

Titre: Propriétés piézoélectriques des alliages d'oxyde de zinc: étude ab-initio
Title: initio

Auteur: Alexandre Py-Renaudie
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Py-Renaudie, A. (2019). Propriétés piézoélectriques des alliages d'oxyde de zinc: étude ab-initio [Master's thesis, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3973/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3973/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins, & Rémo A. Masut
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Propriétés piézoélectriques des alliages d'oxyde de zinc: étude ab-initio

ALEXANDRE PY-RENAUDIE
Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique

Août 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Propriétés piézoélectriques des alliages d'oxyde de zinc: étude ab-initio

présenté par **Alexandre PY-RENAUDIE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

David MÉNARD, président

Remo MASUT, membre et directeur de recherche

Patrick DESJARDINS, membre et codirecteur de recherche

Sébastien FRANCOEUR, membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais commencer cette section par remercier les membres de mon jury, le président de jury le Professeur David Ménard ainsi que le Professeur Sébastien Francoeur d'avoir accepté d'évaluer ce travail de maîtrise.

Je voudrais aussi adresser un grand merci à mes directeurs de maîtrise, Patrick Desjardins et Remo Masut. Vous avez toujours été disponibles au cours de ma maîtrise, et cela aura été un véritable plaisir de travailler avec vous durant ces deux années. Ce mémoire ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui sans votre soutien et votre aide continue.

Le travail présenté ici a aussi été largement supporté par l'expertise de Michel Côté, qui aura toujours été présent au cours de ma maîtrise pour soutenir et guider mes efforts autour du logiciel ABINIT. Sa rigueur m'aura permis d'éviter bien des écueils, et je l'en remercie chaleureusement.

Dans le même esprit, je tiens à remercier tout particulièrement Patrick Daoust, avec qui j'ai eu la chance de travailler pendant cette maîtrise. Tu as toujours été disponible pour discuter, et ton perfectionnisme m'a permis de raffiner le travail présenté dans ce mémoire.

J'aimerais remercier ma copine, Audrey Nsamela, qui a été un soutien incroyable. Tu es certainement la meilleure chose qui me soit arrivée à Montréal.

Plus généralement, j'aimerais remercier mes amis et collègues de bureau, Julien Brodeur, Elad Eizner et Patrick Lavoie pour m'avoir empêché avec succès de travailler à l'occasion de nombreuses pauses cafés. Plus sérieusement, je tiens à vous remercier pour les discussions que nous avons eue, et plus généralement pour le temps que nous avons passé ensemble dans ce bureau et à l'extérieur. Évidemment, je remercie aussi les membres des "nanopartygirls" pour les nombreuses pause lunch passées ensemble ainsi que les soirées karaokés et autres réjouissances.

Je tiens aussi à remercier les ingénieurs de Calcul Québec, en particulier Huizhong Lu, qui m'a toujours grandement aidé au cours du travail sur le supercalculateur Mp2 puis Mp2b.

Enfin, je ne peux pas terminer cette section sans remercier ma famille. Vous avez toujours été là pour soutenir mes efforts, même de l'autre côté de l'Atlantique.

Merci à tous.

RÉSUMÉ

Les matériaux piézoélectriques ont une grande importance technologique et sont utilisés dans divers dispositifs tels que des résonateurs, des transducteurs, des récupérateurs d'énergie, etc. Cependant, l'un des candidats les plus prédominants parmi les matériaux piézoélectriques est basé sur le plomb, ce qui conduit à un certain nombre de problèmes de santé publique et environnementale. Il est donc important d'étudier les matériaux de substitution, et parmi les concurrents le ZnO est particulièrement intéressant. Il présente le coefficient piézoélectrique d_{33} le plus élevé parmi les isolants piézoélectriques binaires à structure tétraédrique. Le ZnO est par ailleurs biocompatible et beaucoup plus respectueux de l'environnement que le plomb, ce qui ouvre la porte à de nombreuses applications en particulier dans le domaine biomédical. Ce mémoire de maîtrise porte sur les propriétés piézoélectriques des alliages à base de ZnO. Nous présentons d'abord une définition des coefficients piézoélectriques d'intérêt. Notre travail repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Nous présentons brièvement ces méthodes, car elles sont essentielles à la compréhension du travail présenté. Grâce à ces méthodes, il est possible de simuler les propriétés du système d'électrons qui constitue notre système d'intérêt, en particulier les propriétés piézoélectriques du ZnO. Les résultats obtenus dans la littérature pour ce type de méthode sont présentés et discutés.

Afin d'améliorer les coefficients piézoélectriques d_{33} et e_{33} , plusieurs stratégies sont discutées, à savoir la substitution d'un atome de zinc, l'impact de la concentration de ce substituant et enfin l'impact de la déformation. Nous avons décidé d'étudier le sujet à l'aide de la méthode DFPT utilisant la fonctionnelle LDA (approximation de la densité locale) implémentée dans le logiciel ABINIT sous le formalisme PAW (Projector Augmented Wave) avec la bibliothèque JTH. Notre travail porte principalement sur les supercellules à 32 atomes (soit une concentration de 6.25 % atomique dans le sous-réseau métallique), avec les meilleures performances pour les alliages sans contrainte obtenus pour $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ et $\text{Zn}_{15}\text{LaO}_{15}\text{N}$. Ces composés atteignent respectivement un coefficient piézoélectrique d_{33} de 17,5 pC/N et 18 pC/N et un coefficient e_{33} de 1,7 C/m². Sous une déformation biaxiale dans le plan de 1%, l'alliage $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ affiche un coefficient de 2,6 C/m² qui correspond à une amélioration de 100% par rapport au ZnO. Nous avons ensuite démontré que le coefficient piézoélectrique e_{33} dépendait linéairement du ratio de cellule c/a selon une pente de ≈ -9 C/m². Cela nous permet de prédire rapidement et efficacement le coefficient piézoélectrique e_{33} d'alliages de ZnO en minimisant les ressources informatiques requises.

ABSTRACT

Piezoelectric materials are of great technological importance, being used in various applications such as resonators, transducers and energy harvesters. However, some of the most prominent candidates among piezoelectric materials are lead based ceramics leading to a number of environmental and public health issues.

It is thus important to investigate alternative materials, and among the competitors ZnO is particularly interesting. It displays the highest piezoelectric coefficient d_{33} among pristine tetrahedrally bonded piezoelectric insulators. It is also environment-friendly, and fairly biocompatible which opens possibilities for biomedical applications.

This master thesis focuses on the piezoelectric properties of ZnO-based alloys. We first present a definition of the piezoelectric coefficients of interests. Our work relies on the density functional theory (DFT) and density functional perturbation theory (DFPT). We present briefly these methods, as they are essential to the understanding of this work. They allow us to simulate the properties of an interacting electron system, in particular the piezoelectric properties of ZnO. The results obtained in the literature using this approach are presented and discussed.

In order to improve the piezoelectric coefficients e_{33} and d_{33} , several strategies are discussed, namely the substitution of a zinc atom, the impact of the concentration of this substituent and finally the impact of applied strain.

We decided to investigate the subject applying the DFPT method using the LDA (Local Density Approximation) functional implemented on the ABINIT software under the PAW (Projector Augmented Wave) formalism with the JTH library. Our work mostly focuses on 32 atoms supercells (a 6.25 concentration on substituent in the metal sublattice), with the best performances for unstrained alloys obtained for $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ and $\text{Zn}_{15}\text{LaO}_{15}\text{N}$. They exhibit respectively a 17.5 pC/N and 18 pC/N d_{33} piezoelectric coefficient and a 1.7 C/m² e_{33} coefficient. Under a 1% biaxial in plane strain the $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ alloy display an e_{33} coefficient of 2.6 C/m² which is a 100% improvement over pristine ZnO.

We have established that for ZnO-based alloys, the piezoelectric coefficient e_{33} depends linearly on the cell ratio c/a , with a slope of ≈ -9 C/m². This linear correlation allows for quick and reliable predictions of the piezoelectric e_{33} coefficient of promising ZnO-based alloys with very little computational effort.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiii
LISTE DES ANNEXES	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES	3
2.1 Piézoélectricité : définitions et présentation des tenseurs d'intérêt	3
2.2 Simulations ab-initio : fondements des méthodes de calculs utilisées	6
2.2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn	6
2.2.2 Approche de Kohn-Sham et fonctionnelles d'échange et corrélation	8
2.2.3 Polarisation dans les matériaux cristallins via la phase de Berry	11
2.2.4 Calculs DFPT	14
CHAPITRE 3 REVUE DE LITTÉRATURE	16
3.1 Simulations ab-initio des propriétés du ZnO	16
3.2 Résultats expérimentaux pour des alliages à base de ZnO	18
3.3 Impact de la substitution sur les performances PE	20
3.4 Impact de la concentration sur les performances PE	22
3.5 Impact de la contrainte sur les performances PE	23
3.6 Synthèse	26
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE	27
4.1 Étapes de calcul	27

4.2	Étude de convergence	29
CHAPITRE 5 ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SYSTEMES CHARGÉS DANS ABINIT		32
CHAPITRE 6 ARTICLE 1 : <i>AB INITIO</i> PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF WURTZITE ZnO-BASED ALLOYS : IMPACT OF THE c/a CELL RATIO		36
6.1	En-tête de l'article	37
6.2	Abstract	37
6.3	Introduction	38
6.4	Methodology	39
6.5	Results	41
6.5.1	Properties of pristine ZnO	41
6.5.2	Properties of ZnO-based alloys	43
6.5.3	Strained systems	46
6.5.4	Effect of concentration	48
6.6	Discussion	49
6.6.1	Potential PE performance estimation by geometric calculations	49
6.6.2	Impact of concentration and strain on tensor symmetries	51
6.6.3	Non-linearity close to the wurtzite/hexagonal phase transition	53
6.7	Conclusion	54
6.8	Acknowledgements	54
6.9	Conflict of interest	54
6.10	References	55
6.11	Supplementary materials	57
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE		60
7.1	Coût énergétique	60
7.2	Non-linéarité et transition de phase	61
7.3	Comparaison avec les PZT	63
CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		64
8.1	Synthèse des travaux	64
8.2	Limitations de la solution proposée	64
8.3	Améliorations futures	65
RÉFÉRENCES		66

ANNEXES 71

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Paramètres géométriques du ZnO calculés par Wu et al, avec a et c en angstroms ; u est un paramètre interne adimensionnel	17
Tableau 3.2	Coefficients piézoélectriques figés $(e_{ij})^0$ (C/m ²), ions relaxés e_{ij} (C/m ²), et ions relaxés d_{ij} (pC/N) du ZnO calculés par Wu et al, et coefficients piézoélectriques e_{ij} (C/m ²) et d_{ij} (pC/N) expérimentaux du ZnO mesurés par Catti et al.	18
Tableau 3.3	coefficients piézoélectrique d_{33} en pC/N d'alliages Zn _{1-x} X _x O avec X = Fe, Co, Mn, V, Cr et Cu en structure wurtzite déposés sous forme de films minces	19
Tableau 3.4	coefficients piézoélectrique d_{33} en pC/N d'alliages Zn _{1-x} X _x O avec X = Fe, Ag, Ni, Co, Cu, Ce, Eu, Gd, Mg, Mn, La, V, Cr et Y en structure wurtzite par ordre croissant de d_{33}	19
Table 6.1	Comparison between calculated and experimental values of lattice constants and band gap energy for wurtzite ZnO	41
Table 6.2	Comparison of calculated and experimental values of piezoelectric stress e_{ij} , piezoelectric strain d_{ij} and stiffness C_{ij} non-zero matrices components in the Voigt notation for wurtzite ZnO	42
Table 6.3	piezoelectric stress coefficients (d_{ij}) in Voigt notation calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain (coefficients in pC/N)	57
Table 6.4	piezoelectric strain coefficients (e_{ij}) in Voigt notation calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain (coefficients in pC/N)	58
Table 6.5	stiffness coefficients coefficients (C_{ij}) in Voigt notation calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain (coefficients in pC/N)	58

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Représentation graphique de l'approche (ou ansatz) de Kohn-Sham	8
Figure 2.2	Représentation graphique de la méthode de résolution auto-consistante des équations de Kohn-Sham	11
Figure 3.1	Coefficient piézoélectrique e_{33} (cercles) et contribution ioniques e_{33i} (triangles) des composés $Zn_{15}XO_{16}$ pour a) et $Zn_{35}XO_{36}$ pour b) avec $X = Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ga, Ge, V, Rb, Sr, In, Sn$ et Nb en structure wurtzite	20
Figure 3.2	Ratio de cellule c/a (carrés bleus) et constante piézoélectrique e_{33} (cercles noirs) des composés $A_{0,5}Zn_{0,5}O$ avec $A = Mg, Ca, Sr$ et Ba en structure wurtzite	21
Figure 3.3	Ratio de cellule c/a (carrés bleus) et constante piézoélectrique e_{33} (cercles noirs) des composés $Ca_xZn_{1-x}O$ avec $x = 0,0; 0,25; 0,5$ en structure wurtzite et $0,75; 1,0$ en structure hexagonale	23
Figure 3.4	a) coefficient piézoélectrique e_{33} , b) coefficient de rigidité C_{33} , c) coefficient piézoélectrique d_{33} et d) contrainte η_{33} dans la direction c des composés $Zn_{35}XO_{36}$ avec $X = Zn, V, Sn, Nb, K$ et Ca en structure wurtzite pour une supercellule de 72 atomes	25
Figure 4.1	Zone de Brillouin pour le ZnO avec les différents points d'intérêt représentés	28
Figure 4.2	Structure de bande pour une supercellule de ZnO de 32 atomes	28
Figure 4.3	Résultats de l'étude de convergence en $ecut$ pour les coefficients e_{33} et d_{33} dans une cellule élémentaire de ZnO contenant 4 atomes et de la convergence en k points pour ces mêmes coefficients dans une supercellule de ZnO contenant 32 atomes	30
Figure 5.1	Évolution du paramètre de maille a (en Bohr) pour les métaux alcalins dans le cas d'une charge de 0 à 0.25 charges unitaires électroniques	33
Figure 5.2	Évolution des paramètre de maille a et c (en Bohr) ainsi que du ratio de cellule c/a pour le ZnO dans le cas d'une charge de 0 à 0.25 charges unitaires électroniques	34
Figure 6.1	Schematic representation of a typical simulated $Zn_{15}XO_{16}$ alloy supercell (X refers to the Zn substituent, depending on the considered alloy) rendered with the VESTA software based on structural parameters calculated following a DFT relaxation process.	40

Figure 6.2	a) c/a cell ratio, b) band gap E_g , c) Total piezoelectric stress coefficient e_{33} , d) clamped piezoelectric stress coefficient e_{33}^0 , e) Born effective charge (dots for the cell average and squares for the substituent), f) stiffness coefficient C_{33} , g) total piezoelectric strain coefficient d_{33} and h) absolute value of the total piezoelectric stress coefficient d_{31} . All calculations were carried out on 2x2x2 supercells for ternary $Zn_{15}XO_{16}$ alloys (X = substitute element) and quaternary $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys. (The only 16 atoms alloy, Zn_7YO_7N was simulated with a 1x2x2 supercell but are not presented here, only in Figure 3). Data for S and Se are not displayed in d) and e) because they are oxygen substituents. Results are grouped by columns of the periodic table.	44
Figure 6.3	Calculated e_{33} coefficient vs c/a cell ratio for ternary $Zn_{15}XO_{16}$ (X = substitute element) and quaternary $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys. The straight dashed line, a least-square fit to the unstrained data, has a slope of $-9 C/m^2$ with a coefficient of determination of 0.98. The 32 atoms strained cells are for strained $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys and 16 atoms strained cells refer to Zn_7YO_7N alloys. As explained in the text, it is not possible to calculate the piezoelectric coefficient using DFPT for alloys that do not exhibit a sufficiently large DFT band gap. The c/a values for such example alloys are indicated using dotted lines, namely $Zn_{15}FeO_{16}$, $Zn_{15}RuO_{16}$ and $Zn_{15}OsO_{16}$	45
Figure 6.4	Evolution of the a) e_{33} coefficient, and of its components b) e_{33}^0 , c) Z_{33} and d) $\frac{\partial \bar{u}}{\partial \epsilon_3}$ as a function of strain for $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys. The round symbols represent average values over the supercell, while square symbols refer to local values associated with the substituent.	47
Figure 6.5	Periodic table indicating the calculated cell ratios c/a (upper value) and e_{33} coefficient in C/m^2 (lower value) for ternary $Zn_{15}XO_{16}$ alloys. As explained in the text, it is not possible to calculate the piezoelectric coefficient using DFPT for alloys that do not exhibit a sufficiently large DFT band gap. The estimated e_{33} coefficient values for those alloys have been interpolated as shown in Fig. 3 and are indicated in italics in Fig. 5.	50
Figure 6.6	Band structure of ZnO, calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain	57

Figure 6.7	a) Calculated C_{33} coefficients versus cell ratio c/a for $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys, b) Calculated C_{33} coefficients versus applied strain for $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys. The dashed line represents the value of C_{33} obtained for an unstrained alloy.	59
Figure A.1	Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $Zn_{15}BeO_{16}$	71
Figure A.2	Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $Zn_{15}MgO_{16}$	72
Figure A.3	Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $Zn_{15}CaO_{16}$	72
Figure A.4	Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $Zn_{15}SrO_{16}$	73
Figure A.5	Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $Zn_{15}BaO_{16}$	73

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a	Paramètre de maille a du système cristallin hexagonal
c	Paramètre de maille c du système cristallin hexagonal
c/a	Ratio de cellule
c_{ijkl}	Tenseur de rigidité mécanique
C_{ij}	Coefficient de rigidité en notation de Voigt
D	Vecteur de déplacement électrique
d_{ikj}	Tenseur piézoélectrique de déformation
d_{ij}	Coefficient piézoélectrique de déformation en notation de Voigt
DFPT	Density Functional Perturbation Theory
DFT	Density Functional Theory
E	Vecteur de champ électrique
$E_{Hartree}$	Énergie de Hartree
E_G	Énergie de bande interdite
E_{HK}	Énergie du système d'électrons obtenue grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn
E_{ee}	Énergie d'interaction électron-électron
E_{XC}	Énergie d'échange et de corrélation
e	Charge élémentaire
e_{ikj}	Tenseur piézoélectrique de contrainte
e_{ij}	Coefficient piézoélectrique de contrainte en notation de Voigt
$e_{33}^{(0)}$	Coefficient piézoélectrique figé de contrainte en notation de Voigt
e_{33i}	Contribution ionique au coefficient piézoélectrique de contrainte en notation de Voigt
$f_{e_{33}}$	Exposant critique lié au coefficient e_{33}
GGA	Generalized Gradient Approximation
\hat{H}	Hamiltonien
j	Vecteur de densité de courant
k	Vecteur d'onde
LDA	Local Density Approximation
$n_i(\mathbf{r})$	Densité électronique de l'état i en \mathbf{r}
$n_{aux}(\mathbf{r})$	Densité électronique du système auxiliaire
P	Vecteur de polarisation
PAW	Projector Augmented Wave method

PE	Piézoélectrique
r_i	Vecteur position de l'électron i
\mathbf{r}	Vecteur position
\mathbf{T}	Tenseur de contrainte mécanique
\hat{T}	Énergie cinétique des électrons
TB	Terabyte
u	Paramètre interne de la structure wurtzite
$u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$	Fonction de Bloch
V_{ee}	Potentiel d'interaction électron-électron
V_{ext}	Potentiel externe
V_{XC}	Potentiel d'échange et de corrélation
ϵ_{ik}	Tenseur diélectrique
ϵ_i	Énergie propre de l'état propre i pour l'équation de Schrödinger à N électrons
λ	Paramètre de transformation adiabatique
η	Tenseur de déformation
Ψ_i	État propre i dans le système réel à N électrons après l'approximation de Born-Oppenheimer
ψ_i	État propre i dans le système auxiliaire à N électrons
ρ	Ratio de cellule réduit
Ω	Volume de la cellule unitaire

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Statistiques géométriques	71
----------	-------------------------------------	----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La piézoélectricité est un phénomène qui a été découvert relativement tôt dans l'histoire des sciences, puisque Pierre et Jacques Curie ont prédit et observé le phénomène dès 1880 [1]. Dans les années qui suivirent, la piézoélectricité suscita un certain nombre de recherches théoriques principalement pour investiguer les structures cristallines piézoélectriques. Ainsi en 1910 Woldemar Voigt publie Lehrbuch der Kristallphysik [2] où il définit la notation de Voigt, encore utilisée aujourd'hui pour décrire les phénomènes piézoélectriques de manière tensorielle.

