques. Cependant les NFs synthétisés par croissance hydrothermale présentent naturellement des niveaux de dopage très élevés ($\geq 10^{18} / \text{cm}^3$), que l'on peut diminuer jusqu'à $10^{16} / \text{cm}^3$ grâce à un traitement thermique, comme cela a été montré dans le chapitre 2. Ces niveaux de dopages élevés ($\geq 10^{18} / \text{cm}^3$), ont tendance à diminuer le potentiel piézoélectrique généré par les NFs.

4.3.1 Etat de l'art :

Dans cette partie, je vais présenter l'état de l'art sur la modélisation des effets des propriétés semi-conductrices sur le potentiel piézoélectrique. Cet état de l'art est divisé en deux parties, une partie présentant les études réalisées dans le cas d'un NF unique sans polymère d'encapsulation et une autre partie dans le cas d'un NF encapsulé par un polymère.

Effet des propriétés semiconductrices des NFs dans le cas d'un NF individuel :

L'étude de l'effet des propriétés semi-conductrices sur le potentiel piézoélectrique généré par les NFs de ZnO est introduit par *Gao et al.* [30]. Pour cela, *Gao et al.* présentent une étude FEM d'un NF de ZnO (longueur : 600 nm et diamètre : 50 nm) parfaitement cylindrique, synthétisé sur un substrat de ZnO, et soumis à une force statique latérale de valeur 80 nN. Le NF est en circuit ouvert et considéré en équilibre thermodynamique. Afin de voir l'effet des propriétés semi-conductrices sur le potentiel piézoélectrique, *Gao et al.* comparent la distribution du potentiel et des charges libres dans deux cas : en considérant le NF purement piézoélectrique, puis en tenant en compte du dopage (Figure 4-61). Le potentiel piézoélectrique, pour un NF purement piézoélectrique, est symétrique suivant le plan neutre du NF. Cette tendance change lorsque le dopage est introduit dans le modèle (Figure 4-61), le potentiel piézoélectrique n'est alors plus symétrique et une diminution de potentiel positif est constaté, passant de 0,3 V à 0,05 V lorsque le dopage atteint $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Au contraire, le potentiel négatif ne semble pas impacté par l'introduction du dopage. La diminution du potentiel positif est liée à la redistribution des charges libres qui résulte du champ piézoélectrique interne, provoquant une accumulation des électrons dans cette partie du NF et une désertion des charges libres de la zone à potentiel négatif.

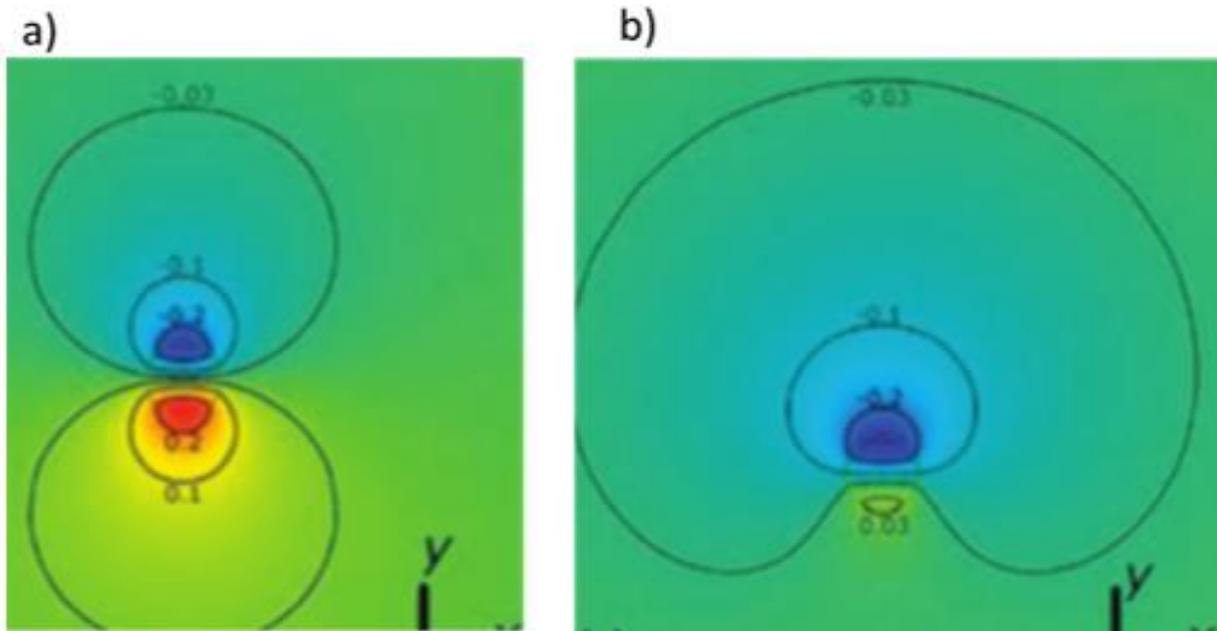


Figure 4-61: Cartographie du potentiel électrique dans un NF de ZnO a) en l'absence de dopage, b) en présence de dopage. [30]

L'effet du dopage, de l'amplitude de la force appliquée, et des dimensions géométriques, sont étudiés par *Mantini et al.* [31]. Il s'agit de simulations FEM utilisées pour résoudre les équations différentielles non linéaires. En étudiant le niveau de dopage, les résultats confirment ceux obtenus par *Gao et al.* [30]. Soumis à une déflexion latérale de 80 nN, le potentiel piézoélectrique négatif présent du côté du NF en compression est moins sensible au dopage, à l'inverse du potentiel piézoélectrique positif. Ce dernier est complètement masqué et possède une très faible valeur pour un dopage égal à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'influence de la force appliquée est aussi étudiée, en variant la force de 40 nN à 140 nN, pour un dopage de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, et en fixant les dimensions (longueur et rayon fixés à 600 nm et 25 nm, respectivement). Le potentiel piézoélectrique (Figure 4-62) dans la partie du NF en compression augmente avec la force appliquée, alors que la concentration d'électrons augmente dans la partie des NFs en extension correspondant au potentiel positif, ce qui a pour effet de diminuer le potentiel généré. L'effet des dimensions géométriques a été aussi étudié pour un dopage de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et une force de 80 nN. Les résultats, représentés sur la Figure 4-62, montre que la variation de longueur n'a pas d'influence sur le potentiel généré, alors qu'une augmentation du rayon conduit à une diminution du potentiel piézoélectrique généré.

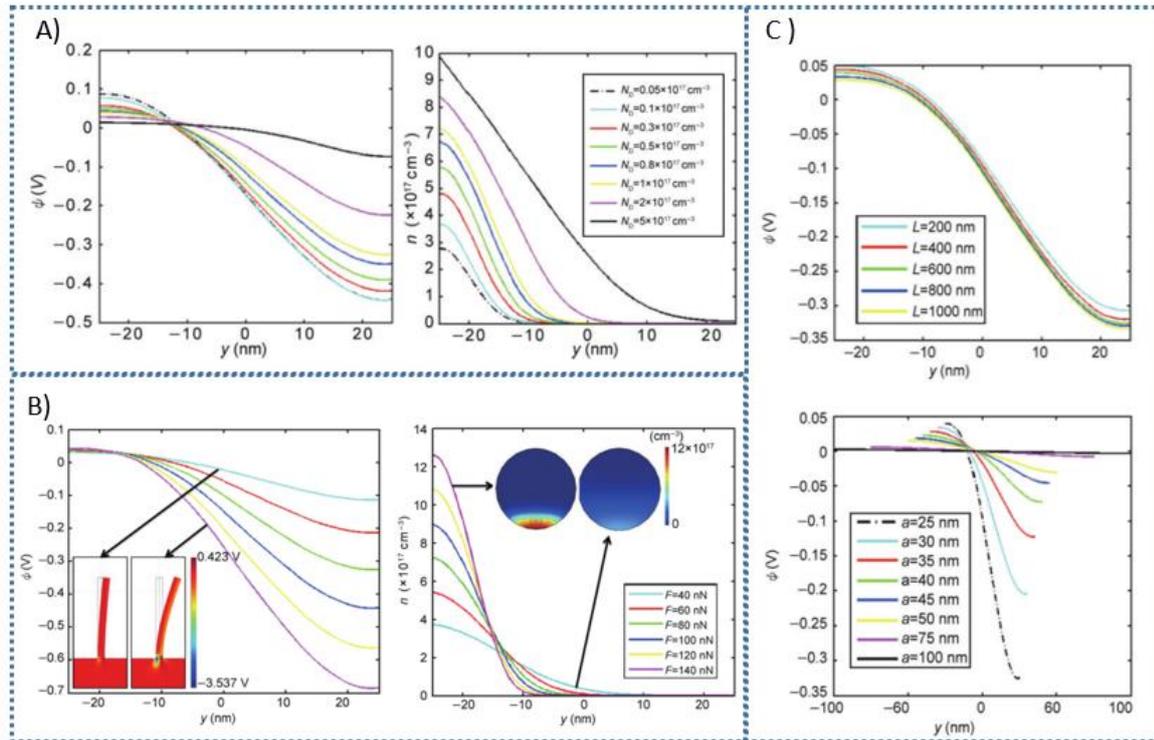


Figure 4-62: Étude réalisée par Mantini *et al.* [31]. A) Effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique généré par le NF. B) Effet de la force sur le potentiel piézoélectrique généré. C) Effet de la longueur et du rayon sur la génération du potentiel piézoélectrique généré.

Romano *et al.* [32] ont par la suite mis en place un modèle numérique FEM en utilisant le logiciel TiberCad (<http://www.tibercad.org/>). Il s'agit d'une simulation statique en circuit ouvert d'un NF de ZnO de 4 μm longueur et de rayon égal à 150 nm. Ce NF est entouré d'air et soumis à une pression de 6.25 MPa, correspondant à une force de 442 nN, appliquée sur la surface supérieure du NF. La base inférieure du NF est reliée à la masse. Différents paramètres sont étudiés tel que le dopage, les dimensions géométriques, et l'amplitude de la force de compression. Les résultats représentés sur la Figure 4-63 montrent que le potentiel piézoélectrique récupéré diminue avec l'augmentation du dopage, pour devenir quasiment nul lorsque le dopage est égal à $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Afin d'étudier l'effet de la force appliquée au NF pour différents dopages, Romano *et al.* font varier la force de 200 à 1200 nN, en fixant les dimensions du NF. Pour cette étude, différents dopages sont considérés. Les résultats, présentés sur la Figure 4-63, montrent que la relation entre la force appliquée et le potentiel récupéré ne suit pas une relation linéaire, comme les NFs considérés comme purement piézoélectriques. De même, une tendance parabolique du potentiel est observée pour de faibles concentrations de porteurs.

L'impact des dimensions géométriques telles que la longueur et le rayon du NF est aussi étudié. L'effet de la longueur a été étudié en faisant varier celle-ci entre 200 nm et 4 μm , en gardant le diamètre constant. L'effet du diamètre du NF est, lui, étudié en faisant varier le diamètre du NF de 150 nm à 300 nm, tout en fixant la longueur à 4 μm . Cette étude est réalisée pour des dopages variant entre 10^{16} cm^{-3} et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 4-63, montrent que la longueur n'affecte pas le potentiel piézoélectrique généré, alors que ce dernier diminue lorsque le rayon du NF augmente.

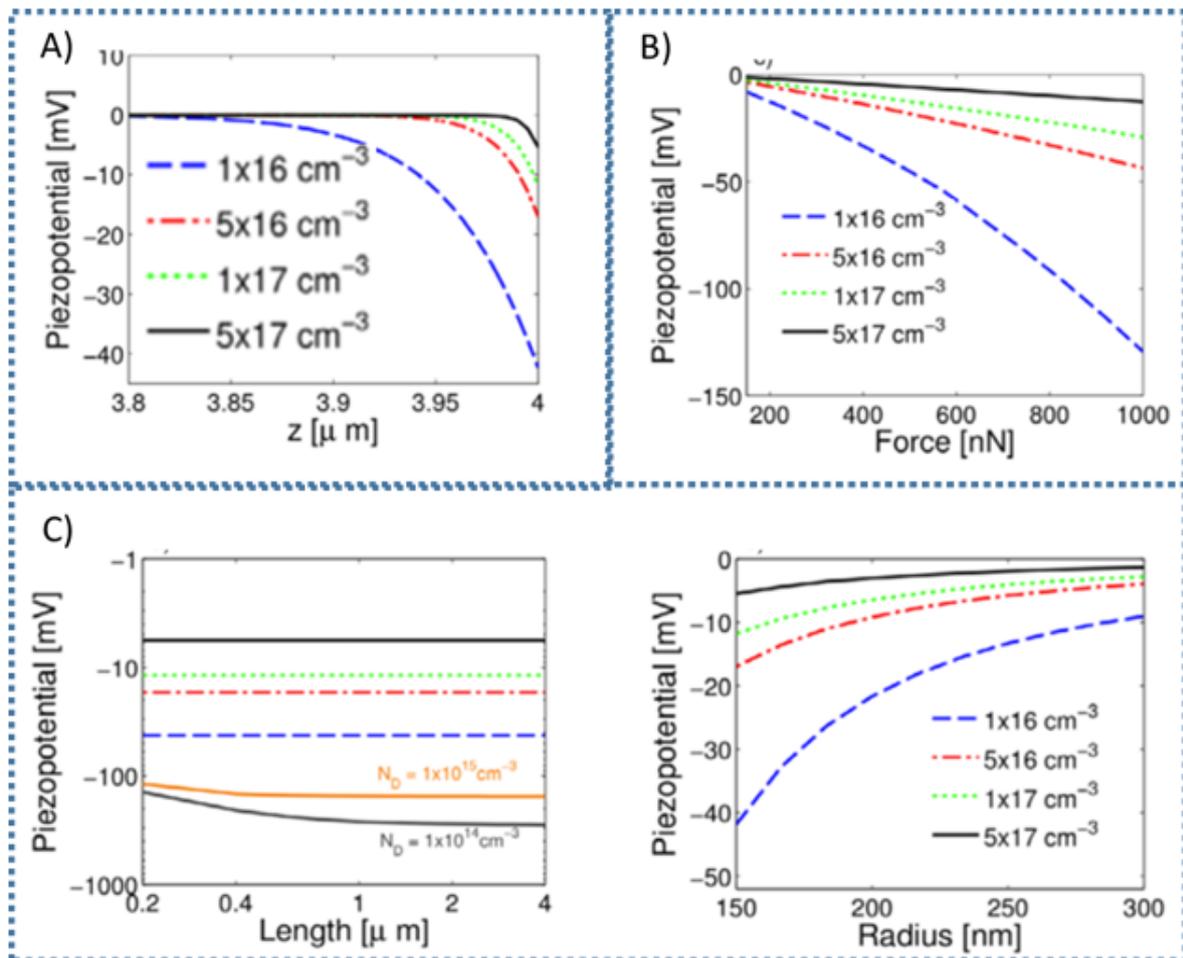


Figure 4-63: Étude réalisée par Romano et al. [32]. A) Effet du dopage sur le potentiel piézoélectrique, B) Effet de l'amplitude de la force appliquée sur le potentiel piézoélectrique. C) Effet des dimensions géométriques des NFs sur le potentiel piézoélectrique généré.

Dans des travaux antérieurs à ma thèse, Olivier Gratton a mis en place un modèle d'un NF de section hexagonale soumis à une flexion et en régime statique. Ce modèle utilise une approche mixte analytique et numérique, permettant un calcul du potentiel piézoélectrique induit dans le NF, en considérant les propriétés semi-conductrices du ZnO. Dans ce modèle, le tenseur des

contraintes et la densité de charge électrique créée par effet piézoélectrique sont déterminés analytiquement dans une section du NF loin de sa base. Enfin, le potentiel, régi par une équation elliptique non linéaire, est déterminé dans une section du NF par la méthode FEM, à l'aide du logiciel COMSOL.

L'influence de différents paramètres est étudiée. Dans un premier temps, l'effet du dopage a été étudié pour un NF de longueur $L=1 \mu\text{m}$ et de rayon $a=50 \text{ nm}$, fléchi par une force $F=40 \text{ nN}$. Les résultats, présentés sur la Figure 4-64, montrent que le potentiel électrique positif, présent dans la zone du NF en extension, diminue à mesure que le niveau de dopage augmente, pour ensuite s'annuler à de forts niveaux de dopages ($N_d \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Cette diminution est due au masquage des charges piézoélectriques par les charges libres.