Avant de nous engager dans une perspective scientifique, parlons un peu de ce que représente le marché des piézoélectriques. D'après une étude récente (février 2019) réalisée par Adroit Market Research [3], le marché mondial des matériaux piézoélectriques représentera d'ici à 2025 1,7 milliards de dollars US. Toujours d'après cette étude, l'un des secteurs principaux d'application des piézoélectriques est l'industrie aérospatiale. Il s'agit donc d'une classe de matériaux présentant un intérêt technologique tout particulier, sur un marché mondial conséquent.

En effet, les matériaux piézoélectriques permettent de réaliser de nombreux dispositifs indispensables, comme par exemple des transducteurs utilisés pour contrôler le bruit et les vibrations dans des structures mécaniques [4]. On utilise aussi les piézoélectriques dans des capteurs ou des actuateurs micromécaniques (MEMS) [5]. Cela permet de développer par exemple des dispositifs de récupération d'énergie [6] à l'échelle microscopique. Une approche plus récente consiste à utiliser ces matériaux dans des applications biomédicales, en tant que capteurs, pompes ou encore dispositifs microfluidiques [7].

Ce large éventail d'applications démontrent toute l'importance de ces matériaux, ainsi que l'intérêt évident qu'il y a à tenter de mieux comprendre leur fonctionnement et à améliorer les performances des matériaux existants. Parmi eux, l'oxyde de zinc est particulièrement attrayant. En effet, il est relativement aisé de faire croître du ZnO avec une bonne cristallinité, et le matériau est considéré comme biocompatible (un critère indispensable pour des applications biomédicales) [7].

L'objectif de ce travail de maîtrise est d'identifier des alliages piézoélectriques à base de ZnO présentant des coefficients piézoélectriques les plus élevés possible et d'expliquer les mécanismes d'amélioration des performances piézoélectriques. Nous aurons recours pour cela à des techniques de calculs ab-initio que nous allons introduire dans la suite du document.

Ce mémoire débute par une introduction des concepts de base nécessaires à la bonne compréhension du travail présenté. Nous présentons ensuite une revue de littérature, portant sur les performances piézoélectriques du ZnO ainsi que les stratégies connues d'amélioration de ces performances. Nous discutons ensuite de la méthodologie utilisée au cours du travail de maîtrise, avant de présenter les résultats de nos travaux.

Ceux-ci sont séparés en deux parties, la première portant sur les systèmes chargés. La seconde partie est un article scientifique qui discute de l'impact du ratio de cellules sur les propriétés piézoélectriques d'alliages à base de ZnO.

Ces résultats seront discutés avant d'arriver à la conclusion de ce mémoire. Des résultats complémentaires sont présentés en annexe.

CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES

2.1 Piézoélectricité : définitions et présentation des tenseurs d'intérêt

Nous avons parlé dans l'introduction de piézoélectricité, mais sans formellement définir le phénomène. Dans cette section, nous allons donc préciser le formalisme décrivant la piézoélectricité ainsi que les tenseurs d'intérêt. Nous allons discuter plus particulièrement la théorie linéaire de la piézoélectricité, qui est celle que nous avons utilisée au cours de ce mémoire. La convention de notation tensorielle utilisée dans le document est la notation d'Einstein.

Les matériaux piézoélectriques, quand ils sont soumis à une déformation, produisent un moment électrique dont l'amplitude est proportionnelle à la déformation appliquée. C'est l'effet piézoélectrique direct. Au contraire, l'application d'un champ électrique produit des déformations dans le matériau : c'est l'effet piézoélectrique inverse. Cette section se base en grande partie sur le standard IEEE Piezoelectricity [8].

Le tenseur de déplacement électrique, noté \mathbf{D} , est défini par la relation suivante :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.1)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, \mathbf{E} le vecteur du champ électrique et \mathbf{P} le vecteur de polarisation. Le tenseur de contrainte mécanique est noté \mathbf{T} .

Cela nous permet d'introduire les équations constitutives de la piézoélectricité linéaire :

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E \eta_{kl} - e_{ijk}^S E_k, \quad (2.2)$$

$$D_i = e_{ikl} \eta_{kl} + \epsilon_{ij}^\eta E_j, \quad (2.3)$$

Concrètement, l'équation 2.2 nous dit que la contrainte mécanique T_{ij} dans un matériau piézoélectrique dépend proportionnellement de deux tenseurs :

- la déformation du matériau, η_{kl} , multiplié par le coefficient correspondant du tenseur de rigidité mécanique c_{ijkl}^E ;
- l'intensité du champ électrique appliqué au matériau, E_k , multiplié par le coefficient correspondant du tenseur piézoélectrique de contrainte e_{ijk}^S .

Quant à l'équation 2.3, cela indique que le déplacement électrique D_i défini dans l'équation

2.1 dépend proportionnellement de deux tenseurs :

- la déformation du matériau, η_{kl} , multiplié par le coefficient correspondant du tenseur piézoélectrique de déformation e_{ikl} ;
- l'intensité du champ électrique appliqué au matériau, E_k , mutliplié par le coefficient correspondant du tenseur diélectrique ϵ_{ij} .

On peut proposer une version alternative de ces équations, qui permet de définir le tenseur piézoélectrique de déformation \mathbf{d} :

$$\eta_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{ijk} E_i, \quad (2.4)$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \epsilon_{ik}^T E_k, \quad (2.5)$$

Cependant, cette notation tensorielle est peu utilisée. On lui préfère la notation de Voigt [2] (aussi appelée notation matricielle par Nye [9]) qui consiste à écrire les tenseurs sous une forme matricielle condensée. Pour cela, on remplace les indices i,j et k,l par les indices p et q respectivement, avec i,j,k,l qui prennent les valeurs 1,2 et 3 et p,q qui prennent les valeurs 1,2,3,4,5,6. On définit ainsi

$$c_{ijkl}^E \Leftrightarrow c_{pq}^E, \quad e_{ikl} \Leftrightarrow e_{ip}, \quad T_{ij} \Leftrightarrow T_p, \quad (2.6)$$

On peut alors réécrire les équations constitutives sous forme matricielle :

$$T_p = c_{pq}^E \eta_q - e_{kp} E_k, \quad (2.7)$$

$$D_i = e_{iq} \eta_q + \epsilon_{ik}^\eta E_k. \quad (2.8)$$

Dans le reste de ce chapitre, ainsi que dans le reste du mémoire, nous employons systématiquement la notation de Voigt [2] sauf indication contraire. A partir de ces équations constitutives en notation matricielle, on peut dériver les expressions suivantes pour les composantes e_{ij} et d_{ij} , respectivement les composantes des tenseurs piézoélectriques de contrainte et de déformation :

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \eta_j} \right)^E \quad e_{ij} = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)^\eta, \quad (2.9)$$

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)^E \quad d_{ij} = \left(\frac{\partial \eta_j}{\partial E_i} \right)^T. \quad (2.10)$$

Cependant, ces définitions ne permettent pas un calcul aisé dans le cadre de simulations ab-initio. Pour cela, il faut définir autrement les coefficients e_{ij} , à partir de l'énergie du système étudié. Wu et al. [10] démontrent ainsi que les coefficients e_{ij} peuvent s'écrire

$$e_{ij} = - \frac{\partial^2 E_{relaxé}}{\partial E_i \partial \eta_j}, \quad (2.11)$$

avec $E_{relaxé}$ défini comme le minimum de l'énergie du système par rapport aux coordonnées ioniques. Cela signifie qu'on calcule le coefficient relaxé, alors que si on considérait des coordonnées ioniques fixées, on obtiendrait le coefficient figé. η est le tenseur de déformation. Il est important de remarquer que les coefficients piézoélectriques sont donc des dérivées secondes de l'énergie.

Dans la suite de ce mémoire, nous aurons besoin de distinguer les phénomènes prépondérant ainsi que les mécanismes d'amélioration des performances piézoélectriques. Ainsi, Dal Corso et al. [11] expliquent que le coefficient e_{33} (par exemple) peut être séparé en une contribution figée $e_{33}^{(0)}$ qui correspond à la variation des paramètres de cellule et en une variation d'un paramètre interne u qui mesure le déplacement des sous réseaux l'un par rapport à l'autre. On peut résumer cela par l'équation suivante, où P_3 est le coefficient sur l'axe z du vecteur de polarisation \mathbf{P} :

$$e_{33} = e_{33}^{(0)} + \left. \frac{\partial P_3}{\partial u} \right|_{\eta_3} \frac{du}{d\eta_3}, \quad (2.12)$$

avec $e_{33}^{(0)}$ la contribution figée, définie par

$$e_{33}^{(0)} = \left. \frac{\partial P_3}{\partial \eta_3} \right|_u. \quad (2.13)$$

Nous allons donc calculer ces différents coefficients, à l'aide d'un formalisme de calcul ab-initio que nous allons détailler dans la section suivante.

2.2 Simulations ab-initio : fondements des méthodes de calculs utilisées

Pour étudier l'amélioration des performances piézoélectriques, nous allons simuler le comportement d'alliages à base de ZnO avec une méthode ab-initio. Bien que relativement bien connues et répandues dans le domaine de la physique de la matière condensée, il nous semble important de rappeler au lecteur les bases de ces méthodes. Premièrement pour que le manuscrit puisse se suffire à lui même dans la limite du possible, ensuite pour que nous puissions garder en tête les limites des techniques employées afin d'analyser correctement le résultat de nos calculs.

2.2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

L'un des enjeux principaux des simulations ab-initio est la complexité du système à simuler. En effet, en toute rigueur on étudie un système à N électrons en interactions dans un potentiel atomique. Un tel système est décrit par l'hamiltonien suivant

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.14)$$

L'hamiltonien \hat{H} prend en compte l'énergie cinétique des électrons T, le potentiel dit externe généré par les noyaux des atomes V_{ext} (que l'on supposera immobile en première approximation, c'est l'approximation de Born-Oppenheimer) et enfin l'interaction électron-électron V_{ee} . L'indice de sommation i réfère aux électrons.

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad \hat{V}_{ext} = \sum_i V_{ext}(r_i) \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (2.15)$$

Sans simplification, nous devrions donc résoudre l'équation de Schrödinger à N corps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, \dots, r_N, t) = \hat{H} \Psi(r_1, \dots, r_N, t). \quad (2.16)$$

Les états propres de 2.16 sont les $\Psi_i(r_1, \dots, r_N, t) = \Psi_i(r_1, \dots, r_N) e^{-i\frac{\epsilon_i}{\hbar}t}$. Cela signifie que les Ψ_i obéissent à la relation suivante :

$$H |\Psi_i\rangle = \epsilon_i |\Psi_i\rangle, \quad (2.17)$$

avec ϵ_i la valeur propre de l'état propre associé, Ψ_i . L'état propre dont la valeur propre ϵ_i (donc l'énergie) associée est la plus basse constitue l'état fondamental du système.

Ces états propres permettent de définir la valeur d'une observable dans chaque état propre, par exemple la densité électronique $n_i(\mathbf{r})$ en fonction du vecteur position \mathbf{r} pour l'état i :

$$n_i(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi_i | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}. \quad (2.18)$$

On pourrait donc avoir accès à toutes les grandeurs d'importance en calculant directement les fonctions d'ondes du système à partir de l'expression exacte. Cependant, l'interaction électron-électron est trop complexe pour être traitée de manière exacte, et stocker/manipuler une fonction d'onde à N électrons n'est simplement pas technologiquement réalisable.

Pour parvenir à simuler les systèmes d'intérêt, nous avons donc besoin d'une méthode qui permette de contourner ces problèmes. L'une de ces méthodes est l'approche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn [12].

Les auteurs démontrent que la densité électronique dans l'état fondamental permet d'accéder à toutes les propriétés du système. Autrement dit, toutes les autres grandeurs sont des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. Nous allons définir plus formellement deux théorèmes prouvés dans cette même publication [12] :

Théorème 1 Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , la densité $n_o(\mathbf{r})$ de l'état fondamental permet de déterminer à une constante près le potentiel externe V_{ext} .

Corollaire 1 Puisque la densité $n_o(\mathbf{r})$ de l'état fondamental permet de déterminer à une constante près le potentiel externe V_{ext} , l'Hamiltonien 2.14 est donc complètement connu.¹ Donc tous les états propres sont connus, ce qui signifie que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité $n_o(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

Théorème 2 Il existe une fonctionnelle $E[n]$ indépendamment du potentiel externe V_{ext} . Pour chaque potentiel externe V_{ext} , l'énergie de l'état fondamental est le minimum de cette fonctionnelle $E[n]$. De plus, la densité $n_i(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie est la densité $n_o(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.²

1. En effet, V_{ee} dans 2.14 est connu (voir équation 2.15) même s'il n'est pas calculable facilement.

2. Pour les lecteurs intéressés pas la démonstration de ces théorèmes, je recommande la lecture du Chapitre 6 d'Electronic Structure par Martin [13].

Le problème de ces énoncés est qu'ils ne proposent aucune manière de trouver cette fonctionnelle, et ne permettent donc pas de résoudre notre problème. Cela nous mène tout de même à une expression de l'énergie en tant que fonctionnelle de la densité

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

avec E_{HK} l'énergie du système d'électrons, T l'énergie cinétiques des électrons, E_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron et V_{ext} le potentiel externe généré par les ions.

2.2.2 Approche de Kohn-Sham et fonctionnelles d'échange et corrélation

La solution proposée par Kohn et Sham [14] est de remplacer le système d'électrons en interactions dans un potentiel externe par un système plus simple, en l'occurrence, un système sans interaction. Pour cela, Kohn et Sham font deux hypothèses :

Hypothèse 1 Pour chaque système en interaction, la densité $n_o(\mathbf{r})$ de l'état fondamental est équivalente à la densité de l'état fondamental $n_{aux}(\mathbf{r})$ d'un système de particules sans interactions appelé système auxiliaire.

Hypothèse 2 On choisit l'Hamiltonien du système auxiliaire comme la somme de l'opérateur habituel d'énergie cinétique \hat{T} et d'un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ qui agit sur un électron en \mathbf{r} .

On réalisera l'ensemble des calculs sur ce système auxiliaire, qui possède ses états propres, les ψ_i . C'est à partir de ces ψ_i que nous pouvons définir formellement la densité de ce système auxiliaire :

$$n_{aux}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^2| := n_0(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

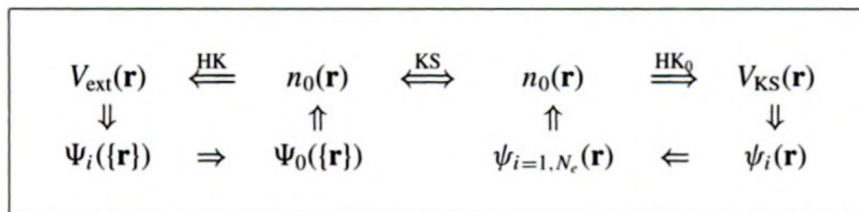


Figure 2.1 Représentation graphique de l'approche (ou ansatz) de Kohn-Sham, tiré de [13]

La Figure 2.1 résume l'idée générale de l'approche de Kohn-Sham : à partir de la densité de l'état fondamental n_0 (dans la partie droite de la Figure 2.1) du système auxiliaire, nous avons accès aux fonctions d'onde du système auxiliaire, ce qui permet de calculer la densité de l'état fondamental n_0 . On retrouve ainsi une boucle auto-consistante. Grâce à l'équivalence entre la densité de l'état fondamental n_0 du système auxiliaire et la densité de l'état fondamental n_0 du "vrai" système, (flèche KS entre les parties droite et gauche) il est possible de calculer les fonctions d'ondes du système réel. Donc toutes les propriétés du système réel sont déterminées par le système auxiliaire.

Cela permet de réécrire l'expression de la fonctionnelle de l'énergie 2.19 dans le système auxiliaire :

$$E_{HK}[n] = T[n] + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{XC}[n], \quad (2.21)$$

avec $E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ l'énergie d'Hartree, qui correspond à l'interaction de la densité électronique avec elle-même. Si la densité de charge se comportait de manière classique, ce serait le seul terme à considérer. Tous les effets plus subtils du problème à N corps sont "stockés" dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[n]$.

En éliminant des termes à longue portée contenus dans $E_{Hartree}[n]$ et de l'énergie cinétique, on peut faire l'approximation que l'énergie d'échange corrélation est une fonctionnelle **locale** de la densité, autrement dit :

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}([n], \mathbf{r}), \quad (2.22)$$

où $\epsilon_{XC}([n], \mathbf{r})$ est une densité d'énergie en \mathbf{r} qui ne dépend que de la densité électronique au voisinage de \mathbf{r} .

A partir de cette définition de l'énergie d'échange et de corrélation, on peut définir le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC} associé :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{Hxc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.23)$$

En particulier, la fonctionnelle que nous utilisons au cours de ce mémoire est celle de l'approximation de la densité locale (LDA), où la densité est approximée par la densité d'énergie d'un gaz d'électrons homogènes de densité égale. Bien que simple par rapport à d'autres fonctionnelles plus élaborées (GGA en particulier), la LDA permet d'obtenir de bons résultats comme nous le démontrons dans la revue de littérature (chapitre 3) et dans l'article (chapitre 6). Par ailleurs, la simplicité de la fonctionnelle permet une analyse plus simple des résultats. Il n'y avait donc aucun intérêt pour nous d'utiliser une fonctionnelle plus compliquée pour obtenir sensiblement les mêmes résultats. Ce qui importe, c'est d'utiliser la même fonctionnelle au cours de l'étude afin de pouvoir comparer les résultats entre eux.

Décrivons maintenant la procédure de calcul de base pour un calcul DFT. Le calcul démarre avec une hypothèse de densité électronique $n(\mathbf{r})$. Grâce à cette densité initiale, on calcule le potentiel effectif en utilisant la fonctionnelle de choix pour calculer V_{XC} . On peut alors résoudre les équations de Kohn-Sham, ce qui permet d'obtenir la densité du système électronique. On peut alors comparer cette densité à la densité initiale, et décider selon les critères de convergence si le calcul est convergé. La Figure 2.2 résume ce processus en incorporant les spins (flèches au dessus des densités dans la première case), ce que nous n'avions pas fait jusqu'à maintenant pour des raisons de place et de lisibilité.

On démarre en choisissant une hypothèse initiale de la densité électronique du système d'électrons étudié. Cette densité de départ permet de calculer le potentiel effectif, ce qui permet de résoudre ensuite les équations de Kohn-Sham dans le système auxiliaire. On obtient ainsi la densité électronique des états propres. On vérifie alors si cette densité calculée correspond bien à la densité initiale dans la limite de convergence fixée par l'utilisateur. Si ce n'est pas le cas, la nouvelle densité est utilisée comme nouvelle hypothèse de travail pour calculer un potentiel effectif et obtenir une nouvelle densité électronique qui sera de nouveau comparée à l'hypothèse de travail. Ce cycle se répète jusqu'à convergence des calculs (c'est à dire à l'obtention d'une densité électronique qui ne dépasse pas la limite de différence imposée par l'utilisateur à la fin du cycle de Kohn-Sham).