L'influence des propriétés géométriques a également été étudiée (Figure 4-64). Les résultats montrent que la longueur n'a quasiment aucune influence sur la répartition et l'amplitude du potentiel, alors que la valeur du rayon est importante pour la conversion électromécanique. En effet, pour une même force appliquée, la contrainte dans les NFs de faible rayon est plus élevée, entraînant une augmentation du potentiel électrique. Enfin, l'effet de la force a été étudié (Figure 4-64). Les résultats montrent que le potentiel électrique augmente avec la force, et que la transduction électromécanique est non linéaire du fait de la présence des porteurs de charges libres.

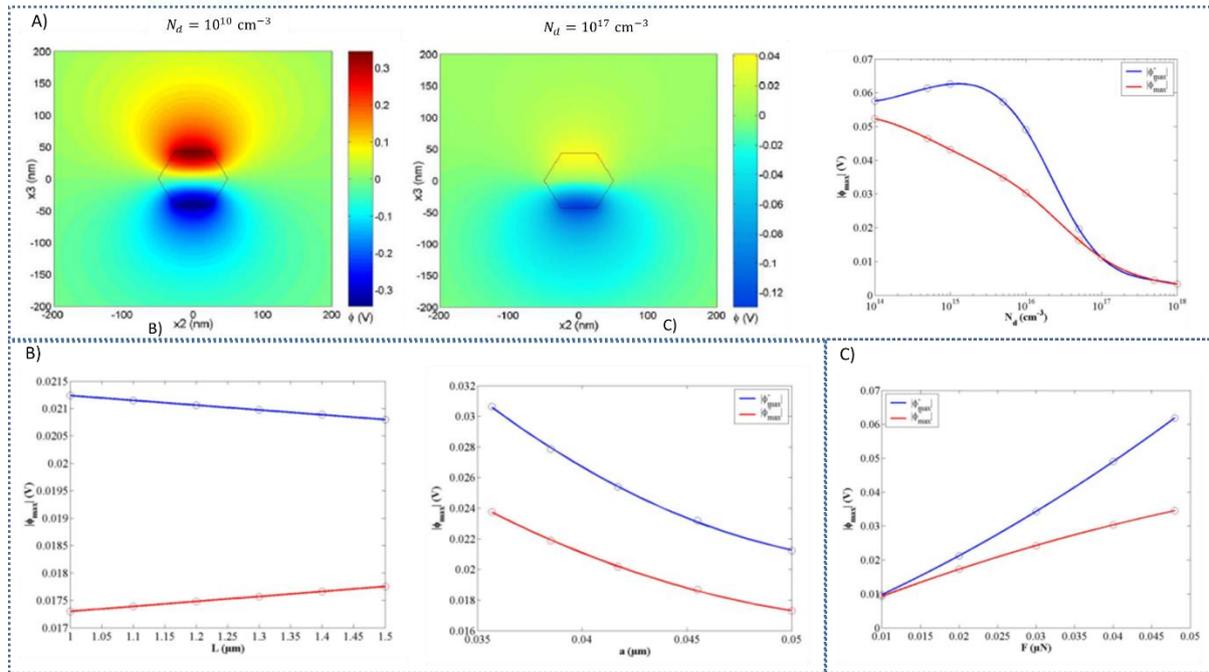


Figure 4-64: Etude réalisée par O. Graton [33]. Effet A) du dopage, B) des dimensions géométriques, C) de l'amplitude de la force appliquée, sur le potentiel piézoélectrique.

Effet des propriétés des NFs dans le cas d'une cellule élémentaire NF+Polymère

Tao et al. [18] ont été parmi les premiers à étudier le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques à l'échelle des PENGs complets. Pour ce faire, une cellule élémentaire contenant un NF, sur une couche mince de ZnO encapsulé dans une matrice de polymère, est simulée (Figure 4-65). Il s'agit d'une simulation 2D par la méthode FEM, réalisée en circuit ouvert et en statique, à l'aide du logiciel FLEXPDE (www.pdesolutions.com). L'effet du dopage a été étudié pour une pression de 1 MPa appliquée sur la face supérieure du polymère. Le dopage N_D varie entre 10^{10} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} . Les résultats, présentés sur la Figure 4-65, montrent que pour un dopage de 10^{13} cm^{-3} , le potentiel piézoélectrique récupéré sur la face supérieure passe au quart de la valeur obtenue, lorsque le dopage est de 10^{11} cm^{-3} (proche des NFs purement piézoélectriques), et est quasiment nul pour une valeur de $N_D > 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

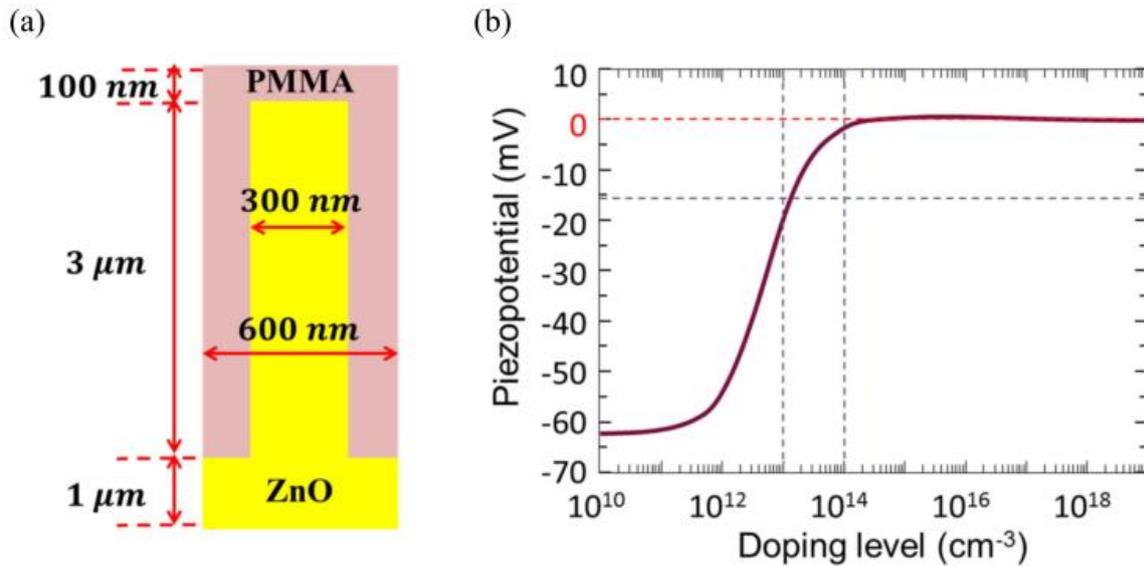


Figure 4-65: Effet du dopage sur le potentiel électrique [18] : a) cellule élémentaire simulée, b) variation du potentiel piézoélectrique en fonction du dopage du NF.

Ces résultats sont contradictoires avec les études expérimentales qui montrent que le potentiel électrique obtenu avec les PENGs intégrant des NFs présentant des dopages très élevés (10^{18} cm^{-3}) n'est pas nul. Afin d'apporter une explication à cette contradiction, *Tao et al.* [18] suggèrent de prendre en compte le phénomène de piégeage du niveau de Fermi (en anglais, Fermi Level Pinning ou FLP), en introduisant des charges de surface à l'interface entre le NF de ZnO et la matrice polymère. Une simulation a été réalisée en utilisant le logiciel FLEXPDE, il s'agit d'une simulation en circuit ouvert et en statique, en supposant que la structure est en équilibre. Dans cette simulation le niveau de dopage varie de 10^{16} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} . Afin de voir l'effet du FLP, différentes configurations sont choisies : i) simulation où le niveau de Fermi est considéré comme libre, ii) une où les charges de surface ne sont représentées que sur la face supérieure (Figure 4-66), et iii) une dernière sur toutes les faces du NF (Figure 4-66). Dans ces simulations, la surface supérieure du polymère possède une électrode, et la face inférieure est reliée à la masse. La cellule élémentaire est constituée d'un NF de ZnO sur une couche mince de ZnO et encapsulé dans une matrice de PMMA. Le ratio du diamètre du NF sur la largeur de la matrice polymère est fixé à 0,5. L'épaisseur de polymère au-dessus du NF est de 100 nm et la pression appliquée sur la surface supérieure du polymère est égale à 1MPa. Les dimensions du NFs sont d'abord fixées à 100 nm de rayon et 600 nm de longueur. Les résultats de simulation sont présentés sur la Figure 4-66. Le premiers cas correspond à la présence d'une charge de surface sur la face supérieure (Figure 4-66a) et le deuxième cas, à des charges

présentes sur toutes les faces du NF (Figure 4-66b). D'après ces résultats, la largeur de la zone de déplétion augmente avec la diminution du niveau de dopage, permettant ainsi une augmentation du potentiel piézoélectrique généré à faible dopage. En introduisant des charges de surface sur la partie supérieure du NF, le potentiel piézoélectrique est 10 fois plus élevé que sans la présence de charges de surface, donc sans FLP. Le potentiel piézoélectrique est 15 fois plus élevé lorsque les charges de surfaces sont présentes sur toutes les faces du NF, et ce pour un même niveau de dopage (10^{16} cm^{-3}). Ces résultats montrent que la présence des charges de surface à l'interface du NF et du polymère permet une augmentation très significative du potentiel piézoélectrique.

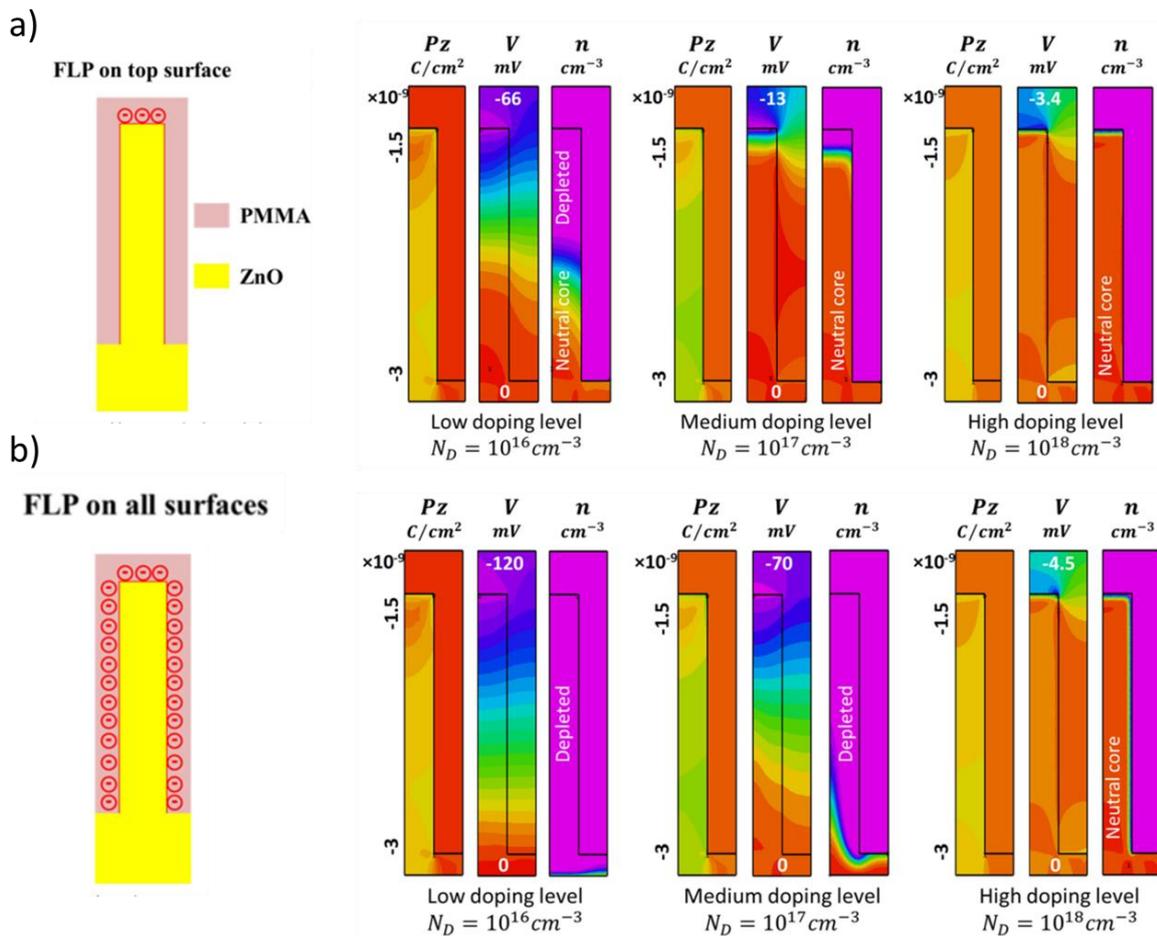


Figure 4-66: Prise en compte du piégeage du niveau de Fermi [34]. a) Cas où le piégeage du niveau de Fermi est considéré sur la face supérieure du NF. b) Cas où le piégeage du niveau de Fermi est considéré sur toutes les faces du NF.

Tao et al. [34] ont également étudié l'effet des dimensions géométriques du NF, lorsque le FLP est pris en compte. Afin de voir l'effet de la longueur du NF en fonction du FLP, deux longueurs (600 nm, 2 μm) ont été étudiées, en fixant le diamètre à 100 nm. En considérant la condition de

FLP uniquement au niveau de la face supérieure du NF, le potentiel électrique est indépendant de la longueur du NF lorsque la longueur passe de 600 nm à 2 μm . Au contraire, le potentiel électrique augmente de 100 mV à 450 mV, lorsque le *FLP* est considéré sur toutes les faces du NF. Le potentiel piézoélectrique obtenu à un niveau de dopage de 10^{16} cm^{-3} est 3,3 fois plus grand pour un NF de longueur 2 μm que pour un NF de 600 nm. L'effet du rayon a été étudié en fixant la longueur du NF à 600 nm, et en prenant deux rayons, 25 nm et 100 nm. Lorsque le *FLP* est considéré uniquement sur la face supérieure du NF, le potentiel augmente lorsque le rayon diminue. Pour un niveau de dopage de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , le rayon n'a pas d'effet sur la génération du potentiel piézoélectrique. Lorsque le *FLP* est considéré sur toutes les faces du NF, le potentiel a tendance à augmenter avec le rayon et ce, même pour des niveaux de dopage élevés correspondant à 10^{18} cm^{-3} .

Ces différentes études ont permis de montrer que pour une cellule élémentaire de PENG en compression et lorsque l'on considère les propriétés semi-conductrices du matériau, le potentiel piézoélectrique est maximisé pour des NFs fins et longs.

4.3.2 Mise en place du modèle reposant sur la méthode des éléments finis

Les NFs de ZnO présentent naturellement un comportement semi-conducteur. Ceux synthétisés par croissance hydrothermale présentent un fort dopage qui est lié à la présence de différents défauts intrinsèques (cf. chapitre 2). Ces niveaux de dopage élevés vont conduire à de fortes concentrations de charges libres. Le problème à modéliser est multiphysique et il faut donc introduire un couplage, représentant les interactions entre les propriétés piézoélectriques et semi-conductrices des matériaux. Les 3 équations à considérer sont : l'équation piézoélectrique, l'équation de Gauss et l'équation d'équilibre mécanique :

$$T = c^E S - e^t E \quad \text{Équation 4-21}$$

$$D = \varepsilon^S E + e S$$

$$\nabla \cdot D = q(n - N_d^+) \quad \text{Équation 4-22}$$

$$\nabla \cdot T = 0$$

$$\nabla^2 T - \frac{1}{1 + \vartheta} \nabla^2 (\text{Tr}(T)) = 0 \quad \text{Équation 4-23}$$

Pour prendre en compte les interactions existant entre les effets piézoélectriques et semi-conducteurs, il faut commencer par identifier les variables communes et lier ces variables entre elles dans le logiciel de simulation, ici le logiciel COMSOL.

Nous souhaitons simuler le potentiel généré par un NF de ZnO soumis à une contrainte mécanique extérieure. La distribution de ce potentiel va dépendre à la fois des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices. En effet :

1. L'application d'une contrainte mécanique extérieure conduit à la polarisation du NF et à la création d'un champ électrique à l'intérieur du NF.
2. Ce champ électrique conduit à la déformation de bandes d'énergie dans le NF semi-conducteur et crée ainsi un mouvement des charges libres dans ce dernier.
3. Sous l'effet de ce mouvement et de la redistribution des porteurs de charges libres dans le NF semi-conducteur, le potentiel piézoélectrique est modifié.