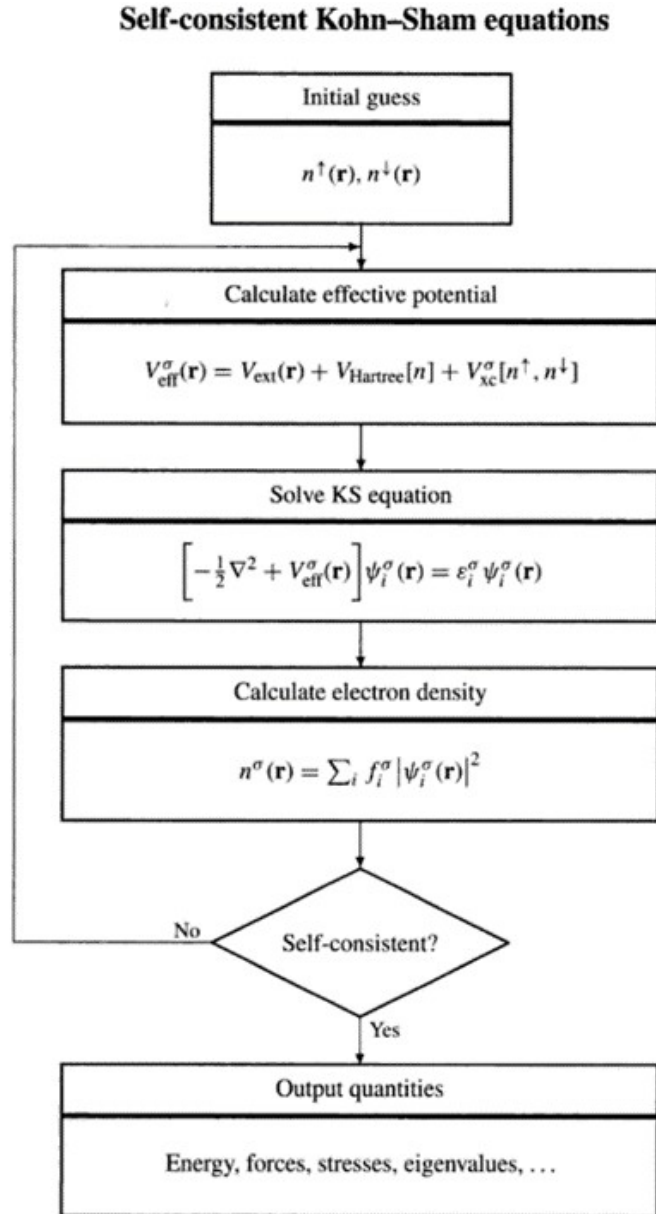


Figure 2.2 Représentation graphique de la méthode de résolution auto-consistante des équations de Kohn-Sham, tiré de [13]

2.2.3 Polarisation dans les matériaux cristallins via la phase de Berry

Nous allons discuter dans cette section des problématiques liées au calcul de la polarisation dans les systèmes périodiques. Cette discussion est indispensable puisqu'elle permet d'accéder aux méthodes de calcul que nous emploierons au cours du projet pour calculer les tenseurs piézoélectriques décrit dans la section 2.1.

La difficulté fondamentale est que la polarisation n'est pas bien définie dans les solides périodiques, c'est-à-dire les cristaux. En effet, le moment dipolaire (qui est normalement utilisé pour définir la polarisation) ne peut pas être défini de manière unique dans un système étendu en considérant des portions finies de la densité de charge. Pour plus de détails sur ce point, je réfère les lecteurs à l'article de Martin [15] qui démontre que la polarisation dans un système périodique ne peut pas être calculée à partir de la densité de charge dans une cellule unitaire. Pour remédier à ce problème, Martin [15] propose de calculer la polarisation à partir du courant de polarisation traversant le matériau au cours d'une transformation adiabatique. Nous allons décrire rapidement cette approche ainsi que son implémentation en suivant le chapitre 3 du travail de Resta et Vanderbilt [16] que nous recommandons au lecteur soucieux de plus de détails.

Le point de départ est de considérer l'effet piézoélectrique comme un effet de volume (bulk) par opposition à un effet de surface. On peut alors écrire que la variation de polarisation est induite par la densité de courant parcourant le volume du matériau au cours d'une transformation :

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{j}(t) \quad \text{ou encore} \quad \Delta\mathbf{P} = \int_0^{\Delta t} dt \mathbf{j}(t), \quad (2.24)$$

avec \mathbf{P} le tenseur de polarisation (déjà rencontré à la section 2.1) et \mathbf{j} le vecteur de densité de courant.

Nous poursuivons notre analyse en remplaçant Δt par un paramètre λ , qui varie de 0 à 1 au cours de la transformation adiabatique. Par adiabatique on entend une transformation infiniment lente par rapport aux échelles de temps de mise à l'équilibre (ici le temps de relaxation à l'équilibre du système d'électrons) qui conserve le caractère isolant du matériau tout au long de la transformation. Ceci nous permet de réécrire l'équation 2.24 :

$$\Delta\mathbf{P} = \int_0^1 d\lambda \frac{d\mathbf{P}}{d\lambda}. \quad (2.25)$$

Dans le cas d'un matériau cristallin, nous pouvons faire l'hypothèse que les fonctions d'onde décrites dans l'équation 2.20 sont des fonctions de Bloch ce qui permet d'écrire $\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ avec u_i une fonction de même périodicité que le réseau cristallin. Ceci est particulièrement pertinent dans le cas des matériaux piézoélectriques puisque la polarisation y est définie même pour un champ électrique nul. Or, pour préserver la périodicité du système il faut que le champ électrique soit nul quelle que soit la valeur du paramètre λ [16].

Une analyse rapide de l'évolution du système au cours de la perturbation est accessible par la théorie des perturbations (dont nous reparlerons plus en détail à la section 2.2.4), et permet comme démontré dans la section 3.1 de [16] d'aboutir à l'expression suivante :

$$\frac{d\mathbf{P}_i}{d\lambda} = \frac{ie}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \langle \nabla_{\mathbf{k}} u_i | \partial_{\lambda} u_i \rangle + c.c. , \quad (2.26)$$

où l'index i court sur les bandes du matériau. Seule la contribution des états occupés est en fait non nulle dans cette somme. En sommant les différentes contributions sur les bandes occupées, et en insérant dans l'équation 2.25 on obtient la contribution électronique à la polarisation :

$$\mathbf{P}_{el} = \frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_i \int d\mathbf{k} \langle u_i | \nabla_{\mathbf{k}} | u_i \rangle , \quad (2.27)$$

où la somme est faite, on le rappelle, sur les états occupés. L'appellation "Phase de Berry" provient de cette expression, en effet l'intégrale sur la zone de Brillouin $\int d\mathbf{k} \langle u_i | \nabla_{\mathbf{k}} | u_i \rangle$ correspond à une phase de Berry.

Toutes ces considérations sont à transposer à un espace des \mathbf{k} discret pour permettre des simulations numériques. Nous invitons pour cela le lecteur à se référer au travail de Resta et Vanderbilt [16].

A partir de cette définition de la polarisation, deux méthodes existent pour calculer les coefficients piézoélectriques : la différence finie [11] et la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [17,18]. La méthode par différence finie permet de calculer les coefficients individuellement comme décrit par Dal Corso et al. [11]. La DFPT, au contraire, permet de calculer tous les coefficients des tenseurs piézoélectriques en un seul calcul, de manière "systématique, automatique et fiable" [10]. C'est l'approche que nous avons choisi d'utiliser dans notre travail, et nous allons en présenter les fondements dans la section suivante.

2.2.4 Calculs DFPT

Nous présentons dans cette section la méthode de calcul DFPT : density functional perturbation theory, c'est-à-dire théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité. Le sujet est vaste et le traiter correctement dépasserait largement la place allouée à ce mémoire.³ Nous présentons donc ici une introduction à la méthode, ce qui devrait s'avérer suffisant pour comprendre en détail le reste du mémoire. Pour cela, nous allons utiliser le travail de Hamann et al. [17] qui décrit en détail cette méthode en particulier pour le calcul des coefficients piézoélectriques.

Dans la formulation usuelle de la DFPT, on suppose que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons dépend d'un paramètre λ , ce qui permet de réécrire l'énergie ainsi que chacun de ses composants comme une série entière en λ . C'est à dire, pour X l'énergie de l'état fondamental ou l'un de ses composants :

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.28)$$

Cependant, et comme le soulignent Hamann et al. [17], les tenseurs piézoélectriques sont des dérivées secondes de l'énergie par rapport à deux perturbations différentes comme nous l'avons vu dans la section 2.1. Il faut donc généraliser l'équation 2.28 pour rendre compte de ce perturbations représentées par les paramètres λ_1 et λ_2

$$X(\lambda_1, \lambda_2) = X^{(0)} + \lambda_1 X^{(\lambda_1)} + \lambda_2 X^{(\lambda_2)} + \lambda_1 \lambda_2 X^{(\lambda_1 \lambda_2)} + \dots \quad (2.29)$$

Hamann et al. [17] parviennent ainsi à l'expression de l'énergie suivante

$$E_{HK}^{\lambda_1 \lambda_2} = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i^{(\lambda_2)} | (T^{(\lambda_1)} + V_{ext}^{(\lambda_1)} + V_{Hxc0}^{(\lambda_1)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle + \sum_i^{occ} \langle \Psi_i^{(0)} | (T^{(\lambda_1 \lambda_2)} + V_{ext}^{(\lambda_1 \lambda_2)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{Hxc}}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2}, \quad (2.30)$$

où le terme E_{Hxc} fait référence à la somme des énergies de Hartree $E_{Hartree}$ et d'échange-corrélation E_{xc} que nous avons introduit à l'équation 2.21. Le terme $V_{Hxc0}^{(\lambda_1)}$ est défini par la relation

$$V_{Hxc0}^{(\lambda_1)} = \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \frac{\delta E_{Hxc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.31)$$

3. Pour les lecteurs intéressés, l'article de Hamann et al. [17] est un bon point de départ, et le travail de Gonze [18] fournit une explication encore plus détaillé.

L'équation 2.30 ne contient les fonctions d'onde au premier ordre que pour l'une des perturbations, et les termes de l'hamiltonien pour l'autre. Dans le cas spécifique des perturbations par rapport au champ électrique \mathbf{E} et à la déformation η , une version simplifiée **en notation tensorielle** est présentée dans l'article [17].

$$\frac{\partial^2 E_{HK}}{\partial E_j \partial \eta_{\alpha\beta}} = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_m^{occ} \langle i \Psi_{km}^{(k_j)} | \Psi_{km}^{(\eta_{\alpha\beta})} \rangle d\mathbf{k}, \quad (2.32)$$

où Ω est le volume de la cellule unitaire, et l'intégration se fait sur la zone de Brillouin pour les états occupés. Nous n'allons pas détailler la simplification ici pour des raisons de place, mais il est important de la mentionner puisque le terme $\Psi^{(k)}$ représente la dérivée de la fonction d'onde au premier ordre par rapport à la perturbation liée au vecteur d'onde \mathbf{k} . Cette quantité est en fait un intermédiaire qui permet de calculer la contribution du champ électrique. En effet, comme nous l'avons discuté dans la partie traitant de la théorie moderne de la polarisation, la contribution électronique à la polarisation dépend du vecteur d'onde \mathbf{k} . La méthode de calcul telle qu'elle est implémentée consiste à calculer les différentes composantes des tenseurs piézoélectriques par le biais de trois étapes de calcul [10].

Dans un premier temps, en partant d'un système relaxé jusqu'à la limite fixée par l'utilisateur, on simule l'état fondamental du système. La fonction d'onde de cet état fondamental est alors stockée en mémoire, et sert de base à la suite du calcul. On calcule alors les dérivées (au premier ordre) des fonctions d'ondes des états occupés par rapport à un champ électrique uniforme dans les trois directions comme nous venons de les définir. Pour cela, on applique une perturbation qui est une variation de $d\mathbf{k}$ dans l'Hamiltonien de l'état fondamental obtenu à la première étape, ce qui permet de calculer les dérivées par rapport aux vecteurs d'ondes \mathbf{k} . On calcule alors les dérivées par rapport à la déformation par le même traitement perturbatif. Enfin, on calcule les dérivées par rapport aux déplacements atomiques, dans les trois directions pour chaque atome. Cela permet d'obtenir la correction de relaxation atomique, à ajouter aux constantes figées pour obtenir les constantes piézoélectriques.

CHAPITRE 3 REVUE DE LITTÉRATURE

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des simulations ab-initio permettant d'accéder aux tenseurs piézoélectriques. Cela nous permettra de comparer les performances de différentes fonctionnelles, et surtout de comparer les résultats des calculs par rapport aux valeurs expérimentales de la littérature.

La première partie de cette revue de littérature s'intéresse aux calculs des propriétés piézoélectriques par des méthodes ab-initio. Dans un deuxième temps, nous allons analyser les stratégies ab-initio référencées dans la littérature pour améliorer les performances piézoélectriques des matériaux en phase wurtzite. Ainsi, nous allons détailler les résultats expérimentaux obtenus pour des alliages à base de ZnO.

Pour analyser et tenter d'expliquer ces résultats expérimentaux, nous nous tournerons alors vers des travaux ab-initio portant sur les performances piézoélectriques des alliages à base de ZnO. Nous discuterons en premier lieu de l'impact du substituant, puis de la concentration en substituant. Enfin, nous évoquerons l'impact de la contrainte sur les performances piézoélectriques des alliages à base de ZnO.

3.1 Simulations ab-initio des propriétés du ZnO

Nous allons principalement discuter dans cette section des résultats obtenus grâce à des méthodes DFPT, surtout parce que le travail présenté dans ce mémoire utilise cette méthode.

Il est important de noter que les propriétés piézoélectriques des matériaux cristallins peuvent être calculées par d'autres méthodes, entres autres par une méthode de différence finie ab-initio comme nous l'avons évoqué à la section 2.2.3. Ainsi, Dal Corso et al. [11] présentent une méthode par différence finie qui permet de calculer le coefficient e_{33} , ce qui leur permet d'obtenir une valeur $e_{33} = 0,92 \text{ C/m}^2$ comparé à une valeur expérimentale située entre 0,76 et 1,18 C/m^2 [11]. Cependant, comme Wu et al l'ont précisé [10], l'approche DFPT permet un calcul direct qui se passe de multiples étapes de calcul dans l'état fondamental. Cela permet d'obtenir les propriétés PE de manière "systématique, automatique et fiable" [10] comparé aux méthodes ab initio par différences finies.

Il existe dans la littérature peu d'études DFPT portant sur les propriétés piézoélectriques du ZnO pur. L'article de Wu et al. [10] est particulièrement intéressant puisqu'il utilise la même fonctionnelle que celle que nous avons utilisé au cours de notre travail, la LDA, et le même logiciel que celui que nous avons utilisé, ABINIT (voir chapitre 4). Nous allons discuter

dans cette sous-section de cet article parce qu'il permet d'une part de présenter les résultats obtenus dans ABINIT et de vérifier que la méthode donne des résultats acceptables. D'autre part, cela nous permet de comparer directement nos travaux à ceux présentés, ce qui permet de vérifier la robustesse et la réplicabilité de la méthode de calcul avant de considérer les travaux DFPT portant sur des alliages à base de ZnO.

Wu et al. décrivent ainsi l'implémentation des étapes de calculs des tenseurs piézoélectriques (entre autres) dans le code ABINIT [10]. La procédure de calcul débute par une étape de relaxation des structures étudiées. Cette étape de relaxation permet d'obtenir les paramètres géométriques des structures, et de les comparer avec les paramètres expérimentaux. Comme souligné par Wu et al [10], cette comparaison est légitime dans le cas du ZnO car les propriétés que nous allons étudier dépendent faiblement de la température (les calculs se déroulent à 0 K).

Tableau 3.1 Paramètres géométriques du ZnO calculés par Wu et al, avec a et c en angstroms; u est un paramètre interne adimensionnel, tiré de [10] et de [19] pour les valeurs expérimentales

	a	c	c/a	u
Valeur calculée	3,197	5,166	1,616	0,380
Valeur expérimentale	3,247	5,203	1,602	0,381

Wu et al. [10] utilisent pour les calculs une cellule primitive de ZnO avec des pseudopotentiels à conservation de la norme (Trouillier-Martin [20]). La zone de Brillouin est découpée selon un maillage $8 \times 8 \times 8$.

Les paramètres a et c sont présentés en angstroms dans le tableau 3.1, tandis que le paramètre u est adimensionnel. Les auteurs soulignent une différence de 1-2 % par rapport à l'expérience, caractéristique des simulations DFT utilisant des fonctionnelles LDA.

L'approche DFPT permet à Wu et al d'obtenir les tenseurs piézoélectriques \mathbf{e} et \mathbf{d} (définis plus haut), présentés au tableau 3.2. L'accord par rapport à l'expérience est moins bon que dans le cas des paramètres géométriques. Les auteurs discutent plusieurs sources possibles d'erreurs, premièrement la fonctionnelle de travail (LDA) et les erreurs de constante de cellule associées. Par ailleurs, les calculs DFT et DFPT négligent les fluctuations du point zéro (en accord avec l'approximation de Born-Oppenheimer décrite en section 2.2), ainsi que la dynamique des électrons de coeur qui est liée à l'approximation d'un coeur électronique figé dans les pseudopotentiels atomiques utilisés.

Tableau 3.2 Coefficients piézoélectriques figés $(e_{ij})^0$ (C/m²), ions relaxés e_{ij} (C/m²), et ions relaxés d_{ij} (pC/N) du ZnO calculés par Wu et al, tiré de [10] et coefficients piézoélectriques e_{ij} (C/m²) et d_{ij} (pC/N) du ZnO tirés de [19]

Index	Valeurs calculées			Valeurs expérimentales	
	$(e_{ij})^0$	e_{ij}	d_{ij}	e_{ij}	d_{ij}
31	0,37	-0,67	-5,5	-0,62	-5,1
33	0,75	1,28	10,9	0,96	12,3
15	0,39	-0,53	-13,1	-0,37	-8,3

Cependant, même avec ces légères différences avec l'expérience, les résultats sont suffisamment proches pour valider l'approche DFPT. Wu et al. [10] ont donc développé pour le logiciel ABINIT une procédure de calcul systématique donnant accès aux tenseurs piézoélectriques d'intérêt, et ce avec un bon accord avec l'expérience.

Cependant, cet article n'interroge pas les possibilités d'amélioration des performances piézoélectriques du ZnO, qui sous sa forme pristine ne peut pas rivaliser avec les matériaux piézoélectriques les plus performants. Il pose toutefois une base solide que nous allons utiliser pour calculer et comparer les performances piézoélectriques pour des alliages à base de ZnO.

Pour améliorer ces performances, il y a à notre disposition dans la littérature différentes méthodes qui permettent toutes de modifier les propriétés piézoélectriques du ZnO. Nous les présentons dans les sections suivantes.

3.2 Résultats expérimentaux pour des alliages à base de ZnO

Plusieurs études expérimentales se sont intéressées aux propriétés piézoélectriques d'alliages à base de ZnO [21–25]. Ainsi, dès 2008 Yang et al. [25] présentent les performances d'alliages de ZnO incorporant du vanadium. Ces alliages sont déposés par pulvérisation réactive sur un substrat de silicium. A une concentration de 2,5% atomiques, Yang et al. [25] observent un coefficient piézoélectrique d_{33} de 110 pC/N. C'est une amélioration d'un ordre de grandeur par rapport au ZnO pur.