La polarisation du NF (1) est simulée grâce au module « mécanique des solides » dans lequel il faut introduire les équations de la piézoélectricité. La déformation des bandes d'énergie et la redistribution des porteurs libres (2) sont modélisées par le module semi-conducteur, qui résout l'équation de Poisson. Les phénomènes 2 et 3 représentent l'interaction entre les deux types de propriétés. Les modules « mécanique des structures » et le module « semi-conducteur » ne peuvent pas être analysés indépendamment l'un de l'autre. Chacune des deux propriétés doit dépendre l'une de l'autre, il faut donc introduire un couplage fort ou bidirectionnel entre les deux modules. Il est donc nécessaire d'échanger les résultats entre les deux solveurs, dans les deux sens afin d'assurer ce couplage. J'ai donc lié par un couplage fort dans COMSOL les modules « mécanique des structures » et « semi-conducteur ». La Figure 4-67 représente le schéma du modèle implémenté pour la résolution du problème. Les 3 équations (Équation 4-21-Équation 4-23) sont résolues simultanément. Le module semi-conducteur permet de calculer la distribution des porteurs libres, du champ électrique, du potentiel électrique, ainsi que les déformations des bandes électroniques du NF semi-conducteur. Le module mécanique permet, lui, de calculer les contraintes mécaniques ainsi que la polarisation piézoélectrique, que j'ai ajoutée par rapport aux équations d'origine du module.

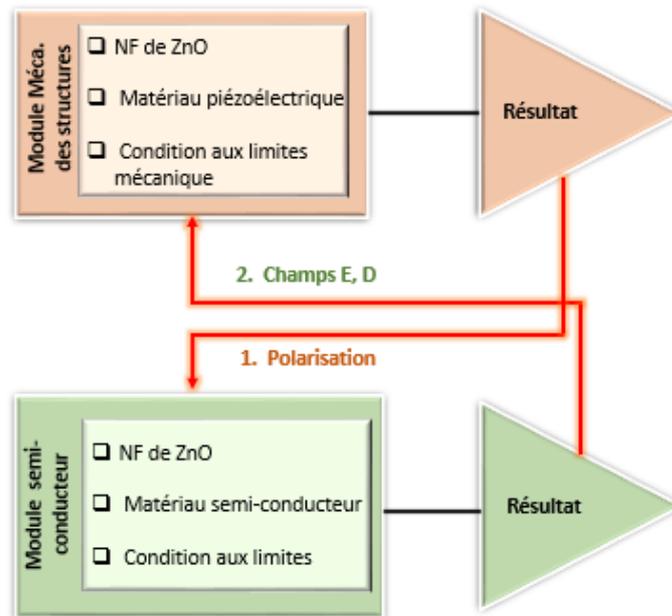
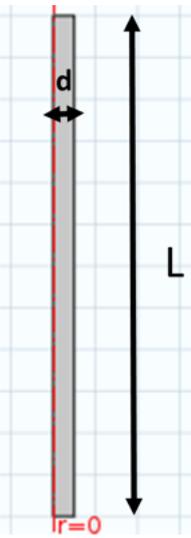


Figure 4-67: Mise en place du couplage des propriétés piézoélectriques et semi-conductrices.

Pour l'étude du NF piézo-semiconducteur, j'ai fait le choix de réduire la simulation 3D à une simulation 2D axisymétrique afin de pouvoir diminuer le temps de calcul. En effet, l'implémentation des deux modules est réalisée en couplage fort, ce qui induit des temps de calcul très longs. Dans toutes les études réalisées dans cette partie, le NF est soumis à une force verticale, homogène sur toute la face supérieure du NF. Le schéma du NF étudié, ainsi que les conditions aux limites, sont présentés dans le Tableau 4-30. Les dimensions géométriques sont différentes de celles utilisées dans la première partie car l'idée de départ étant de prendre les mêmes dimensions que celles dans l'étude réalisée par *Romano et al.* [32], afin de pouvoir vérifier si le couplage est bien réalisé. La comparaison est réalisée avec cet article, qui a aussi étudié l'effet du couplage entre les propriétés semi-conductrices et piézoélectriques des NFs excités en compression, comme dans ce manuscrit.

Tableau 4-30: Conditions aux limites utilisées pour la simulation d'un NF piézoélectrique et semiconducteur.

Conditions aux limites appliquées au NF	
	
<ul style="list-style-type: none"> - L : 4μm - d : 150 nm 	
Module semi-conducteur	<ul style="list-style-type: none"> - Type d'impuretés : dopage par des donneurs - Contact métallique sur surface inférieure - Porteurs de charges majoritaires (électrons) - Température de référence : 300 K
Module Mécanique des structures	<ul style="list-style-type: none"> - Chargement sur la face supérieure : 1 MPa - Appui plan sur la face inférieure

4.3.3 Effet du dopage sur les performances des PENGs :

Dans cette partie, je vais présenter l'effet du dopage dans les NFs de ZnO. Pour cela des NFs avec des niveaux de dopage compris entre 10^{11} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} ont été étudiés. Les dimensions des NFs étudiés sont indiquées dans le Tableau 4-30. La pression appliquée sur la face supérieure des NFs est égale à 1 MPa. La Figure 4-68 montre la distribution du potentiel électrique au sein du NF ainsi que le potentiel électrique récupéré au sommet de ce dernier. Pour des NFs avec de faibles niveaux de dopage (10^{11} cm^{-3}), le potentiel électrique récupéré est identique à celui obtenu pour un NF purement piézoélectrique (Figure 4-68). Une diminution du potentiel commence à se manifester pour un dopage de 10^{12} cm^{-3} . Lorsque le dopage du NF correspond à 10^{14} cm^{-3} , le potentiel est 9 fois plus faible que dans le cas d'un semiconducteur faiblement dopé (10^{11} cm^{-3}). Le potentiel piézoélectrique est quasiment masqué pour un dopage $\geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

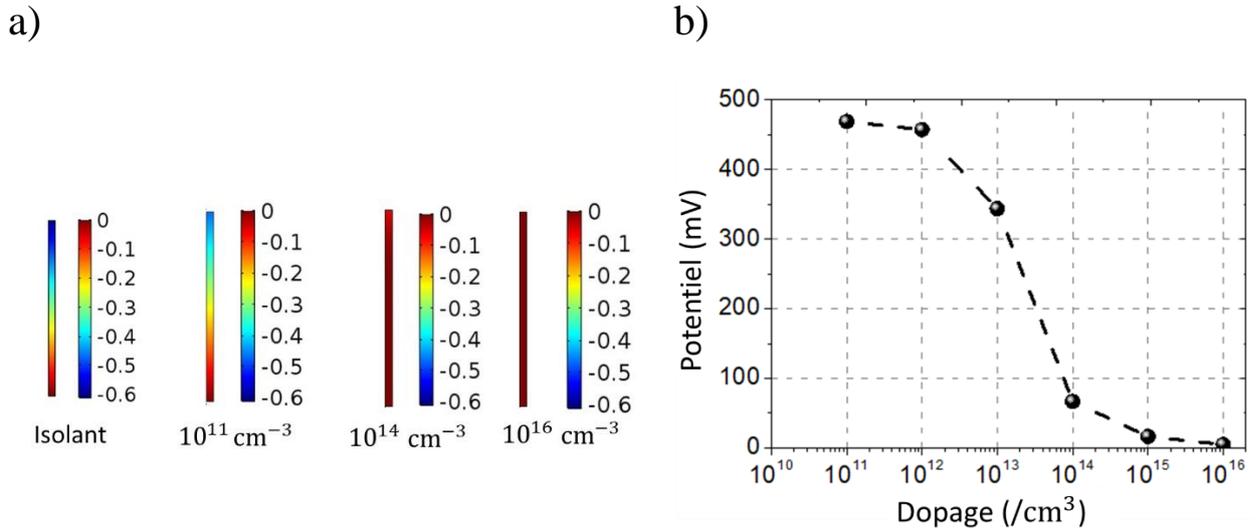
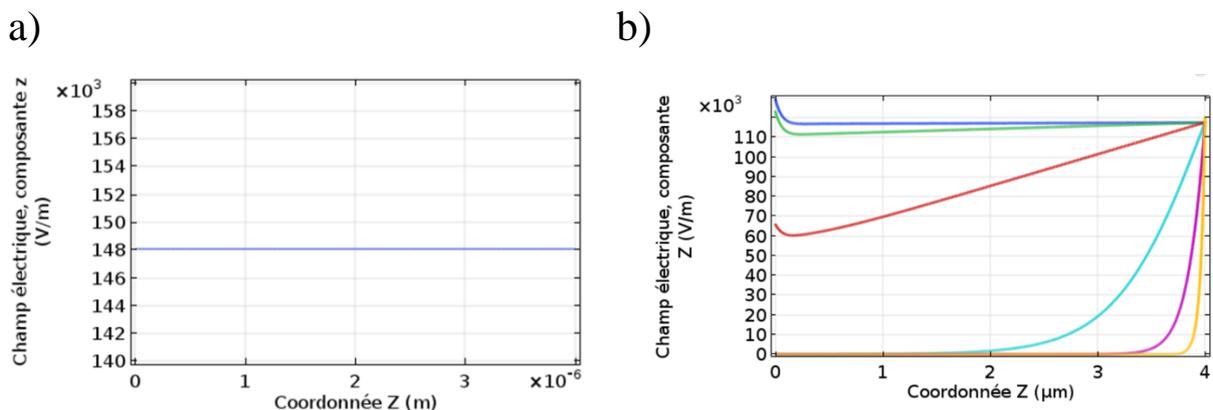


Figure 4-68: Les résultats correspondant à l'étude en fonction du dopage du dopage du NF. a) la répartition du potentiel obtenu, b) le potentiel récupéré au sommet du NF en fonction de la variation du niveau de dopage.