Pan et al. [21] ont publié en 2012 une étude plus exhaustive, qui rapporte de nouveau des coefficients piézoélectriques d_{33} qui sont plus d'un ordre de grandeur au-dessus de celui du ZnO pur. Les films présentés sont déposés par pulvérisation micro-onde sur un substrat d'Al₂O₃ orienté selon l'axe (001). Selon les auteurs, cela permet de garantir une bonne cristallinité des films. Nous résumons leurs résultats sont présentés dans le tableau 3.3

Tableau 3.3 coefficients piézoélectrique d_{33} en pC/N d'alliages $Zn_{1-x}X_xO$ avec $X = Fe, Co, Mn, V, Cr$ et Cu en structure wurtzite déposés sous forme de films minces, tiré de [21]

Substituant	Concentration en substituant (at %)	d_{33} (pC/N)
Fe	2	6
Co	2	11
Mn	4,8	8,2
Mn	8,7	86
V	2,5	170
Cr	6	120
Cu	2	13,6

Par ailleurs, d'autres équipes de recherche ont analysé les performances piézoélectriques d'alliages à base de ZnO sous forme de nanoparticules comme par exemple Yadav et al. [22] ou Sinha et al. [23].

Dans un effort pour répertorier les différents résultats expérimentaux, Sinha et al. [23] présentent dans leur article de 2018 les coefficients d_{33} obtenus en fonction du substituant étudié. Ce tableau est présenté sous forme synthétique dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 coefficients piézoélectrique d_{33} en pC/N d'alliages $Zn_{1-x}X_xO$ avec $X = Fe, Ag, Ni, Co, Cu, Ce, Eu, Gd, Mg, Mn, La, V, Cr$ et Y en structure wurtzite par ordre croissant de d_{33} , tiré de [23]

Substituant	d_{33} (pC/N)	Concentration	Référence
Fe	7	2,6 % at	[24]
Ag	9	3 % at	[26]
Ni	10	2 % at	[27]
Co	11	2 % at	[27]
Cu	14	2 % at	[27]
Ce	30	1 % mol	[28]
Eu	43	5 % mol	[22]
Gd	45	5 % mol	[29]
Mg	54	28 % at	[30]
Mn	86	4,8 % at	[21]
La	101	5 % mol	[31]
V	110	2,5 % at	[25]
Cr	120	6 % at	[32]
Fe	127	1,2 % at	[24]
Y	420	5% mol	[23]

Ici encore, on peut observer une amélioration de plus d'un ordre de grandeur du coefficient d_{33} . Cependant, ces résultats expérimentaux sont difficiles à obtenir en raison de l'imprécision des méthodes de mesure expérimentale des coefficients piézoélectriques. Le composé

le plus performant est un alliage de nanoparticules de ZnO incorporant de l'yttrium et qui atteint une valeur de 420 pC/N pour le coefficient d_{33} . Ces résultats expérimentaux, bien qu'impressionnants, annoncent des valeurs qui semblent étonnamment hautes. On peut s'interroger sur la reproductibilité de ces résultats, particulièrement en raison de la difficulté à mesurer précisément les coefficients piézoélectriques. Dans une certaine mesure, les travaux présentés dans la suite de cette revue de littérature tentent de répliquer via des simulations ces résultats expérimentaux, ou de les remettre en question si les valeurs expérimentales ne peuvent pas être reproduites.

3.3 Impact de la substitution sur les performances PE

Pour tenter d'expliquer ces résultats expérimentaux, nous allons discuter dans cette section de l'impact de la substitution d'un atome de zinc sur les performances piézoélectriques des alliages à base de ZnO. Nous basons cette discussion sur deux articles principaux, par Nakamura et al [33] pour le premier et par Momida et Oguchi [34] pour le second. Il est important de noter que la contribution ionique e_{33i} introduite par Nakamura et al est définie par $e_{33i} = e_{33} - (e_{33})^0$ (avec les notations employées dans ce mémoire) .

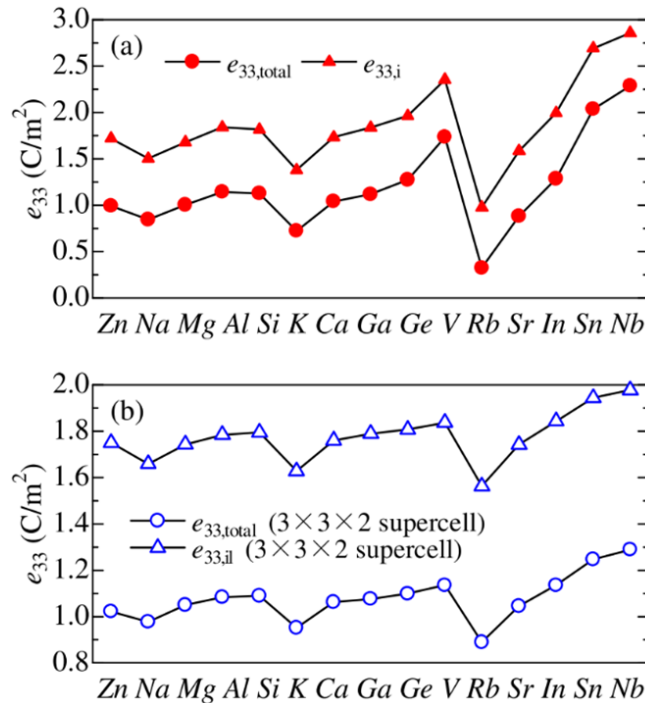


Figure 3.1 Coefficient piézoélectrique e_{33} (cercles) et contribution ioniques e_{33i} (triangles) des composés $Zn_{15}XO_{16}$ pour a) et $Zn_{35}XO_{36}$ pour b) avec X = Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ga, Ge, V, Rb, Sr, In, Sn et Nb en structure wurtzite, tiré de [33]

Nakamura et al présentent dans leur article de 2016 l'évolution du coefficient e_{33} pour des supercellules de 32 et 72 atomes. Les meilleures performances sont obtenues pour le vanadium, l'étain et le niobium pour les cellules à 32 atomes avec des coefficients e_{33} de $1,75 \text{ C/m}^2$, 2 C/m^2 et $2,25 \text{ C/m}^2$ respectivement. Cette évolution, comme démontré en Figure 3.1 a) provient principalement de la contribution ionique du coefficient e_{33} . Cela signifie que la substitution d'un atome du sous-réseau métallique permet de modifier la réponse ionique globale.

On peut observer la même tendance dans la Figure 3.1 b), bien que l'effet soit moins important en raison de la concentration moins importante. Nous reviendrons sur cet aspect dans la sous-section suivante.

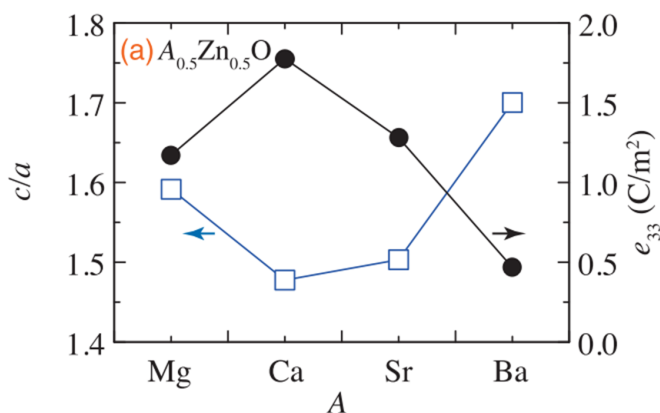


Figure 3.2 Ratio de cellule c/a (carrés bleus) et constante piézoélectrique e_{33} (cercles noirs) des composés $A_{0,5}Zn_{0,5}O$ avec $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba en structure wurtzite, tiré de [34]

De même, Momida et Oguchi présentent des résultats de substitution à forte concentration dans [34]. La Figure 3.2 montre le résultat de leurs calculs, qui démontrent une performance optimale de $1,75 \text{ C/m}^2$ pour un alliage $\text{Ca}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}$.

Nous présentons dans notre article au chapitre 6 des alliages quaternaires (avec une substitution d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène). A notre connaissance, cette approche n'a pas été référencée dans la littérature.

Il est intéressant de noter que les améliorations de coefficient sont très variables en fonction de l'élément substitué, ce qui est particulièrement visible dans la Figure 3.1. L'idéal serait donc de simuler systématiquement les alliages d'intérêt pour tous les éléments de substitution disponibles afin de déterminer le meilleur candidat.

Cependant, les calculs DFPT sont gourmands en ressources informatiques et en temps de calcul, il n'est donc pas raisonnable de tester tous ces différents systèmes. Ce problème est amplifié par la question de la concentration, dont nous allons discuter dans la section suivante.

3.4 Impact de la concentration sur les performances PE

Comme nous l'avons souligné dans notre analyse de la Figure 3.1, les performances piézoélectriques sont affectées par la concentration de substituants dans le système simulé. Cependant, le problème soulevé à la fin de la section précédente (les temps de calculs et les ressources informatiques) oblige les auteurs à choisir des axes de travail. Ainsi, Nakamura et al. ont décidé de se concentrer sur des systèmes à faible concentration dans l'espoir d'expliquer des résultats expérimentaux observés dans le ZnO à faible concentration. Dans ce cas, une augmentation de la concentration en substituants mène à une amélioration des performances PE, bien que la plage de variation de la concentration ne soit pas suffisante pour poursuivre l'analyse.

Au contraire, Momida et Oguchi [34] ont décidé de travailler à plus forte concentration comme expliqué en Figure 3.3. En effet, les auteurs proposent que l'évolution du coefficient piézoélectrique e_{33} est liée à la compétition entre deux phases, la phase wurtzite (polaire, et piézoélectrique) et la phase hexagonale (non polaire, donc non piézoélectrique).

Cette transition de phase peut être suivie selon les auteurs grâce au ratio de cellule c/a : indépendamment du matériau considéré, en dessous d'une valeur de 1,2 pour le ratio de cellule le matériau bascule en phase hexagonale. Les auteurs précisent que les meilleures performances piézoélectriques sont attendues au voisinage de cette transition de phase tout en restant en structure wurtzite, donc aux alentours des valeurs 1,2-1,3 pour le ratio de cellule c/a .

Momida et Oguchi remarquent alors que la substitution d'un atome de zinc par un atome de calcium permet de modifier le ratio de cellule c/a . Pour obtenir les meilleures performances piézoélectriques, ils choisissent donc de faire varier la concentration en calcium, dans l'espoir de modifier le ratio de cellule c/a ce qui les rapprochera de la transition de phase wurtzite/hexagonale.

On observe dans ce cas une diminution graduelle du ratio de cellule c/a avec la concentra-

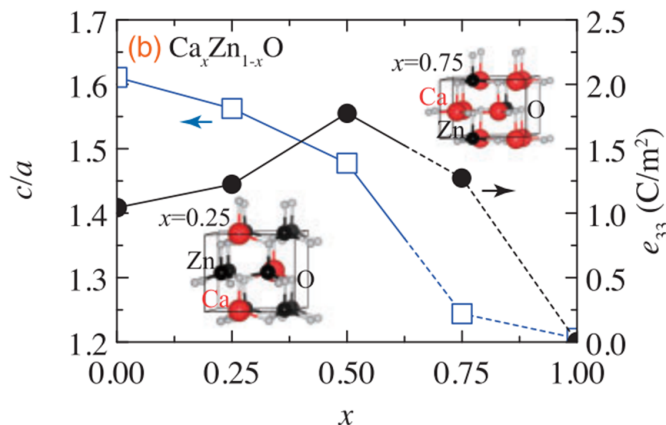


Figure 3.3 Ratio de cellule c/a (carrés bleus) et constante piézoélectrique e_{33} (cercles noirs) des composés $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ avec $x = 0,0; 0,25; 0,5$ en structure wurtzite et $0,75; 1,0$ en structure hexagonale, tiré de [34]

tion liée à augmentation du coefficient e_{33} jusqu'à une concentration de 50% pour laquelle Momida et Oguchi obtiennent une valeur de $1,55 \text{ C/m}^2$ pour le coefficient e_{33} . Après cela, les performances piézoélectriques diminuent fortement pour atteindre zéro dans le cas de CaO .

L'information la plus importante reste que la concentration des substituants est un paramètre supplémentaire à considérer si on souhaite optimiser les performances piézoélectriques des alliages à base de ZnO . Selon Momida et Oguchi, pour obtenir les meilleures performances possible il est nécessaire de se rapprocher de la transition de phase wurtzite vers hexagonal, et faire varier la concentration en substituant est une bonne manière de s'en approcher.

3.5 Impact de la contrainte sur les performances PE

Une autre manière de se rapprocher de cette transition de phase wurtzite/hexagonal est d'utiliser une contrainte dans le plan. C'est une approche utilisée par Nakamura et al. dans un effort visant à répliquer les résultats expérimentaux que nous avons déjà évoqués [21–25].

L'idée est d'imposer une contrainte biaxiale plane (directions a - b), exprimée en pourcentage. On laisse ensuite le système relaxer selon l'axe z (direction c) grâce à une procédure de relaxation dérivée de celle décrite dans le chapitre 4. Cette procédure permet de faire varier les positions individuelles des ions, comme expliqué en section 4. On peut ainsi atteindre des niveaux de stress résiduels (ou de contrainte) acceptable selon la limite imposée par l'expérimentateur. En appliquant cette contrainte, on diminue le ratio de cellule c/a puisque le paramètre a augmente tandis que le paramètre c diminue pour compenser l'augmentation de a . Cette stratégie consiste donc ici aussi, comme dans la section précédente, à diminuer le ratio de cellule c/a ce qui a pour effet de rapprocher le système de la transition de phase

wurtzite/hexagonal.

Il est important de noter que si la proximité avec la transition de phase est effectivement le phénomène responsable de l'amélioration des coefficients piézoélectriques, on devrait donc observer une amélioration des performances indépendamment de la composition des supercellules.

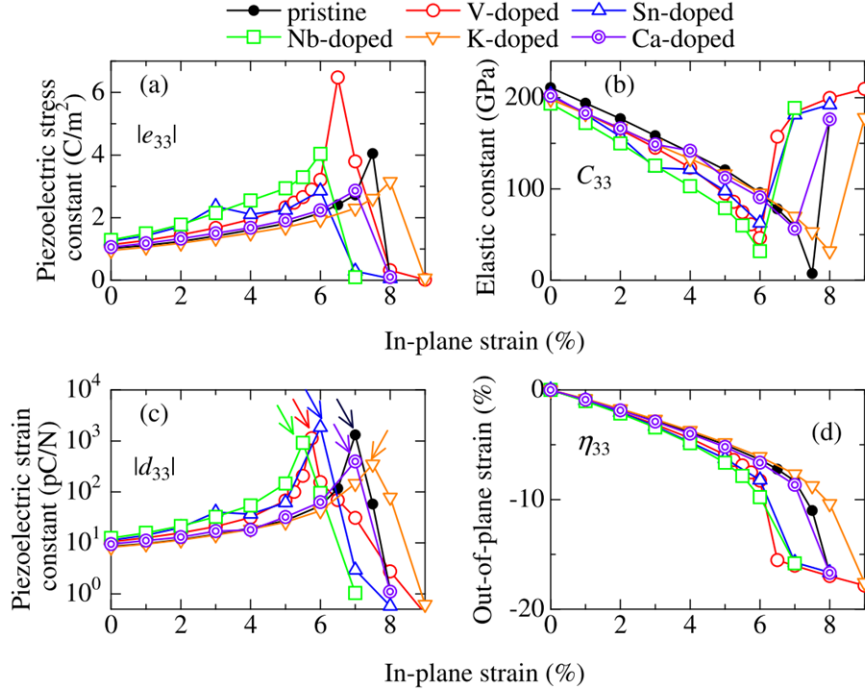


Figure 3.4 a) coefficient piézoélectrique e_{33} , b) coefficient de rigidité C_{33} , c) coefficient piézoélectrique d_{33} et d) contrainte η_{33} dans la direction c des composés $Zn_{35}XO_{36}$ avec $X = Zn, V, Sn, Nb, K$ et Ca en structure wurtzite pour une supercellule de 72 atomes, tiré de [33]

La Figure 3.4 présente les résultats obtenus par Nakamura et al. [33] en faisant varier la contrainte biaxiale dans le plan de 0 à 8%. Comme le prévoyait l'explication du changement de phase de la section précédente, l'application d'une contrainte qui réduit le ratio de cellule c/a mène systématiquement à une augmentation des performances piézoélectriques, que ce soit pour le coefficient e_{33} ou pour le coefficient d_{33} . Cependant, le maximum du pic de performances varie en fonction de la nature du substituant.

Il est important de noter que bien qu'impressionnants, ces résultats sont obtenus pour des niveaux de stress difficilement atteignables car l'énergie de déformation peut surpasser l'énergie de formation de défauts menant à la relaxation des contraintes. Il est donc d'une part peu probable que la seule contrainte puisse expliquer les résultats expérimentaux observés ; et d'autre part que concevoir des dispositifs sur la base de ces calculs n'est pas vraiment réaliste.

Par ailleurs, et c'est un point dont nous discuterons à nouveau dans le chapitre 5, Nakamura

et al ont décidé d'utiliser des systèmes chargés (par exemple ceux incorporant du Vanadium) bien qu'il n'existe aucun cadre théorique garantissant la validité de la méthode DFPT dans un cas pareil.

3.6 Synthèse

Il existe donc trois leviers possibles pour modifier les performances piézoélectriques d'un alliage à base de ZnO : la nature du substituant [33, 34], la concentration de ce substituant dans la matrice de ZnO [34] et enfin la contrainte dans le plan appliquée à la supercellule [33]. Toutes ces méthodes semblent pointer vers la même cause d'amélioration, qui est la proximité avec une transition de phase wurtzite/hexagonal. Les meilleures performances sont obtenues en phase wurtzite au voisinage de cette transition de phase, dont la position (en termes de concentration et de pourcentage de contrainte) varie en fonction de la nature du substituant. Une approche systématique de calcul DFPT pour chaque composé apparaît ainsi irréalisable (ou tout du moins une perte de temps et de ressources). Par ailleurs, nous n'avons pas encore considéré le cas où le système étudié ne présentait pas de bande interdite. Cette problématique sera traitée au chapitre 5. Nous devons donc chercher une manière simple de prédire, ne serait-ce que grossièrement, les propriétés des alliages avec un minimum de calcul.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

Pour développer cette méthode permettant de repérer des candidats prometteurs, nous avons besoin d’obtenir nous-mêmes suffisamment de données avec une approche DFPT. Pour s’assurer de la fiabilité de ces résultats, nous avons mis en place une procédure discutée dans ce chapitre. Nous allons discuter des étapes que nous avons mises en place pour nous assurer de la robustesse de nos calculs et de leur réplicabilité.

4.1 Étapes de calcul

La première étape dans notre procédure de calcul est une procédure de relaxation (décrite succinctement dans la partie résultat de ce mémoire) qui vise à atteindre un niveau de stress au sein de la cellule suffisamment bas pour que l’on puisse considérer la cellule totalement relaxée. Cette procédure est nécessaire puisque comme nous le démontrons dans la partie résultat, les performances piézoélectriques sont dépendantes du stress imposé à la cellule étudiée.

Nous réalisons nos calculs avec le logiciel ABINIT. ABINIT est un logiciel de simulation DFT incluant entre autres un module permettant de réaliser des calculs DFPT [35]. Il s’agit d’un logiciel open source, dont les améliorations et mise à jour sont réalisées par différentes équipes de recherche à travers le globe.

Nous avons choisi la procédure de relaxation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno décrite en détail dans [36]. Pour chaque système, l’algorithme optimise les paramètres de cellule a et c , ainsi que les positions individuelles des atomes au sein de la cellule/supercellule jusqu’à atteindre une force (définie par l’utilisateur) au sein du système de 10^{-5} Hartree/Bohr. (Cela correspond à une limite 5 fois plus basse que celle recommandée dans la documentation ABINIT).

Une fois la cellule relaxée, il reste une dernière étape avant de calculer les tenseurs pizoélectriques. Cette étape est le calcul de la structure de bande du système considéré, qui permet de vérifier que le système est bien isolant. Plus précisément, cette structure de bande est la structure de bande dite de Kohn-Sham obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham de la figure 2.17. En résolvant ces équations pour différents vecteurs d’ondes \mathbf{k} de la zone de Brillouin, les valeurs propres (donc les énergies) obtenues permettent de construire la structure de bande. En effet, il est nécessaire de s’assurer que le système reste isolant pour que la polarisation soit définie comme nous l’avons évoqué au chapitre 2.2.3. Nous avons choisi

de suivre le chemin suivant dans la zone de Brillouin : $\text{ALM}\Gamma\text{AHK}\Gamma\text{KMHL}$.¹ La Figure 4.1 représente la position de ces points caractéristiques dans la zone de Brillouin.

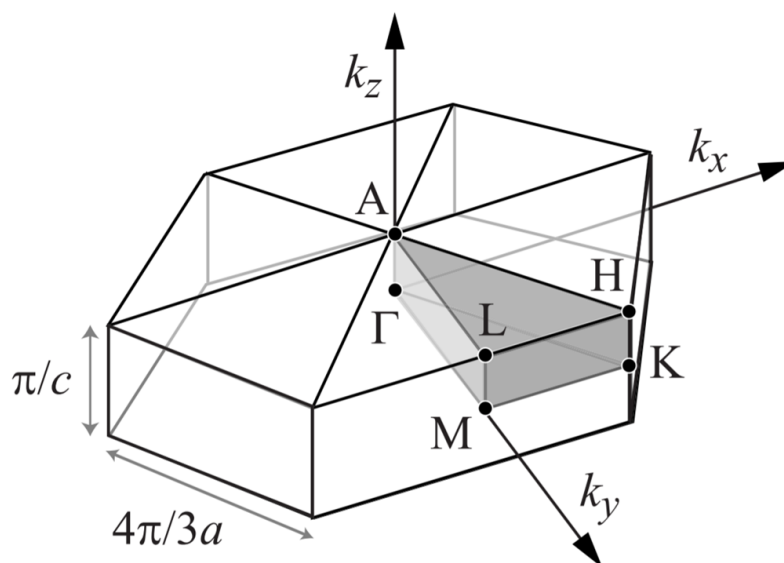


Figure 4.1 Zone de Brillouin pour le ZnO avec les différents points d'intérêt représentés, tiré de [37]

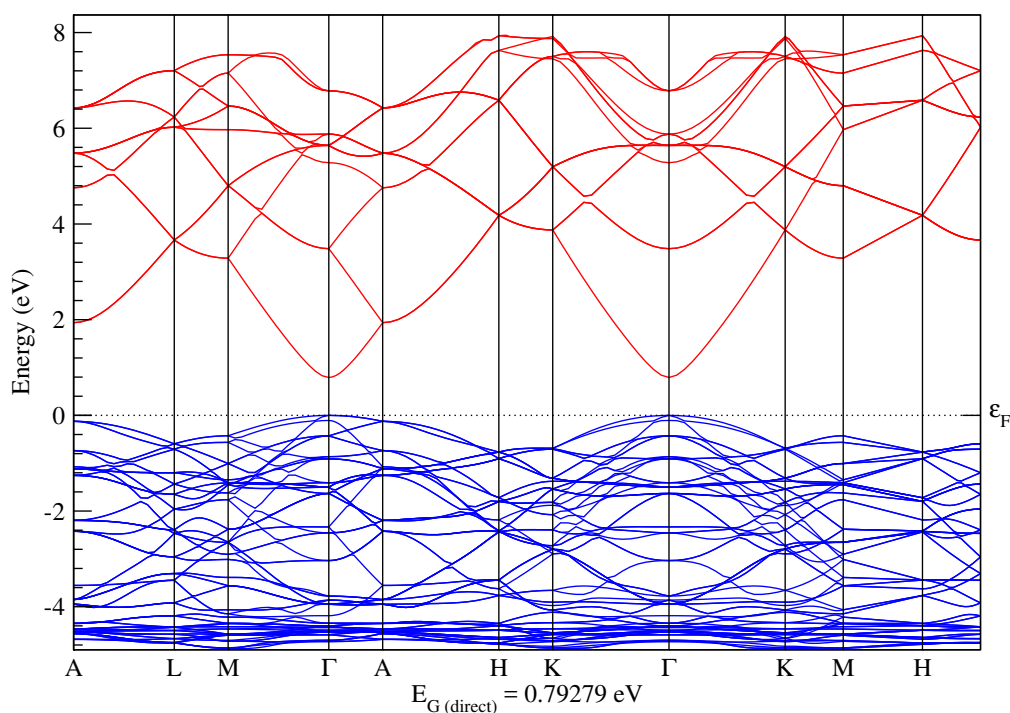


Figure 4.2 Structure de bande pour une supercellule de ZnO de 32 atomes

1. Le maillage de k points que nous avons évoqué ne s'applique donc pas à cette étape, puisque nous avons défini les points de la zone de Brillouin à considérer pour les besoins du calcul de la structure de bande.

Le résultat de ce calcul pour une cellule de 32 atomes de ZnO est présenté en Figure 4.2. Nous discutons plus en détail de certains aspects liés à la valeur calculée de la bande interdite dans la section résultat.

Après s'être assurés que le système simulé était bien un milieu diélectrique, nous calculons alors la réponse du système à différentes perturbations qui nous permettront d'obtenir les coefficients piézoélectriques et de rigidité. Pour cela, le calcul débute par un calcul de l'état fondamental du système qui permet d'obtenir les fonctions d'onde de l'état fondamental dont nous avons besoin pour la suite du calcul.

Nous calculons ensuite la dérivée de ces fonctions d'onde par rapport aux vecteurs d'ondes \mathbf{k} . Ces quantités sont nécessaires pour le calcul des coefficients piézoélectriques ainsi que des charge effectives de Born comme nous l'avons vu dans l'équation 2.32. La dernière étape du calcul consiste à calculer la réponse du système aux déplacements atomiques pour chaque atome et dans chaque direction. En fonction des symétries éventuelles du système, il est possible de réduire le nombre d'étapes à effectuer pour réduire le temps de calcul. Cela signifie par exemple que si deux atomes occupent des positions équivalentes dans la supercellule en raison d'axes de symétries, le logiciel n'effectuera le calcul que sur l'un des deux atomes équivalents. Cette considération peut être étendue aux perturbations (par exemple si deux perturbations de position atomiques sont équivalentes, une seule sera calculée). Cette dernière étape de calcul permet d'obtenir la contribution de la relaxation atomique pour les coefficients piézoélectriques et de rigidité (sans cette étape, on n'obtiendrait donc que la valeur figée).

Une fois le calcul terminé, nous obtenons un fichier contenant l'information brute qu'il nous faut alors extraire, grâce à un logiciel affilié à ABINIT, appelé ANADDB. Cela nous permet d'obtenir les coefficients piézoélectriques et de rigidité, de même que leur version figée.

4.2 Étude de convergence

En particulier, pour s'assurer de la robustesse des calculs il est indispensable de vérifier la convergence des calculs. Cela signifie vérifier que les valeurs d'énergie maximales pour les ondes planes (ecut) permettent d'obtenir des valeurs proches des valeurs convergées. De même, il faut s'assurer que le maillage de k points choisi est suffisamment dense pour obtenir des résultats proches des valeurs convergées.

En effet, les temps de calcul augmentent avec la densité du maillage de k points ainsi qu'avec la valeur d'énergie maximale des ondes planes considérées dans le calcul. Les résultats qui nous intéressent dans ce mémoire étant surtout les coefficients e_{33} et d_{33} , ce sont ceux que nous avons utilisés pour déterminer si les résultats obtenus étaient convergés.

Les calculs concernant la convergence en ecut ont été réalisés sur des cellules élémentaires de ZnO (c'est-à-dire 4 atomes), puisque le paramètre fondamental qui détermine la convergence dans ce cas est la nature des potentiels atomiques. En toute rigueur, il aurait fallu refaire la même étude de convergence pour tous les potentiels atomiques utilisés dans cette étude, cependant l'utilisation de valeurs différentes pour ecut interdit la comparaison entre différents calculs. Par ailleurs, Zn et O sont deux éléments parmi les plus exigeants en termes de convergence en ecut (si on se réfère aux ecut recommandés par ABINIT pour la bibliothèque JTH). Cela nous permet d'assumer que les autres éléments sont eux aussi convergés. Les résultats des ces études de convergence sont présentés en Figure 4.3.

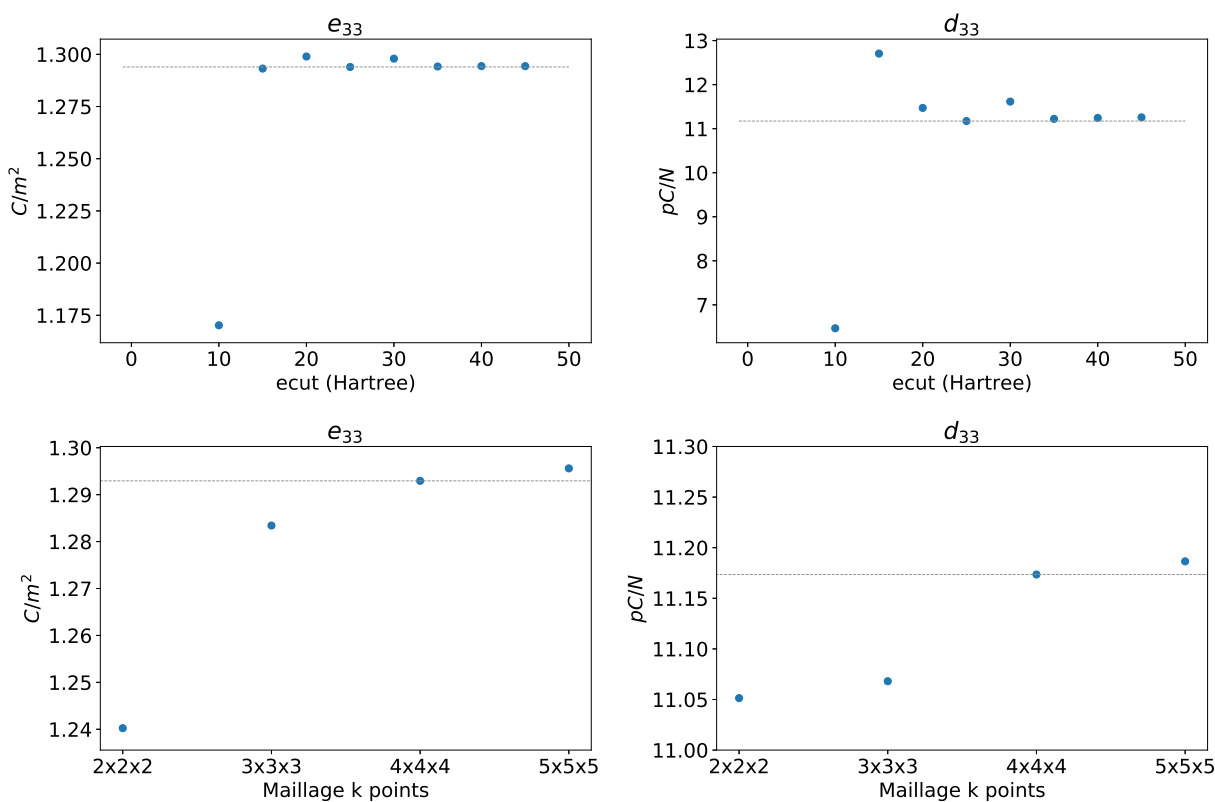


Figure 4.3 Résultats de l'étude de convergence en ecut pour les coefficients e_{33} et d_{33} dans une cellule élémentaire de ZnO contenant 4 atomes et de la convergence en k points pour ces mêmes coefficients dans une supercellule de ZnO contenant 32 atomes

Concernant l'étude de convergence pour les k points, il est nécessaire d'étudier la convergence sur une cellule de 32 atomes, puisque dans ce cas la densité de k points dépend du volume de la maille considérée. Grossièrement, en considérant une cellule plus grande on diminue la taille de la cellule réciproque, ce qui signifie que l'on a besoin de moins de k points pour obtenir la même densité de k points dans l'espace réciproque.

La Figure 4.3 présente en pointillés la valeur des coefficients obtenues aux valeurs de travail pour ϵ_{cut} ainsi que pour le maillage de k points choisis. Cette courte étude démontre que ces choix (respectivement 25 Hartree et $4 \times 4 \times 4$ pour le maillage de k points) permettent de limiter l'erreur liée à la convergence à moins de 1%.

CHAPITRE 5 ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SYSTEMES CHARGÉS DANS ABINIT

Nous avons évoqué dans notre méthodologie l'importance de travailler sur des systèmes qui conservent un caractère diélectrique. Cependant, cette contrainte limite grandement le nombre de systèmes accessibles, et les systèmes chargés devraient a priori permettre d'outrepasser ce problème.

Ce terme de système chargé réfère à l'idée d'enlever (ou ajouter) des électrons au système électronique étudié (ici notre supercellule). Cela permet d'ajuster l'occupation des niveaux électroniques pour atteindre l'état désiré, dans notre cas un état isolant. On peut ramener dans un état isolant un matériau comme $Zn_{15}VO_{16}$ qui ne l'est normalement pas puisque la substitution d'un atome de zinc par un atome de vanadium rajoute trois électrons de valence dans les états électroniques (on est alors face à un métal). Pour retrouver la neutralité du système, il est nécessaire de compenser pour cette charge artificiellement introduite dans le système par l'ajout ou le retrait d'électrons. Plus précisément, on introduit dans la cellule une charge uniforme égale à la charge électronique enlevée (ou ajoutée) au système. Cette charge de fond est appelé un Jellium. Cette méthode, ainsi que son implémentation dans ABINIT est décrite par Bruneval et al [38]. Évidemment, l'introduction de cette charge de fond ainsi que le retrait des électrons influence les propriétés du système.

Nous allons ici discuter de cette influence sur les paramètres de cellule dans des systèmes de référence.

Le logiciel ABINIT propose plusieurs traitements du potentiel dans la cellule dans le cas de cellules chargées. Ces différents traitements sont décrits par Bruneval et al [38]. La première option, `usepotzero = 0`, fixe la moyenne du potentiel à zéro ce qui correspond à la convention utilisée avant le travail de Bruneval et al. La nouvelle convention adoptée dans ABINIT est l'option `usepotzero = 1`, qui fixe la moyenne du potentiel physique des électrons à zéro. L'utilisation de la dernière option, `usepotzero = 2`, fixe la moyenne du potentiel des charges équivalentes ponctuelles à zéro. Cette dernière option menait systématiquement à un crash des simulations. Le message d'erreur semblait impliquer une erreur systématique qui nous laisse penser que l'option n'a peut être pas été complètement implémentée dans ABINIT. Il faut garder en tête qu'ABINIT est un projet open source développé en milieu académique. Cela signifie que l'implémentation d'une fonctionnalité peut être retardée voire abandonnée en fonction des projets en cours dans les différentes équipes de recherche. Nous ne présentons donc pas de résultats associés à cette option dans la suite du mémoire.

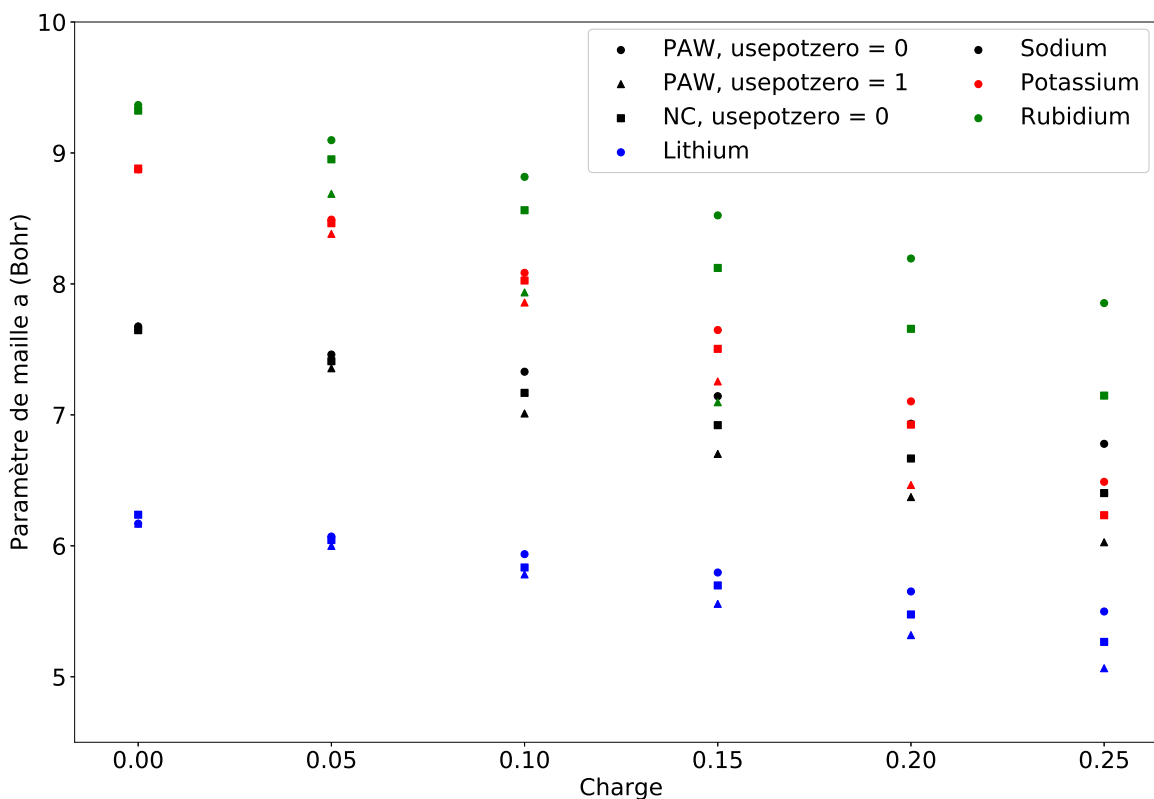


Figure 5.1 Évolution du paramètre de maille a (en Bohr) pour les métaux alcalins dans le cas d'une charge de 0 à 0.25 charges unitaires électroniques

Nous avons choisi d'observer l'impact de la charge sur le paramètre de maille des métaux alcalins pour leur simplicité : ils adoptent une structure cubique, avec un seul paramètre de maille a . On observe en Figure 5.1 une réduction de ce paramètre de maille avec l'augmentation de la charge imposée au système quelle que soit l'option de traitement de la charge choisi. Cet effet est d'autant plus important que le numéro atomique augmente : l'effet est maximal pour le rubidium et minimal pour le lithium. Cela s'explique par le fait que la charge de fond que nous avons établie dans le système est une charge absolument uniforme. C'est-à-dire qu'une partie de cette charge uniforme se trouve dans le noyau du potentiel atomique, qui était auparavant inaccessible aux électrons.

Donc, plus le rayon de l'ion (ou du potentiel atomique) est important, et plus l'effet de la charge est notable sur le paramètre de maille. Il est important de souligner que la nature des potentiels atomiques (conservation de la norme ou PAW) n'est pas à la source de cette évolution comme nous pouvons le voir dans la Figure 5.1. En effet, quel que soit le potentiel atomique utilisé, on peut observer une diminution significative du paramètre de maille.

Cet effet est observable dans le ZnO, comme démontré dans la Figure 6.1. De la même manière que dans le cas des métaux alcalins, le ZnO présente une diminution nette de ses paramètres de maille avec l'augmentation de la charge appliquée. Dans le cas du ZnO, on peut par ailleurs observer une diminution significative du ratio de cellule c/a .