Les répartitions du potentiel électrique et du champ électrique le long du NF sont montrés sur la Figure 4-69. A faible niveau de dopage ($<10^{13} / \text{cm}^3$), le champ électrique dans le NF piézo-semiconducteur est préservé. Il est quasiment constant le long du NF et est comparable au cas du NF purement piézoélectrique (Figure 4-69). Cette distribution constante du champ électrique le long du NF explique une distribution linéaire du potentiel piézoélectrique le long du NF. Cependant, lorsque les charges libres sont prises en compte, l'intensité du champ électrique induite dans le NF commence à diminuer. Elle est maximale sur la face supérieure du NF, et diminue nettement le long du NF.



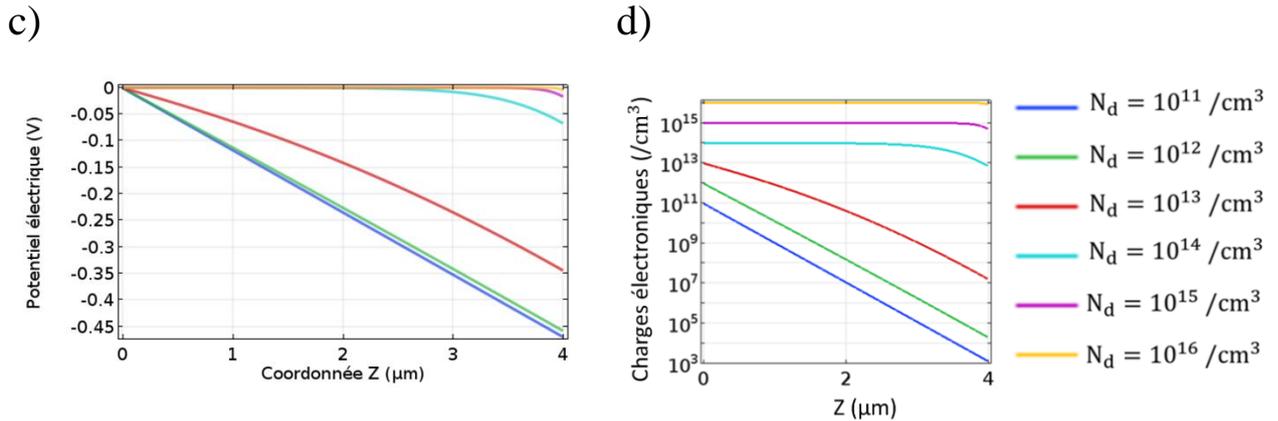


Figure 4-69: Résultats de simulation FEM obtenus en fonction du dopage du NF : a) répartition du champ électrique le long du NF non dopé; b) répartition du champ électrique le long du NF à différents niveaux de dopage; c) répartition du potentiel piézoélectrique ; d) répartition des charges électroniques.

La distribution du champ électrique et du potentiel dans le NF piézo-semiconducteur a un impact direct sur la répartition des bandes de conduction. A faible dopage, la variation linéaire du potentiel induit une inclinaison linéaire des bandes de conduction le long du NF. Cette courbure de bande entraîne une redistribution immédiate des charges libres dans les NF de ZnO. La distribution des bandes d'énergie est différente pour des niveaux de dopage supérieurs ($\geq 10^{15}$ cm⁻³), la bande de conduction est alors constante dans le volume du NF et présente une courbure sur la partie supérieure du NF.

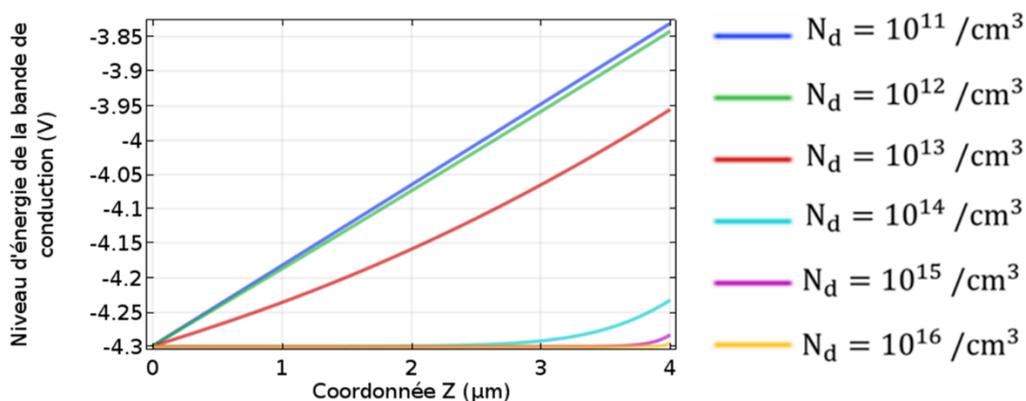


Figure 4-70: Les bandes de conduction dans le semiconducteur en fonction du dopage du NF.

Lorsqu'une force est appliquée au sommet du NF, un champ électrique est créé à l'intérieur de ce dernier. Ce champ est le résultat de la polarisation du NF piézoélectrique. En l'absence de charges libres, le potentiel piézoélectrique reste entièrement non masqué et l'amplitude de la tension résultante est égale à celle du potentiel piézoélectrique induit. L'existence des charges libres dans le NF piézo-semiconducteur dicte la répartition du potentiel piézoélectrique au sein du NF, par une redistribution des électrons dans la bande de conduction sous l'équilibre thermique, dont la quantité dépendra de la température, de la bande d'énergie ainsi que du dopage considéré. Le champ électrique résultant dans le NF repousse les électrons de la partie supérieure du NF à la partie inférieure du NF afin d'atteindre leur minimum d'énergie, les électrons s'accumulent alors sur la partie inférieure, et sont en grande partie épuisés sur la partie supérieure du NF. La bande de conduction à l'extrémité supérieure du NF monte par rapport à l'extrémité inférieure, conduisant ainsi à la création d'un potentiel électrique le long du NF, qui est le potentiel résultant. Lorsque le dopage du NF augmente, la concentration des électrons augmentent, et les donneurs ionisés, avec leurs charges positives, conduit en partie à masquer les charges négatives piézoélectriques et à équilibrer le potentiel le long du NF. Par conséquent, en augmentant la concentration en donneurs, la bande de conduction tend à être constante dans tout le NF, en réduisant la différence entre les bords de la bande de conduction aux extrémités supérieure et inférieure du NF.

4.3.4 Effet des propriétés géométriques (longueur et diamètre)

Effet de la longueur du NF piézo-semiconducteur

Afin d'étudier l'effet de la longueur, j'ai fait varier la longueur du NF entre $1\mu\text{m}$ et $4\mu\text{m}$, tout en gardant les autres paramètres constants et identiques à ceux utilisés dans le Tableau 4-30. Cette étude est réalisée pour trois niveaux de dopage : 10^{12} cm^{-3} , 10^{16} cm^{-3} , 10^{17} cm^{-3} .

Le potentiel électrique récupéré au niveau de la face supérieure du NF, en fonction de la longueur du NF, pour les trois niveaux de dopage, est représenté sur la Figure 4-71. A faible dopage (10^{12} cm^{-3}), le potentiel électrique récupéré varie linéairement en fonction de la longueur du NF. Ces résultats sont en accord avec le cas du NF purement piézoélectrique. Pour des dopages de 10^{16} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} , le potentiel piézoélectrique est constant et reste invariant avec la longueur du NF.