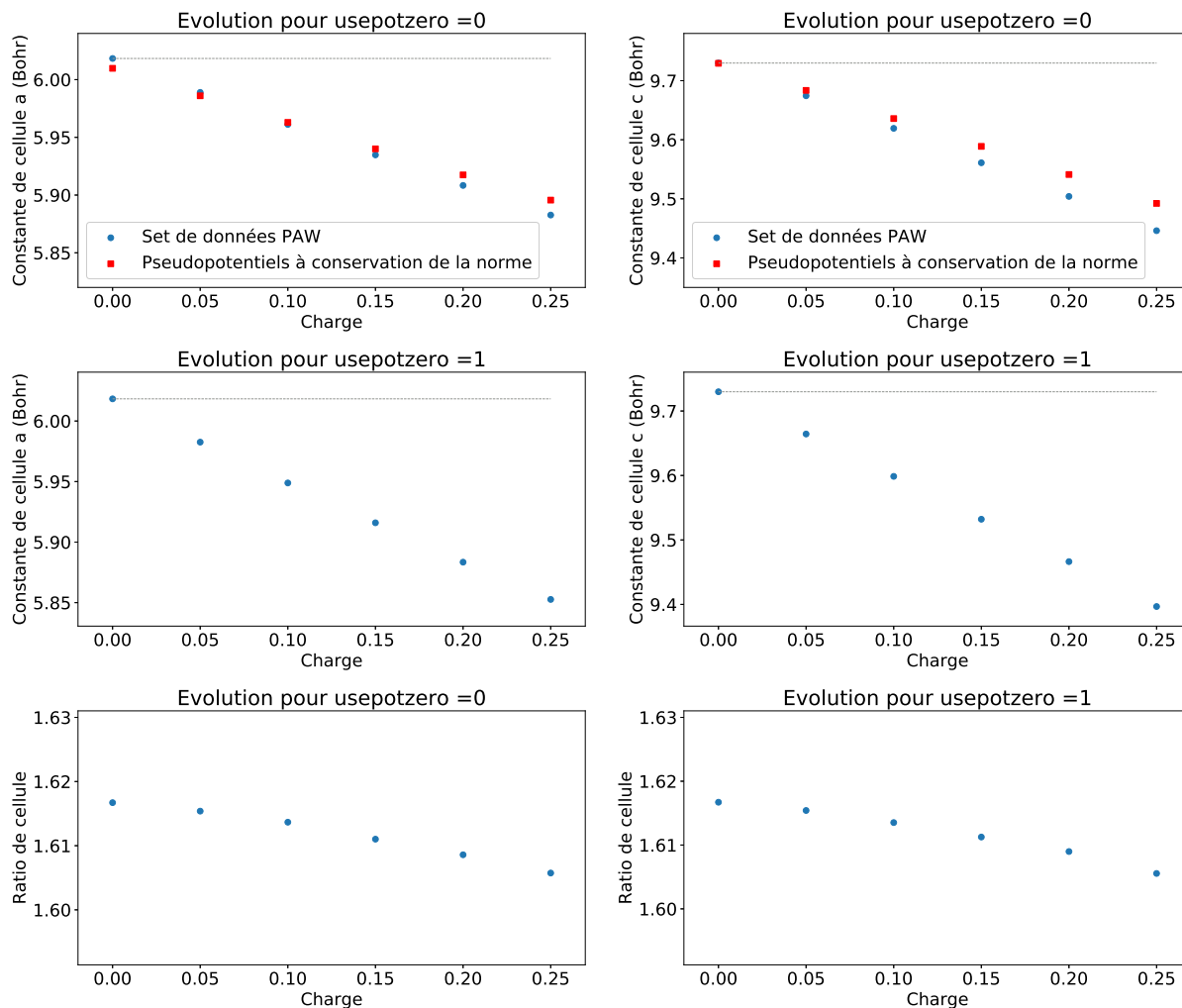


Figure 5.2 Évolution des paramètre de maille a et c (en Bohr) ainsi que du ratio de cellule c/a pour le ZnO dans le cas d'une charge de 0 à 0.25 charges unitaires électroniques

Il paraîtrait maintenant logique de calculer les coefficient piézoélectriques comme décrit dans le chapitre 4. Cependant, aucun travail théorique n'existe dans la littérature concernant l'utilisation du formalisme DFPT avec des systèmes chargés.

Même sans socle théorique, Nakamura et al [33] ont présenté des résultats pour de tels systèmes dans le formalisme DFPT en utilisant le logiciel VASP. Quand nous avons tenté de répliquer ces calculs sur ABINIT, les tenseurs obtenus ne faisaient pas de sens : aucune symétrie wurtzite n'était préservée, certains coefficients changeaient de signe par rapport au ZnO. N'ayant pas accès au logiciel VASP utilisé par Nakamura et al [33], nous ne pouvons pas répliquer directement les calculs présentés dans leur article.

Par ailleurs, l'effet de diminution des paramètres de maille que nous venons de décrire entraîne dans certains systèmes des recouvrements de coeur de potentiels PAW, ce qui mène au crash des calculs (le supercalculateur renvoie une erreur et interrompt le calcul en cours). Cela signifie que pour l'instant, il est simplement impossible de laisser relaxer certains systèmes. Ceci interdit de procéder au calcul DFPT. Nous pensons qu'il serait judicieux de développer une théorie du traitement des systèmes chargés en DFPT avant de poursuivre dans cette voie.

CHAPITRE 6 ARTICLE 1 : *AB INITIO* PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF WURTZITE ZnO-BASED ALLOYS : IMPACT OF THE c/a CELL RATIO

Nous allons discuter dans ce chapitre de notre travail sur les alliages de ZnO non chargés, que nous allons présenter sous la forme de l'article que nous avons soumis à la revue Journal of Applied Physics. L'intégralité des résultats présentés ont été obtenus par le candidat au cours de sa maîtrise.

Nous avons décidé d'orienter nos efforts sur deux axes d'amélioration : les substitutions et la contrainte dans le plan. Contrairement à Nakamura et al [33], nous avons décidé de restreindre notre étude pour les systèmes contraints à des valeurs de stress que nous jugions atteignables expérimentalement (par croissance épitaxiale de couches minces).

Nous avons pu ainsi démontrer que pour les cellules non contraintes, les meilleures performances sont obtenues pour $Zn_{15}YO_{15}N$ et $Zn_{15}LaO_{15}N$ avec des coefficients e_{33} de 1.7 C/m^2 et des coefficients d_{33} respectifs de 17.5 pC/N et 18 pC/N . Ces performances sont encore amplifiées par l'application d'un stress dans le plan, avec $Zn_{15}YO_{15}N$ qui atteint 2.1 C/m^2 pour un stress de 2% ce qui constitue une amélioration de 50% par rapport au ZnO pristine.

Grâce aux différents systèmes calculés, nous démontrons une relation linéaire entre le rapport de cellule c/a et le coefficient piézoélectrique e_{33} , comme il l'a déjà été évoqué précédemment dans la littérature pour les structures wurtzite [34].

Cette relation linéaire nous permet de proposer une nouvelle méthode, permettant de repérer les alliages prometteurs à partir de simples calculs de paramètres géométriques (c et a en l'occurrence). L'utilisation de cette méthode permet de réaliser une étude systématique beaucoup plus rapide que si l'on devait réaliser à chaque fois un calcul DFPT complet. Bien entendu il est nécessaire, une fois un candidat identifié, de réaliser les calculs DFPT pour étudier plus précisément le comportement de l'alliage. Ultimement, il sera indispensable de déposer ces alliages afin de vérifier expérimentalement les prédictions théoriques.

Le mécanisme d'amélioration des performances PE est attribué à la proximité avec un changement de phase wurtzite/hexagonal, qui se manifeste dans la capacité des sous réseaux à se déplacer l'un par rapport à l'autre sous l'application d'une contrainte (effet qui est référencé dans l'article par le terme $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \epsilon_3}$).

6.1 En-tête de l'article

A. Py-Renaudie,¹ P. Daoust,¹ M. Côté,² P. Desjardins,¹ and R.A. Masut¹

¹ Department of Engineering Physics and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Polytechnique Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7 Canada

² Department of Physics and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7 Canada

6.2 Abstract

The piezoelectric and stiffness tensors of 32-atom supercells of ZnO-based alloys have been obtained from ab initio simulations using Density Functional Perturbation Theory in the Local Density Approximation. Low concentration for substituents to either Zn, O or both were considered in unstrained and biaxially-strained supercells. The d_{33} coefficient for unstrained $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ and $\text{Zn}_{15}\text{LaO}_{15}\text{N}$ alloys are respectively 17.5 and 18 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ whereas e_{33} is 1.7 $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ for both alloys. These values are significantly improved compared to simulated values for pristine ZnO ($d_{33} = 11.4 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ and $e_{33} = 1.3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$). Applying 2% tensile strain on $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ results in an increase of the e_{33} coefficient to 2.1 $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$, a 62% increase over the value calculated for pristine ZnO. We confirm for a variety of ternary and quaternary ZnO-based alloys that a linear relation is verified between the e_{33} coefficient and the cell ratio c/a , described by a slope $\approx -9 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$. Our results also indicate that the PE coefficients follow the same trends with respect to changes in c/a caused by variations in chemical composition or by applying biaxial strain. Based on this correlation, we propose a simple method to identify promising candidates among piezoelectric alloys in the wurtzite family, effectively reducing the intensive computational resources needed to obtain optimal PE performance for applications compatible with the many requirements of thin film growth and processing.

Keywords: Piezoelectric, zinc-oxide, alloys, DFPT, *ab initio*, geometric

6.3 Introduction

Piezoelectricity is a phenomenon entailing the direct conversion of mechanical deformation into changes of the electrical polarisation and vice versa. It allows for the fabrication of various devices such as transducers [1], resonators [2], surface acoustic wave devices (SAW), [3,4] and piezoelectric (PE) energy harvesters [5]. The most common PE materials for thin film applications are lead-based (Pb), such as PZT (lead zirconate titanate) [4,6]. Because of the high toxicity of Pb, significant efforts have been devoted to develop lead-free PE materials [7].

ZnO, a wide band gap semiconductor, is a promising non-toxic alternative PE material. It possesses one of the strongest PE strain coefficient d_{33} among tetrahedrally-bonded binary semi-conductors (12 pC.N^{-1}) while magnetron sputtering allows for the deposition of high crystalline quality films. The PE performances of ZnO remain, however, one or two orders of magnitude below that of state of the art PZT ferroelectrics. It is therefore critical to find ways to improve the PE properties of ZnO in order to extend its range of applications. Recent experimental [8–12] and theoretical [13,14] studies of ZnO-based alloys suggest that the PE coefficients increase with alloying concentration and tensile strain as long as the materials remains in the wurtzite phase. These studies also indicate that the nature of the alloying elements also impacts the PE coefficients. So far, a systematic approach has been privileged, without a clear consensus nor theoretical predictions to guide the research efforts.

Consequently, we have carried out a systematic investigation of the PE properties of more than a dozen low-concentration ternary and quaternary ZnO-based alloys using the density functional perturbation theory (DFPT) method [15]. DFPT calculations are able to provide the entire PE and elastic tensors and therefore allow for a more complete analysis of these interrelated properties. We focused primarily on the transverse PE coefficients (d_{33} and e_{33} in the Voigt notation), often used as the main PE coefficients of interest in the case of resonators; and structural parameters (in particular the lattice cell ratio c/a). Our results reveal a negative-slope linear relationship between e_{33} and the cell ratio c/a for these low concentration alloys, as was previously shown for pristine wurtzite materials [13], independent of the nature of the alloying element. That linear relationship allows for a rapid qualitative prediction of the PE performances of a large variety of alloys, with the best performances obtained for smaller c/a values as was already proposed by Momida and Oguchi [13].

We also show, using $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloys as a model system, that the PE coefficients follow the same linear trends with respect to changes in c/a caused by applying biaxial strain. It was also observed that, for the range of c/a values investigated for this biaxially-strained model sys-

tem, the stiffness coefficient C_{33} increases almost linearly with increasing c/a values. Further analysis for higher alloying concentrations suggest that the PE coefficient becomes largest when approaching the structural phase transition from wurtzite to non-polar hexagonal structure. The observed linear relationship between e_{33} and c/a allows for a rapid systematic screening of ZnO-based alloys of potential interest, through less intensive structural analysis. Indeed, we calculated and analyzed c/a values for almost 40 ternary and quaternary alloys using straightforward DFT calculations and identified the most promising candidates based on their predicted e_{33} coefficients.

6.4 Methodology

The DFT and DFPT calculations were carried out using the ABINIT software [16], in conjunction with the local density approximation (LDA) since, at present, DFPT calculations in ABINIT are restricted to this framework. The LDA functional is simpler and easier to implement when compared to GGA, an extension to LDA. We used the JTH library [17] under the PAW formalism [18,19] as atomic datasets. Wurtzite 2x2x2 supercells (32 atoms), some of which were under -1% to +2% in plane strain constituted the simulation domain as represented schematically in Fig. 1 (Figure 6.1). An energy cutoff of 25 Hartree (680 eV) and a 4x4x4 Monkhorst-Pack grid [20] were chosen based on a convergence study to limit numerical errors under 1% for e_{33} and d_{33} values. The starting alloy configuration is allowed to relax following a Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimization algorithm [21]. For the investigation of the influence of strain, the supercell is biaxially strained in the plane (a and b axes), before being allowed to relax along the c axis without imposing any constraint on the cell volume. We then calculated the band structure, cell parameters, and ground state energy. The PE and stiffness coefficients were calculated in the DFPT formalism, implemented in ABINIT as described in Ref. [15], relying on the modern theory of electrical polarization [22] known as the Berry phase approach.

We have limited our investigation to materials systems that preserve charge neutrality of the supercells since no theoretical work has been developed for implementing DFPT calculations for charged systems. As described by Bruneval et al. [23], this approach has been implemented for DFT (not DFPT) calculations in ABINIT under the PAW formalism. We found, however, that DFPT calculations performed with ABINIT adding neutralizing uniform background charges gave non-reliable results [24]. For example, we found that PE coefficient such as d_{15} , which are positive in a wurtzite structure, were negative when computed with a neutralizing uniform background charge. We note that despite the absence of a solid theoretical framework, Nakamura et al. [14] used the VASP software for computing the PE properties

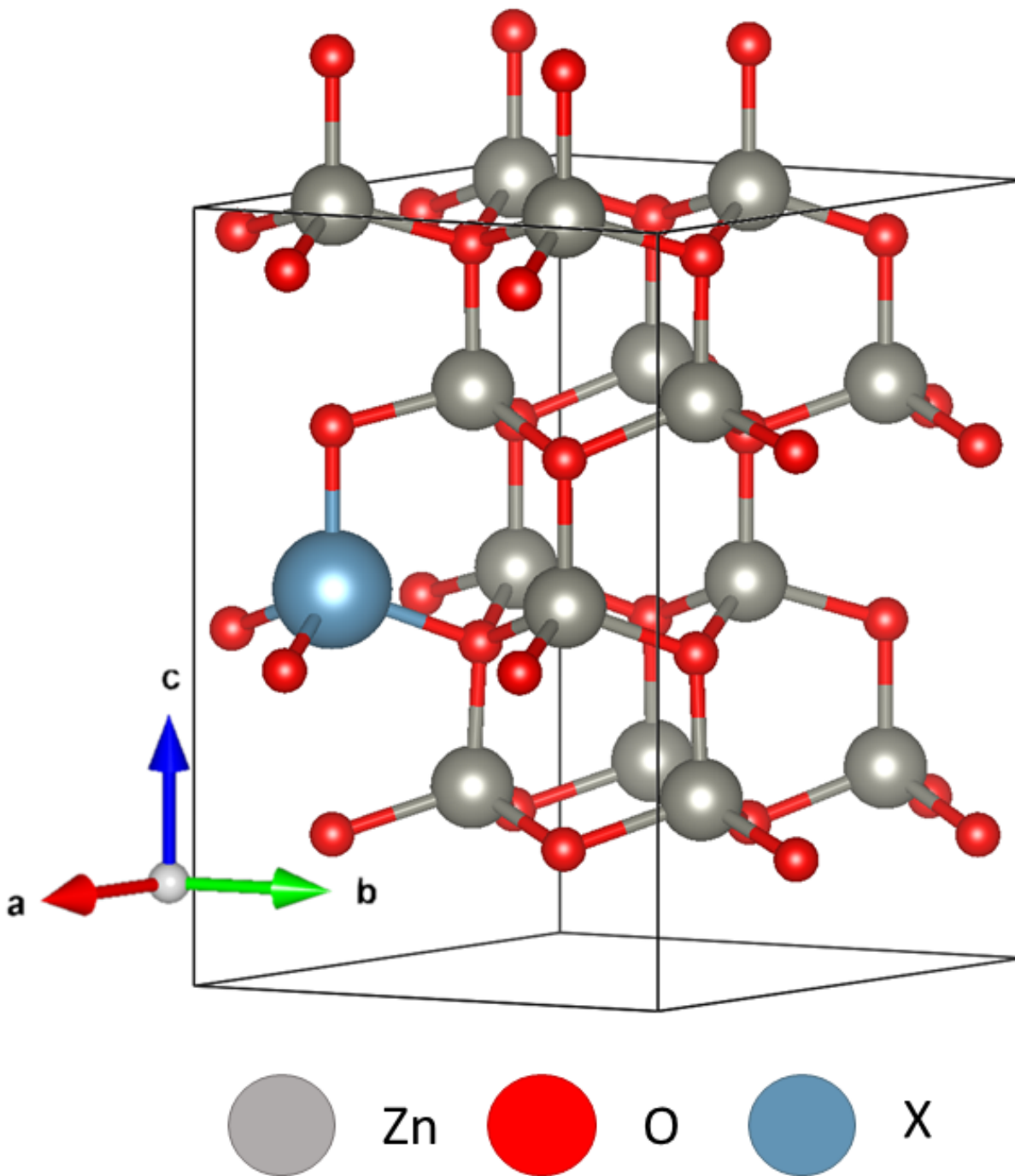


Figure 6.1 Schematic representation of a typical simulated Zn₁₅XO₁₆ alloy supercell (X refers to the Zn substituent, depending on the considered alloy) rendered with the VESTA software based on structural parameters calculated following a DFT relaxation process.

of systems requiring the addition of background charges to reach supercell neutrality. Taking into consideration neutralized systems allows for a broader range of alloys, because it is always possible to reach an insulating state [23]. This is a purely theoretical consideration, in reality these insulated states would probably be insured by point defects or grain boundaries in the crystal.

6.5 Results

We have carried out a systematic investigation of the effects of composition and strain on the computed PE properties of ZnO-based alloy. We begin by presenting the properties of pristine ZnO in order to establish a solid baseline for the analysis of the results for the alloys.

6.5.1 Properties of pristine ZnO

We have first determined the properties of pristine wurtzite ZnO to establish a baseline and validate our calculations. The lattice parameters and the band gap energy obtained from the DFT calculations are presented in Table I (Table 6.1) whereas the PE coefficients deduced from DFPT simulations are summarized in Table II (Table 6.2).

Table 6.1 Comparison between calculated and experimental values of lattice constants and band gap energy for wurtzite ZnO

	Present study	LDA [25]	GGA [13]	Experiment [33]
a (Å)	3.1838	3.1836	3.29	3.2427
c (Å)	5.1493	5.1497	5.30	5.1948
c/a	1.6169	1.6175	1.611	1.6020
Volume (Å ³)	45.2032	45.2022	49.68	47.3056
Bandgap (eV)	0.793	0.7965	0.82	3.44

Our numerical results for both the lattice parameters and the band gap energy (Table I) closely match the simulated values reported by Goh et al. [25], as expected since both sets of calculations were carried out with the ABINIT software using the JTH library of datasets under the PAW formalism. Such excellent agreement reflects the reproducibility and robustness of the chosen methods. The calculated lattice parameters are within 2% of the experimental values; the c/a ratio and the cell volume are underestimated by less than 1% and 4.5%, respectively. As previously pointed out by Goh et al. [25], and consistent with previous observations on a number of materials systems (see, e.g., Ref. [26]), DFT calculations using LDA or GGA greatly underestimate band gap energies.

We want to stress that even though the calculated band gap is significantly underestimated, its precise value does not impact the computation of the PE and stiffness tensors as long as the simulated material exhibits a finite band gap throughout the entire calculation. Indeed, the polarization (and subsequently the piezoelectricity) is defined only for insulators and semiconductors [27]. However, the DFPT calculation of the PE and stiffness coefficient relies on a perturbative method that does not use the band gap value [28]. It is therefore critical to assess that the calculated band structure exhibits a finite band gap before proceeding with DFPT calculations.

Table 6.2 Comparison of calculated and experimental values of piezoelectric stress e_{ij} , piezoelectric strain d_{ij} and stiffness C_{ij} non-zero matrices components in the Voigt notation for wurtzite ZnO

	Present study	Difference experiment	LDA [25]	Difference experiment	GGA+U [14]	Difference experiment	Expt. [33]
e_{31} (C/m ²)	-0.697	12%	-0.67	8%	-0.51	18%	-0.62
e_{33} (C/m ²)	1.293	35%	1.28	33%	1.04	8%	0.96
e_{33} (C/m ²)	-0.550	49%	-0.53	43%	-0.38	3%	-0.37
C_{11} (GPa)	220	5%	226	8%	203	3%	209
C_{12} (GPa)	139	16%	139	16%	110	8%	120
C_{13} (GPa)	124	19%	123	18%	92	11%	104
C_{33} (GPa)	243	15%	242	15%	210	0.5%	211
C_{44} (GPa)	38	14%	40	9%	43	2%	44
d_{31} (pC/N)	-5.81	14%	-5.5	8%	-4.2	18%	-5.1
d_{33} (pC/N)	11.4	8%	10.9	11%	8.7	29%	12.3
d_{15} (pC/N)	-14.7	75%	-13.1	56%	-8.8	6%	-8.3

Table II summarizes the most important components of the PE strain (d_{ij}) and stress (e_{ij}) coefficients as well as the stiffness coefficients (C_{ij}). The PE and stiffness results agree very well with previous LDA-based calculations [28]. We attribute the small discrepancies, less than 6% (except for d_{15}), to the fact that these authors used norm conserving pseudopotentials for the simulations (Trouillier-Martins pseudopotentials) [29] whereas PAW potentials are used in the present study.

A direct comparison with the results of Nakamura et al. [14], 6th column of Table II, allows for a comparison with GGA + U results. As reported by Nakamura et al. [14] the LDA method slightly underperforms compared to the GGA + U method when compared to the experimental data with the exception of the d_{33} and e_{31} coefficients where the LDA values are closer to the experimental data. Those slight differences are not sufficient, however, to identify a clearly superior approach. Furthermore, the +U method introduces more variability to the study since it requires to calculate the value of the +U parameter for each atom depending on

its environment to correct the limitations of the functional [30]. This parameter effectively changes the atomic potential, thus modifying the electronic properties of the system [25] such as the value of the cell ratio c/a , thereby raising concerns when comparing simulations performed for different alloys using different +U parameters.

6.5.2 Properties of ZnO-based alloys

Our investigation covers a wide range of ZnO-based alloys in order to shed light on the physical origin of and mechanism for the improved PE characteristics in these materials. In all cases, we first calculate the structural properties and the band structure, in order to verify the non-metallic character of the alloy, which is necessary for carrying out the DFPT simulations of the PE properties as described above. For the systems exhibiting a large enough band gap energy (> 0.2 eV), we run DFPT calculations to obtain the PE and stiffness properties (see supplementary material for an example of raw data). Since LDA greatly underestimates band gap energies, it is possible that some potentially promising systems for which the simulation provides a very small gap cannot be directly investigated. As will be discussed below, we confirm for a variety of ternary and quaternary ZnO-based alloys that a linear relation is verified between e_{33} and c/a . We can therefore identify which materials systems, among those having band gap energies too small to allow DFPT calculations, could be of interest.

As indicated in section II, we focused on materials corresponding to neutral supercells, starting with $\text{Zn}_{15}\text{CdO}_{16}$ and $\text{Zn}_{15}\text{HgO}_{16}$ which are obvious choices for Zn substitution. Similarly, $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}\text{S}$ and $\text{Zn}_{16}\text{O}_{15}\text{Se}$ were considered for O substitution. We also investigated ternary alloys comprising elements of column IIA (the main part of our data) as well as quaternary alloys in which a Zn atom is replaced by a column IIIB metal (Sc, Y and La) whereas one O atom is replaced by a nitrogen atom to maintain a neutral supercell.

The results for all alloys exhibiting a finite band gap energy are summarized in Figure 2. As indicated in Fig. 2a, c/a values range from 1.63 for $\text{Zn}_{15}\text{BaO}_{16}$ to 1.58 for $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$. The band gap energy values are presented in Fig. 2b. An important reduction of the band gap energy can be observed for alloy incorporating Cd, Hg, Y(N), La(N), S and Se. Alloys incorporating Be, Mg, Ca, Sr and Ba all exhibit a band gap energy above the calculated band gap energy of pristine ZnO.

The PE properties are described in Fig. 2 which shows (c) the total PE stress coefficient e_{33} , (d) the clamped PE stress coefficient e_{33}^0 , (e) the Born effective charge (dots for the cell average and squares for the substituent), (f) the stiffness coefficient C_{33} , (g) the total PE strain coefficient d_{33} , and (h) the absolute value of the total PE stress coefficient d_{31} .

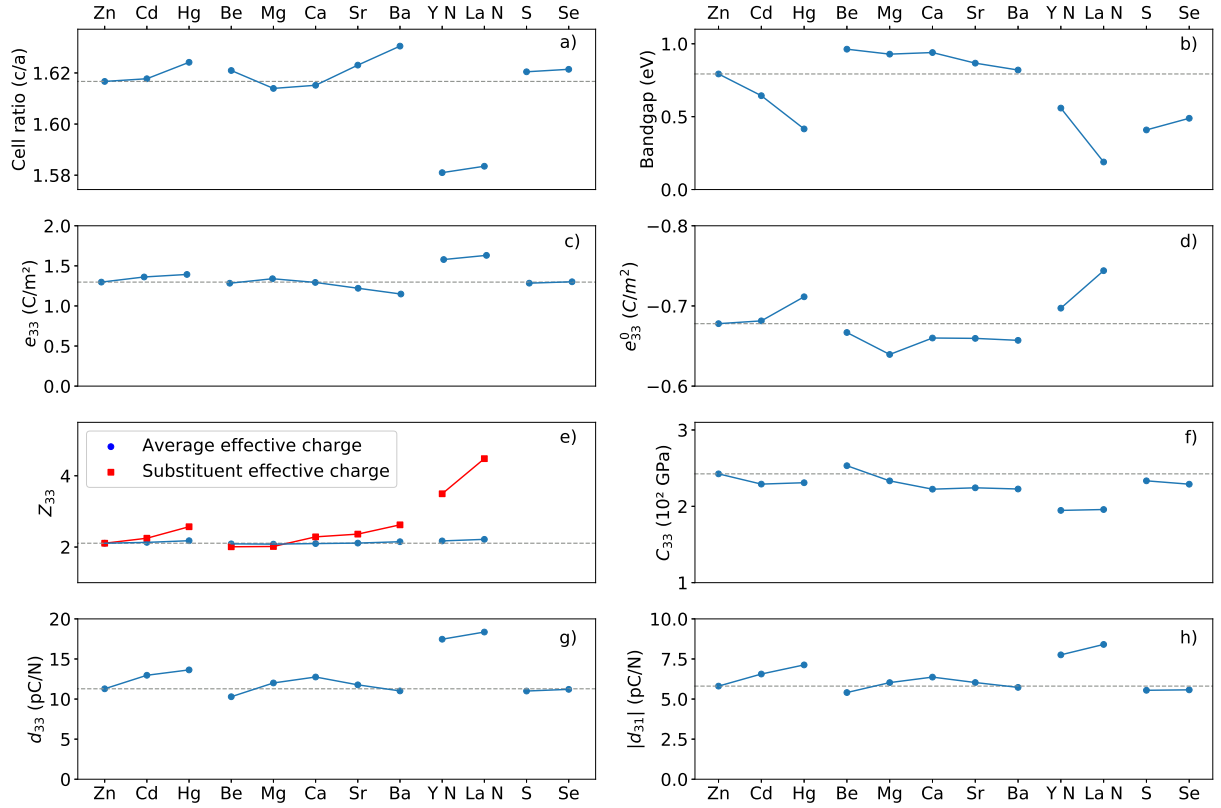


Figure 6.2 a) c/a cell ratio, b) band gap E_g , c) Total piezoelectric stress coefficient e_{33} , d) clamped piezoelectric stress coefficient e_{33}^0 , e) Born effective charge (dots for the cell average and squares for the substituent), f) stiffness coefficient C_{33} , g) total piezoelectric strain coefficient d_{33} and h) absolute value of the total piezoelectric stress coefficient d_{31} . All calculations were carried out on $2 \times 2 \times 2$ supercells for ternary $Zn_{15}XO_{16}$ alloys (X = substitute element) and quaternary $Zn_{15}XO_{15}N$ alloys. (The only 16 atoms alloy, Zn_7YO_7N was simulated with a $1 \times 2 \times 2$ supercell but are not presented here, only in Figure 3). Data for S and Se are not displayed in d) and e) because they are oxygen substituents. Results are grouped by columns of the periodic table.

The PE performance vary significantly for the different alloys whether we consider the e_{33} coefficient (Fig. 2e) or the d_{33} coefficient (Fig. 2d). The e_{33} coefficient improves for fewer alloys however, for instance Cd, Hg, Mg, Y(N) and La(N). The quaternary alloys incorporating Y(N) and La(N) offer the best PE performance.

The stiffness coefficient C_{33} (Fig. 2f) is significantly reduced in all alloys except $Zn_{15}BeO_{16}$. The largest decrease is observed for the quaternary systems in which we substituted O with N in order to maintain charge balance in the supercell for carrying out the DFPT calculations. A further look into the C_{33} coefficient for the $Zn_{15}YO_{15}N$ alloy indicates that it is linearly related to the decrease in c/a in strained systems (see Fig. 2 in supplementary material).

Most significantly, the improvement of the d_{33} coefficient in these alloys does not solely arise from a decrease in the stiffness C_{33} coefficient but also from a clear improvement of the e_{33} coefficient (Figure 2f) and 2c).

A careful examination of Fig. 2a and 2c reveals that variations in e_{33} and c/a values are correlated, as reported earlier by Momida and Oguchi [13] for a variety of binary and ternary materials with a wurtzite structure. The values of e_{33} are plotted against c/a in Fig. 3. The data is well described by a linear relationship with a slope $\approx -9 \text{ C.m}^{-2}$, with a very high coefficient of determination ($R^2 = 0.98$ for unstrained 32-atom systems; strain effects are discussed in section C).

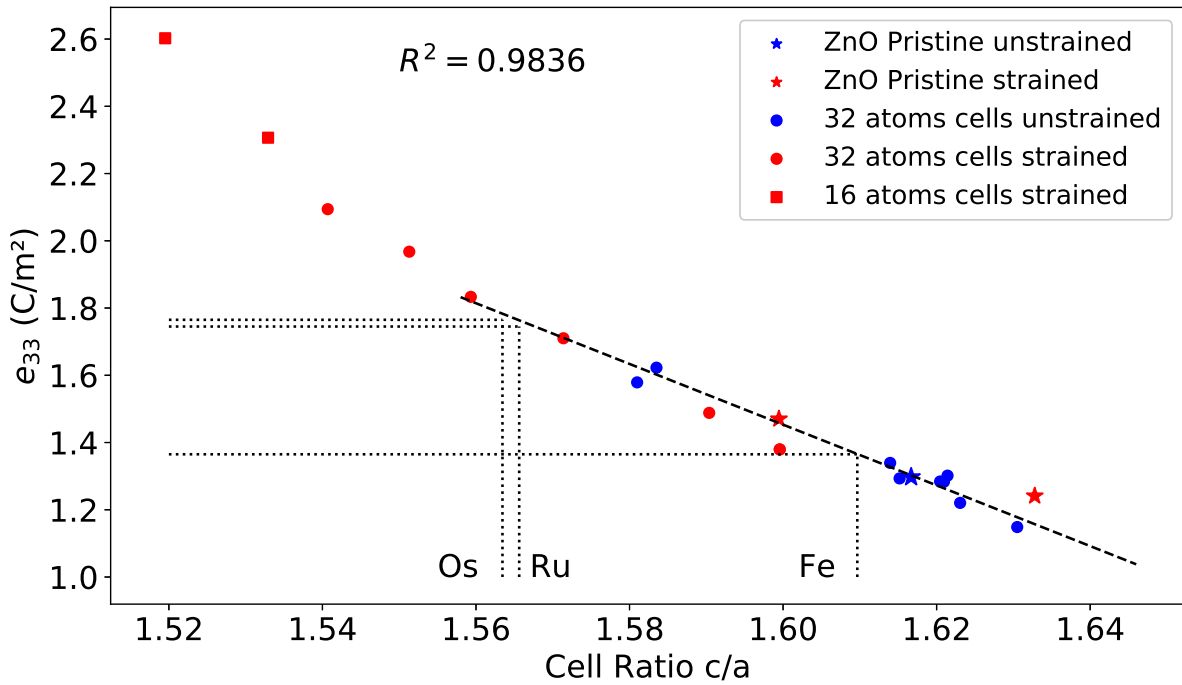


Figure 6.3 Calculated e_{33} coefficient vs c/a cell ratio for ternary $\text{Zn}_{15}\text{XO}_{16}$ (X = substitute element) and quaternary $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloys. The straight dashed line, a least-square fit to the unstrained data, has a slope of -9 C/m^2 with a coefficient of determination of 0.98. The 32 atoms strained cells are for strained $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloys and 16 atoms strained cells refer to $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ alloys. As explained in the text, it is not possible to calculate the piezoelectric coefficient using DFPT for alloys that do not exhibit a sufficiently large DFT band gap. The c/a values for such example alloys are indicated using dotted lines, namely $\text{Zn}_{15}\text{FeO}_{16}$, $\text{Zn}_{15}\text{RuO}_{16}$ and $\text{Zn}_{15}\text{OsO}_{16}$.

This result is qualitatively consistent with the work of Momida and Oguchi [13], who obtained a slope of $\approx -19 \text{ C.m}^{-2}$ when considering a variety of wurtzite materials. An analysis of a

subset of their data for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys ($x = 0-0.25$) yields a slope of ≈ -4 to -6 C.m^{-2} . At this point we cannot establish the origin of the different slope values. It may be simply related to the wider family of wurtzite materials considered in Ref. [13]. The discrepancy in slopes for the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys may be related to the high concentration of substituent, taking the system further away from pristine ZnO.

6.5.3 Strained systems

We carried out an investigation of the effect of in-plane biaxial strain on the PE properties of ZnO and $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$, in order to determine, in particular, if variations in c/a caused by strain follow the same trends as those introduced by changing the alloying elements as described in Fig. 3. The range of strain values investigated is within what can be achieved through heteroepitaxial growth [31].

We have first applied a biaxial in-plane strain on a 32 atoms ZnO supercell, allowing the systems to relax freely along the c axis. The results in Fig. 3 show that a tensile (positive) strain (elongation along the a and b axis) leads to a reduction of the ZnO cell ratio c/a , and also to an increase in e_{33} . A negative (compressive) strain leads to an increase in the cell ratio c/a and to a decrease of the e_{33} coefficient. It is crucial to note that the linear trend identified in the previous section is still valid for pristine ZnO under strain. The value obtained for a positive strain follows the same slope as the one obtained with the substituents, as can be seen in Fig. 3. The negative strain value deviates slightly from the prediction of the linear regression, but the difference is small enough to consider that the linear regression obtained with the substituents remains valid in the case of applied strain. The improvement of the PE performance is significant, even for a reasonable 1% strain.

The impact of in-plane strain on the PE properties of $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ is presented in Figs. 3 and 4. The application of a 2% biaxial tensile strain results in an e_{33} coefficient of 2.09 C.m^{-2} , an increase of 0.5 C.m^{-2} compared to the unstrained system. The d_{33} coefficient is further improved and reaches 30 pC.N^{-1} , an enhancement of 12.6 pC.N^{-1} . In contrast, a 1% biaxial compressive strain enhances the c/a ratio and is associated with a decrease in PE performance. At 1% biaxial compressive strain, the e_{33} coefficient for $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ is reduced to 1.38 C.m^{-2} . The linear relationship between e_{33} and c/a is maintained for these materials systems as was observed previously for pristine ZnO, even though a small variation can be observed at the extrema of our simulation domain as discussed in section IV.

The overall set of results presented in the above subsections strongly suggests a fundamental relationship between e_{33} and c/a . In order to better understand this relationship, we first decompose the e_{33} coefficient as defined under the linear piezoelectricity formalism [32]. All

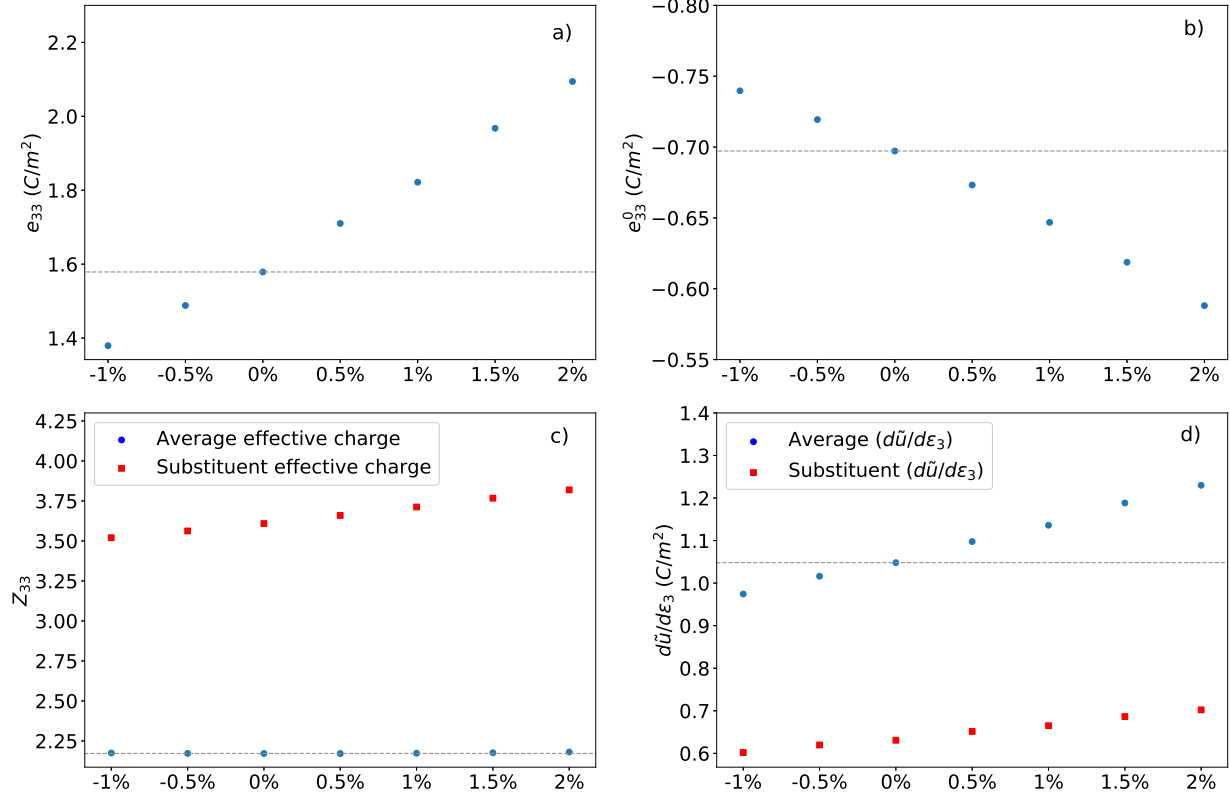


Figure 6.4 Evolution of the a) e_{33} coefficient, and of its components b) e_{33}^0 , c) Z_{33} and d) $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \epsilon_3}$ as a function of strain for Zn₁₅YO₁₅N alloys. The round symbols represent average values over the supercell, while square symbols refer to local values associated with the substituent.

these quantities are global quantities, defined on average in the supercell. Equation (6.1) and (6.2)

$$e_{33} = e_{33}^0 + \frac{\partial P_3}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial \epsilon_3}, \quad (6.1)$$

$$e_{33} = e_{33}^0 + \frac{4e}{\sqrt{3} a^2} Z_{33} \frac{\partial u}{\partial \epsilon_3}, \quad (6.2)$$

introduce the clamped ion coefficient e_{33}^0 (in C.m⁻²), the Born effective charge Z_{33} (dimensionless) and the variation of the wurtzite parameter, u (dimensionless), with respect to strain $\frac{\partial u}{\partial \epsilon_3}$. In these equations, e is the electron charge and a is the cell parameter. This latter internal relaxation term is a measure of the relative variation of position of the sublattices (u is defined as a dimensionless parameter, measuring the length of the bond between a zinc and an oxygen atom in the c direction) [32].