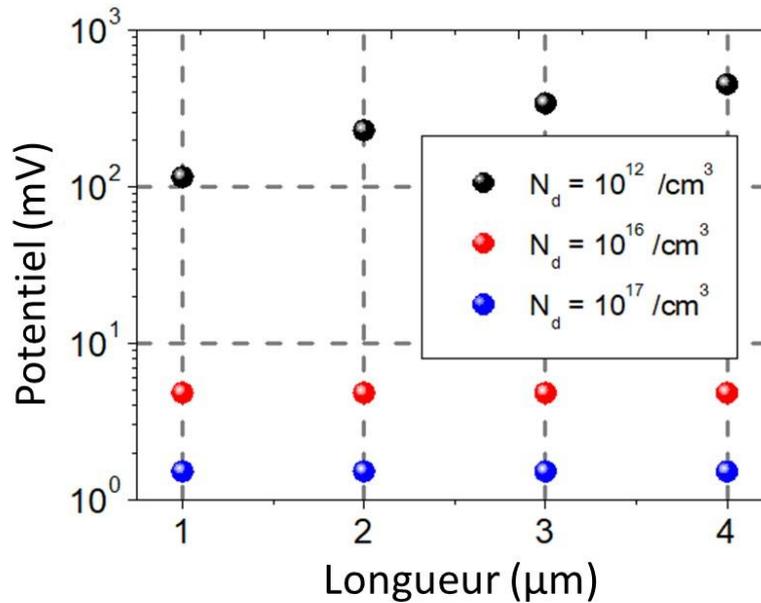


Figure 4-71: Potentiel électrique généré le long de la longueur du NF, pour 3 dopages différents.

Dans un NF piézo-semiconducteur, le potentiel piézoélectrique généré et récupéré au sommet du NF est majoritairement localisé dans la zone d'appauvrissement en porteurs libres produite dans celui-ci. En dehors de la cette zone, le potentiel piézoélectrique s'annule. La largeur de la zone d'appauvrissement en porteurs est liée au niveau de dopage dans le SC et est comparable à la longueur de Debye. A faible dopage, la longueur de Debye est d'environ $5\mu\text{m}$, et est comparable à la longueur du NF. Par conséquent le potentiel piézoélectrique maximum dépend de la longueur du NF, et varie linéairement en fonction de celle-ci. A fort dopage, la largeur d'appauvrissement diminue, et est très faible comparé à la longueur du NF, par conséquent, le potentiel piézoélectrique est indépendant de la longueur du NF.

Effet du diamètre du NF piézo-semiconducteur

Afin d'étudier l'effet du rayon du NF, j'ai fixé tous les autres paramètres et fait varier le rayon de 100 nm à 400 nm. La Figure 4-72 représente la variation du potentiel piézoélectrique en fonction du rayon du NF, pour 3 différents niveaux de dopage. Le potentiel piézoélectrique diminue quand le rayon du NF augmente, ce qui est dû à la diminution de la pression exercée sur ce dernier. En effet, en augmentant le rayon du NF, la pression appliquée au sommet du NF diminue à cause de l'augmentation de la surface supérieure du NF.

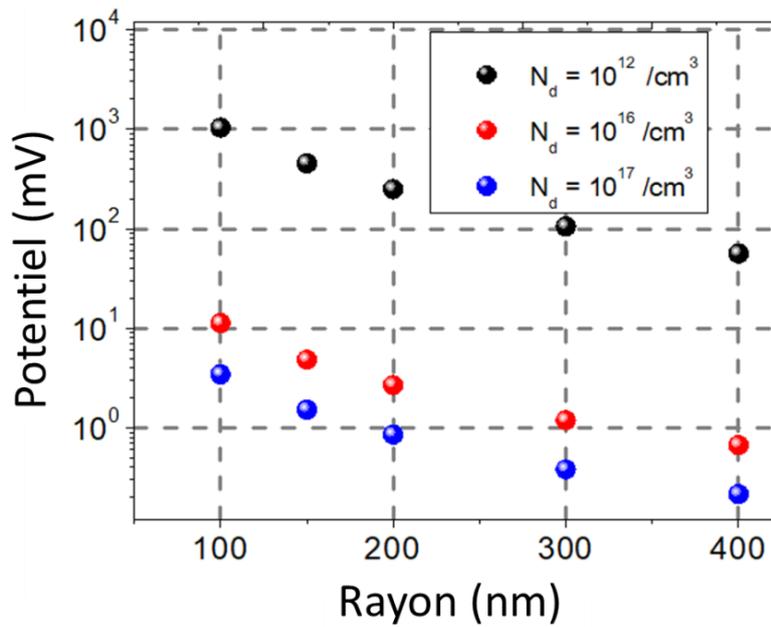


Figure 4-72: Effet du rayon du NF piézo-semiconducteur sur le potentiel électrique.

4.3.5 Effet de la force appliquée

La Figure 4-73 représente l'effet de la force appliquée sur le NF piézo-semiconducteur pour trois niveaux de dopage : 10^{12} cm^{-3} , 10^{16} cm^{-3} , 10^{17} cm^{-3} . Le potentiel piézoélectrique en fonction de la force appliquée est montré sur la Figure 4-73 en gardant les dimensions du NF identiques aux valeurs du Tableau 4-30. Dans le cas isolant et à faible niveau de dopage, le potentiel récupéré et la force présentent une relation de linéarité, ceci peut être expliqué par le fait que le potentiel dans un matériau piézoélectrique est proportionnel à la déformation générée. En présence de charges libres, la relation entre le potentiel piézoélectrique et la force appliquée n'est plus linéaire.

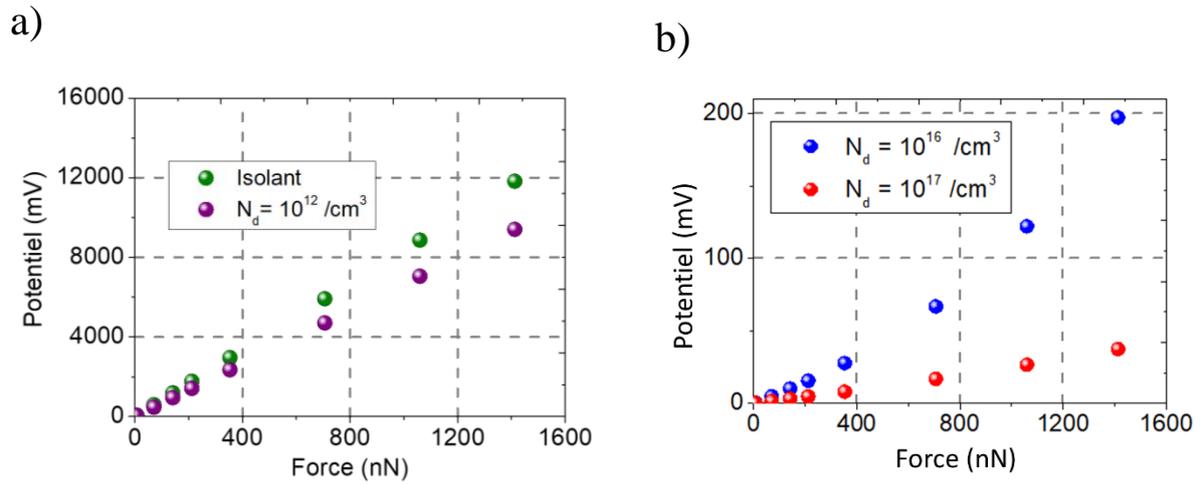


Figure 4-73: Effet de la variation de la force sur le potentiel électrique généré, pour différents niveaux de dopage. a) Cas isolant et d'un faible niveau de dopage. b) Cas d'un fort niveau de dopage.

4.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, des simulations ont été réalisées pour mieux comprendre les mécanismes en jeu dans la conversion mécano-électrique réalisée par un NF soumis à une compression mécanique. Pour cela, l'étude a été structurée en deux parties distinctes. Dans un premier temps, j'ai considéré le NF purement piézoélectrique, afin d'étudier les paramètres importants dans la récupération d'énergie, tels que la forme du NF ou l'effet de la nano structuration. Les premiers résultats ont montré que le choix du matériau est délicat car les FOMs sont définies dans des conditions précises (en régime statique ou résonant, pour une géométrie simple, en circuit ouvert) qui souvent ne correspondent pas aux applications réelles (force dynamique, PENG connecté à une charge). Si les propriétés du ZnO massif ne le mettent pas en tête des matériaux classés selon la FOM la plus souvent utilisée (produit dxg), le ZnO présente l'avantage de pouvoir être synthétisé facilement sous forme de NFs de longueur régulière et relativement bien alignés. Leur intégration dans des PENG composites donne en simulation FEM des performances prometteuses, et supérieures aux couches minces du même matériau.

En ce qui concerne l'effet de la forme du NF, j'ai montré qu'en considérant le NF piézoélectrique (mais non semiconducteur), les NFs cylindriques permettent d'atteindre une meilleure performance en potentiel et en énergie électrique. Cependant, en perspective à ce travail, il faudrait prolonger cette étude en utilisant le modèle prenant en compte les propriétés semi-conductrices du ZnO.

Dans la deuxième partie, j'ai développé un modèle numérique prenant en compte également les propriétés semi-conductrices du ZnO. Cette étude est rendue possible en réalisant un couplage entre deux modules existants du logiciel COMSOL. Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés : le niveau de dopage et les dimensions géométriques. Dans un premier temps, l'effet du dopage a été exploré. Les premiers résultats ont permis de montrer qu'il existe un dopage seuil au-dessus duquel le potentiel généré par le NF piézo-semiconducteur est quasi totalement masqué et s'annule. Ceci est à relativiser étant donné les valeurs de tension mesurées sur nos prototypes, ce qui laisse penser que d'autres phénomènes entrent en jeu, par exemple les charges de surface liées au piégeage du niveau de Fermi. Afin de fabriquer des PENGs performant, il faut néanmoins faire attention à la valeur du dopage intrinsèque des NFs, et essayer de le diminuer. Dans un second temps, l'effet des dimensions géométriques a été évalué, tels que la

longueur et le diamètre des NFs. En présence d'un dopage élevé, le potentiel résultant est indépendant de la longueur du NF. Par contre, lorsque le rayon du NF augmente, le potentiel généré a tendance à diminuer, quel que soit le niveau de dopage. L'effet de la force appliquée au NF a enfin été étudié et nous avons montré que le potentiel piézoélectrique est très influencé par celle-ci. A fort niveau de dopage, la force agit non linéairement sur le potentiel généré, contrairement au cas purement piézoélectrique, où le potentiel piézoélectrique varie linéairement avec la force. D'après les résultats expérimentaux, les PENGs permettent de récupérer un potentiel piezoelectrique non nul à fort dopage de NFs. Afin de fournir une explication, nous pouvons utiliser ce modèle développé, en prenant en compte des charges surfaciques qui peuvent exister à l'interface des NFs.

Références bibliographiques:

- [1] Defosseux M, Allain M, Defay E and Basroux S 2012 Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process *Sensors Actuators A Phys.* **188** 489–94
- [2] Anton S R and Sodano H A 2007 A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006) *Smart Mater. Struct.* **16** R1
- [3] Wang D, Fotinich Y, Carman G P, Wang D, Fotinich Y and Carman G P 1998 Influence of temperature on the electromechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics Influence of temperature on the electromechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics *Appl. Phys.* **83**
- [4] Fang J, Wang X and Lin T 2011 Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibre membranes *J. Mater. Chem.* **21** 11088–91
- [5] Zhao M H, Wang Z L and Mao S X 2004 Piezoelectric characterization individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope *Nano Lett.* **4** 587–90
- [6] Espinosa H D, Bernal R A and Minary-jolandan M 2012 A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires *Adv. Mater.* **24**
- [7] Ku N, Huang J, Wang C, Fang H and Liu C 2012 Crystal face-dependent nanopiezotronics of an obliquely aligned InN nanorod array *Nano Lett.* **12** 562–568
- [8] Xiang H J, Yang J, Hou J G, Zhu Q, Xiang H J, Yang J, Hou J G and Zhu Q 2006 Piezoelectricity in ZnO nanowires: A first-principles study *Appl. Phys. Lett.* **89** 87–90
- [9] Agrawal R and Espinosa H D 2011 Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. A first principles investigation *Nanoletters* **11** 786–90
- [10] Priya S 2010 Criterion for material selection in design of bulk piezoelectric energy harvesters *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **57** 2610–2

- [11] Cao X, Chiang W, King Y and Lee Y 2007 Feedforward and feedback DC – DC PWM boost converter for vibration power generator system *IEEE Trans. Power Electron.* **22** 679–85
- [12] S P Beeby, R N Torah, MJ Tudor, P Glynn-Jones, T O'Donnell C Rs and S R 2007 A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting *J. Micromechanics Microengineering* **17** 1257–1265
- [13] Mitcheson P D, Member S, Green T C, Member S, Yeatman E M and Holmes A S 2004 Architectures for vibration-driven micropower generators *J. microelectromechanical Syst.* **13** 429–40
- [14] Mitcheson B P D, Ieee M, Yeatman E M, Ieee S M, Rao G K, Ieee S M, Holmes A S, Ieee M, Green T C and Ieee S M 2008 Energy harvesting from human and machine motion for wireless electronic devices *Proc. IEEE* **96** 1457–86
- [15] Hinchet R 2016 *Etude électromécanique de nanofils piézoélectriques semi conducteurs. Application aux capteurs et recuperateurs d'énergie mecaniques* (Université de Grenoble)
- [16] Serairi L, Yu D and Leprince-Wang Y 2016 Numerical modeling and simulation of ZnO nanowire devices for energy harvesting *Phys. status solidi* **13** 683–7
- [17] Hinchet R, Lee S, Ardila G, Montès L, Mouis M and Wang Z L 2014 Performance optimization of vertical nanowire-based piezoelectric nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* **24** 971–7
- [18] Tao R 2018 *Piezoelectric generators based on semiconducting nanowires : simulation and experiments* (UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES)
- [19] Fu J, Hou Y, Gao X, Zheng M and Zhu M 2018 Highly durable piezoelectric energy harvester based on a PVDF flexible nanocomposite filled with oriented BaTi2O5 nanorods with high power density *Nano Energy* **52** 391–401
- [20] Tao R, Ardila G, Montes L and Mouis M 2015 Modeling of semiconducting piezoelectric nanowires for mechanical energy harvesting and mechanical sensing *Nano Energy* **14** 62–76
- [21] Poulin G 2004 *Contribution au developpement d'un generateur piezoeletrique pour application nomades* (UNIVERSITE PARIS XI ORSAY)
- [22] Shin S H, Kim Y H, Lee M H, Jung J Y, Seol J H and Nah J 2014 Lithium-doped zinc oxide nanowires-polymer composite for high performance flexible piezoelectric nanogenerator *ACS Nano* **8** 10844–50
- [23] Park K Il, Lee M, Liu Y, Moon S, Hwang G T, Zhu G, Kim J E, Kim S O, Kim D K, Wang Z L and Lee K J 2012 Flexible nanocomposite generator made of BaTiO3 nanoparticles and graphitic carbons *Adv. Mater.* **24** 2999–3004
- [24] Kang P G, Lee T K, Ahn C W, Kim I W, Lee H H, Choi S B, Sung K D and Jung J H

- 2015 Vertically aligned epitaxial KNbO₃ nanorod array for piezoelectric energy harvester and second harmonic generator *Nano Energy* **17** 261–8
- [25] Catti M, Noel Y and Dovesi R 2003 Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations *J. Phys. Chem. Solids* **64** 2183–90
- [26] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P and Fiorentini V 2001 First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory *Phys. Rev. B* **64** 45208
- [27] Wang Z L and Song J 2006 Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays *Science (80-.)*. **312** 242–6
- [28] Araneo R, Lovat G, Burghignoli P and Falconi C 2012 Piezo-semiconductive quasi-1D nanodevices with or without anti-symmetry *Adv. Mater.* **24** 4719–24
- [29] Araneo R and Falconi C 2013 Lateral bending of tapered piezo-semiconductive nanostructures for ultra-sensitive mechanical force to voltage conversion *Nanotechnology* **24** 265707
- [30] Gao Y and Wang Z L 2009 Equilibrium potential of free charge carriers in a bent piezoelectric semiconductive nanowire *Nano Lett.* **9** 1103–10
- [31] Mantini G, Gao Y, Falconi C and Wang Z L 2009 Equilibrium piezoelectric potential distribution in a deformed ZnO nanowire *Nano Res.* **2** 624–9
- [32] Romano G, Mantini G, Carlo A Di, Amico A D, Falconi C and Wang Z L 2011 Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators *Nanotechnology* **22** 465401
- [33] Graton O *Modélisations multi-physiques de la génération piézoélectrique à l'aide de nanofils d'Oxyde de Zinc* (Université Francois Rabelais de TOURS)
- [34] Tao R, Mouis M and Ardila G 2018 Unveiling the influence of surface fermi level pinning on the piezoelectric response of semiconducting nanowires *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700299