Introducing the notation $(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \epsilon_3})$, we can rewrite Eq. 6.2 as:

$$e_{33} = e_{33}^0 + Z_{33} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \epsilon_3} \quad \text{with} \quad \tilde{u} = \frac{4e}{\sqrt{3} a^2} u. \quad (6.3)$$

In the following analysis, we should keep in mind that this last term is not formally defined for supercells.

This decomposition permits to analyze the origin of the variation of the PE coefficient e_{33} by studying its different components. We summarize the results for strained $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloys in Figure 4 with a) the total PE stress coefficient e_{33} (in C.m^{-2}), b) the clamped ion coefficient e_{33}^0 (in C.m^{-2}), c) the Born effective charge Z_{33} (dimensionless), and d) $(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \epsilon_3})$ (in C.m^{-2}).

As pointed out by Momida and Oguchi [13] it is clear in Fig. 4b) that the variations due to strain of the clamped ion coefficient e_{33}^0 are not important enough (about 20% of the e_{33} variations) to explain alone the observed improvement in e_{33} . More interestingly, we observe that the average Born effective charge does not vary with strain, even though the local Born effective charge does. We propose that this can be interpreted as a reorganization of the charge distribution in the supercell due to the substitution of a Zn atom or to strain. Thus, the main factor of improvement for PE performance resides in the second term of Eqn. (3), that can be understood as the relative movement of the two sublattices under the effect of strain as explained by Dal Corso et al [32].

6.5.4 Effect of concentration

In order to further assess the universality of the linear relationship between e_{33} and c/a observed for substitution and strain, we investigated the impact of concentration of substituents in $\text{Zn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1-x}\text{N}_x$ alloys.

In a first set of simulations, the substituent (Y and N) concentration was doubled by reducing the number of atoms in the supercell down to half (16 atoms instead of 32). We chose to reduce the number of atoms in the supercell to avoid taking into considerations the different configurations accessible for a 32 atoms supercell with 4 substituents (2 Y and 2 N). This approach may not be as accurate, but renders the calculations more tractable. The relaxation stage for this $\text{Zn}_7\text{Y}_1\text{O}_7\text{N}_1$ alloy led to a non-polar hexagonal structure (with inversion symmetry), which yields no PE properties.

In an attempt to maintain the wurtzite structure at higher concentrations for these material systems, we applied a compressive biaxial strain of -0.5 and -1.0% to $\text{Zn}_7\text{Y}_1\text{O}_7\text{N}_1$ alloys. In

both cases, the system with applied strain converged to a wurtzite structure. The results of the e_{33} versus cell ratio c/a for these systems are also indicated in Figure 3 as red squares. They follow the overall trend of the $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloy (displayed in Figure 3 as filled red circles). This behavior supports the assumption that an enhanced PE performance is to be expected in a wurtzite structure when c/a is reduced and approaching a phase transition as Momida and Oguchi suggested [13]. Moreover, it reveals that the linear relation no longer holds, a result that can be compared to the calculations in Ref. [14].

6.6 Discussion

The overall set of results presented in section III indicates that, in order to fully optimize the PE response of ZnO-based alloys, one has to consider the nature of the substituents, their concentration, and the in-plane strain value. We also highlighted that the PE properties increase when approaching the wurtzite to hexagonal phase transitions by varying these parameters.

6.6.1 Potential PE performance estimation by geometric calculations

The results in Fig. 3 clearly demonstrate a linear relationship between e_{33} and c/a values, independent of the nature of the substituents, their concentration, and the strain value as long as the system is not too close to the wurtzite to hexagonal phase transition. This result is in line with the observations of Momida and Oguchi [13] for other wurtzite systems.

This observation allows for the rapid screening of potentially interesting ZnO-based alloys, thereby reducing the need for time consuming DFPT calculations. It also enables one to “predict” the properties of alloys that do not exhibit a DFT band gap. Indeed, straightforward DFT calculations are sufficient to determine c/a values which can then be reported on the graph in Fig. 3 to establish a first estimate for e_{33} . The most promising system could then be further investigated using full DFPT calculations and, eventually, experiments.

We have computed the $2\times 2\times 2$ supercell cell ratio c/a for transition metals substitutions, as described in our methodology. The obtained cell ratios were then used to estimate the PE performance of the alloys. The procedure is illustrated in Fig. 3 for the eighth column of the periodic table (Fe, Ru and Os), as indicated by the dotted lines. The very low cell ratio calculated for $\text{Zn}_{15}\text{RuO}_{16}$ and $\text{Zn}_{15}\text{OsO}_{16}$ points to an e_{33} coefficient in the range of $e_{33} \approx 1.75 \text{ C.m}^{-2}$, a large (37 %) improvement over the equivalent coefficient calculated for pristine ZnO. The cell ratio remains above $c/a = 1.5$, indicating that the data is in the linear regime described by Momida and Oguchi [13].

Cell ratio c/a															
Calculated/Estimated e_{33}/e_{33}															
	1.621														
	1.283														
	1.614														
	1.339														
	1.615	1.610	1.610	1.619	1.610	1.610	1.620	1.620	1.620	1.617					
	1.293	1.363	1.363	1.281	1.365	1.365	1.273	1.273	1.273	1.293					
	1.623	1.613	1.579	1.587	1.590	1.566	1.616	1.646	1.623	1.618					
	1.220	1.341	1.637	1.562	1.543	1.745	1.308	1.045	1.270	1.361					
	1.630	1.613	1.582	-	1.587	1.563	-	1.636	1.635	1.624					
	1.149	1.341	1.610	-	1.574	1.765	-	1.165	1.165	1.393					
	1.611	1.614	1.615	1.614	1.614	1.614	1.613	1.613	1.613	1.613	1.614	1.613	1.613	1.610	
	1.354	1.327	1.317	1.327	1.327	1.327	1.336	1.336	1.336	1.336	1.327	1.336	1.336	1.363	

Figure 6.5 Periodic table indicating the calculated cell ratios c/a (upper value) and e_{33} coefficient in C/m^2 (lower value) for ternary $Zn_{15}XO_{16}$ alloys. As explained in the text, it is not possible to calculate the piezoelectric coefficient using DFPT for alloys that do not exhibit a sufficiently large DFT band gap. The estimated e_{33} coefficient values for those alloys have been interpolated as shown in Fig. 3 and are indicated in italics in Fig. 5.

Fig 5 presents a synthesis, in a form reproducing the periodic table of elements, of the computed c/a and predicted e_{33} values for ternary alloys incorporating corresponding elements. In each cell of this periodic table, the upper number is the computed c/a value while the predicted e_{33} (in $C.m^{-2}$) is depicted at the bottom. All data correspond to the substitution of one atom in 32-atom supercells. For example, the substitution of one Zn atom with Ti yields a c/a value of 1.61 which corresponds, after interpolation using Fig. 3, to a predicted e_{33} of $1.363 C.m^{-2}$.

The general trend among the transition metals shows a small improvement in the e_{33} coefficient for the 10 elements at the top full row of the periodic table. However, the second and third rows underneath display more variations, with some alloys exhibiting little to no performance improvement as in the case of $Zn_{15}ZrO_{16}$ and $Zn_{15}HfO_{16}$. At the opposite range of the spectrum, $Zn_{15}RuO_{16}$ (8th column second row) and $Zn_{15}OsO_{16}$ (directly underneath) display the smallest cell ratio in all calculated unstrained alloys ($c/a = 1.563$) corresponding to $e_{33} \approx 1.765 C.m^{-2}$.

According to our computations on strained $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$, these values remain in the linear domain, which gives us confidence that they are experimentally attainable. The relatively poor performance of $\text{Zn}_{15}\text{VO}_{16}$ is consistent with the conclusions of Nakamura et al. concerning relaxed compounds [14]. The same can be said of the significant improvement concerning the cell ratio of $\text{Zn}_{15}\text{NbO}_{16}$ and $\text{Zn}_{15}\text{TaO}_{16}$ (5th column, second and third row, respectively) pointing to high PE coefficients e_{33} , as reported once again by Nakamura et al [14].

We also compiled in Figure 5 the results of our simulations for alloys incorporating lanthanides. The lanthanides substitutions did not reveal any noticeable difference concerning the cell ratio c/a most likely because the variability between the lanthanides is mainly on the 4f shell of electrons as well as the lanthanides contraction. However, the possibility remains that the description of the f electron in the JTH library might be a source of error, as these 4f electrons are delocalized and treated as plane waves. We chose to use them nonetheless for the sake of allowing comparison between datasets of the same library on the assumption that the f electrons should not have a major impact on the structural parameters. Further studies would benefit from investigating this localization effect of the f electrons.

In section III. B we remarked that for $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloys a linear (positive) correlation has been established between the stiffness coefficient C_{33} and the cell ratio c/a (see Fig. 2 in supplementary material). This observation, should it be verified for other conditions (concentration, substituent, higher strain), would allow for the same strategy as the one proposed above in order to estimate the C_{33} coefficient of alloys without the need of a DFPT calculation.

If such an estimation is indeed possible, it would also allow us to estimate the effective $d_{33 \text{ eff}}$ coefficient, a lower bound of d_{33} useful for thin film applications and defined by [33]

$$d_{33 \text{ eff}} = \frac{e_{33}}{C_{33}} \quad (6.4)$$

complementing our proposed approach to provide a quick insight on the PE performances of candidate alloys. It would be particularly interesting for further studies to investigate more in depth these linear relations, for instance by investigating at higher substituents concentrations or with bigger systems.

6.6.2 Impact of concentration and strain on tensor symmetries

A careful analysis of the stiffness and PE tensors for the higher concentration $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ alloys reveal that the expected symmetries are not respected, in sharp contrast with our results for the other materials systems and substituent concentration. More specifically,

some coefficients had finite values while null-values were expected.

This result indicates that the combination of substitution and strain drives the alloy too far from pristine ZnO for it to entirely retain its crystalline wurtzite symmetry. As we explained before, the $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ alloy naturally relax in a hexagonal structure; it only displays PE properties when maintained in a wurtzite structure by an applied biaxial in plane strain. Therefore, investigating higher concentrations of Y and N substituents should not yield interesting results as the growing concentration of substituents would take us further away from the phase transition and the wurtzite structure. In the specific case of $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ alloy, the interest of further increasing the concentration is probably meager. However, it should not necessarily be the case for other substituents.

6.6.3 Non-linearity close to the wurtzite/hexagonal phase transition

We demonstrated in Fig. 3 that the $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ alloy (which relaxes in the hexagonal structure for the unstrained system) can be maintained in a wurtzite structure by applying a compressive biaxial strain. Moreover, this proximity with a phase transition gave rise to the largest PE coefficients e_{33} reported in this study.

Indeed, Figure 3 indicates that the relationship between e_{33} and c/a becomes superlinear at low c/a values, close to the wurtzite-to-hexagonal phase transition. The non-linear part of the e_{33} versus c/a graph could perhaps be described with an approach similar to critical exponents [34]. This theory predicts the behavior of systems close to a phase transition, more specifically the evolution of physical properties (here the e_{33} coefficient) versus a control parameter (here analogous to the cell ratio c/a). In the context of this theory, the physical properties follow a power law of the control parameter in the vicinity of the phase transition. This would explain the behavior observed by Nakamura et al. [14] who attributed the sharp decline in PE performance at strain values in the vicinity of 6-7% to a transition from a wurtzite structure to a hexagonal structure. The steep increase of e_{33} versus the applied strain near 6-7% could be explained by a critical exponent approach.

The abrupt drop to zero in e_{33} observed in Ref. [14] above a threshold strain value coincides with a materials system occurs because we reach a structure with an inversion symmetry due to the phase transition. Because of this symmetry, the obtained system cannot display any net PE properties. This is coherent with Momida and Oguchi's Figure 2 that highlights a phase transition between wurtzite and hexagonal phases below a certain cell ratio (systematically smaller than the ones studied here). The effect of large strain values on the PE coefficient e_{33} seems to depend, according to Nakamura et al. [14], on the nature of the substituent (see again Figure 9 of Ref. [14]), with the best results obtained for $\text{Zn}_{15}\text{VO}_{16}$. This substituent dependence can be explained by the proximity of the phase transition, where minor parametric changes can significantly impact the properties of the material.

6.7 Conclusion

We have calculated the piezoelectric and stiffness tensors of 32-atom supercells for a large number of ZnO-based alloys using ab initio DFPT simulations with the LDA functional. Low concentration for substituents to either Zn, O or both were considered on unstrained and biaxially-strained systems. The d_{33} coefficient for unstrained $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ and $\text{Zn}_{15}\text{LaO}_{15}\text{N}$ alloys are respectively 17.5 and 18 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ whereas e_{33} is $1.7 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ for both alloys. These values are significantly improved compared to simulated values for pristine ZnO ($d_{33} = 11.4 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ and $e_{33} = 1.3 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$). Applying 2% tensile strain on $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ results in an increase of the e_{33} coefficient to $2.1 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, a 60% increase over pristine ZnO.

We confirm for a variety of ternary and quaternary ZnO-based alloys that a linear relationship between the e_{33} coefficient and the cell ratio c/a is verified, with a slope of $\approx -9 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$. Our results also indicate that the PE coefficients follow the same trends with respect to changes in c/a caused by variations in chemical composition or by applying biaxial strain. Based on this correlation, we proposed a simple method to identify promising candidates among PE alloys in the wurtzite family, effectively reducing the intensive computational resources needed to obtain optimal PE performance for applications compatible with the many requirements of thin film growth and processing.

6.8 Acknowledgements

This research was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), under the Discovery Grants program. Computations were made on the supercomputers MP2 and MP2b from Université de Sherbrooke, managed by Calcul Québec (www.calculquebec.ca) and Compute Canada (www.computeCanada.ca). The operation of this facility is funded by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the ministère de l'Économie et de l'Innovation du Québec and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies.

6.9 Conflict of interest

This article does not raise any conflict of interest for the authors.

6.10 References

- [1] J.A.B. Gripp and D.A. Rade, *Mech. Syst. Signal Process.* 112, 359 (2018).
- [2] E. Benes, M. Gröschl, W. Burger, and M. Schmid, *Sensors Actuators A Phys.* 48, 1 (1995).
- [3] C. Fei, X. Liu, B. Zhu, D. Li, X. Yang, Y. Yang, and Q. Zhou, *Nano Energy* 51, 146 (2018).
- [4] N. Izyumskaya, Y.I. Alivov, S.J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, and Y.S. Kang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 32, 111 (2007).
- [5] M.T. Todaro, F. Guido, V. Mastronardi, D. Desmaele, G. Epifani, L. Algieri, and M. De Vittorio, *Microelectron. Eng.* 183–184, 23 (2017).
- [6] B. Sahoo, V.A. Jaleel, and P.K. Panda, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 126, 80 (2006).
- [7] T.R. Shrout and S.J. Zhang, *J. Electroceramics* 19, 111 (2007).
- [8] Y.C. Yang, C. Song, F. Zeng, F. Pan, Y.N. Xie, and T. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 90, 1 (2007).
- [9] Y.C. Yang, C. Song, X.H. Wang, F. Zeng, and F. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 92, 2006 (2008).
- [10] Y.C. Yang, X.J. Liu, F. Zeng, F. Pan, and C. Song, *Mater. Sci. Eng. R Reports* 62, 1 (2008).
- [11] S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, S. Godara, A.J. Joseph, and B. Kumar, *Mater. Chem. Phys.* 202, 56 (2017).
- [12] S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, A.J. Joseph, and B. Kumar, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 91, 72 (2017).
- [13] H. Momida and T. Oguchi, *Appl. Phys. Express* 11, 1 (2018).
- [14] K. Nakamura, S. Higuchi, and T. Ohnuma, *J. Appl. Phys.* 119, (2016).
- [15] D.R. Hamann, X. Wu, K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 71, 035117 (2005).
- [16] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D.R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M.J.T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese,

- A.H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A.A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M.J. Van Setten, B. Van Troeye, M.J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J.W. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun.* 205, 106 (2016).
- [17] F. Jollet, M. Torrent, and N. Holzwarth, *Comput. Phys. Commun.* 185, 1246 (2014).
- [18] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [19] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze, *Comput. Mater. Sci.* 42, 337 (2008).
- [20] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [21] C.G. BROYDEN, *IMA J. Appl. Math.* 6, 222 (1970).
- [22] R.D. King-Smith and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 47, 1651 (1993).
- [23] F. Bruneval, J.P. Crocombette, X. Gonze, B. Dorado, M. Torrent, and F. Jollet, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 89, 1 (2014).
- [24] A. Py-Renaudie, *Propriétés Piézoélectriques Des Alliages d'oxyde de Zinc: Étude Ab-Initio*, École polytechnique de Montréal, 2019.
- [25] E.S. Goh, J.W. Mah, and T.L. Yoon, *Comput. Mater. Sci.* 138, 111 (2017).
- [26] J.P. Perdew, *Int. J. Quantum Chem.* 28, 497 (2009).
- [27] R. Resta and D. Vanderbilt, *Top. Appl. Phys.* (2007).
- [28] X. Wu, D. Vanderbilt, and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 72, 035105 (2005).
- [29] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [30] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* 71, 035105 (2005).
- [31] J.Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Elsevier, 1993).
- [32] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 50, 10715 (1994).
- [33] V. Lindroos, A. Lehto, T. Motooka, and M. Tilli, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies* (Elsevier, 2010).
- [34] M.E. Fisher, *Phys. Rev.* 176, 257 (1968).
- [35] T.M. Sabine and S. Hogg, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25, 2254 (1969).
- [36] D.F. Nelson, editor, *Piezoelectric, Pyroelectric, and Related Constants* (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1993).

6.11 Supplementary materials

The raw data obtained from the DFPT simulations are provided for ZnO. The band structure for a 32-atom ZnO supercell is presented in Fig. S1 whereas the e_{ij} , d_{ij} , and C_{ij} tensors are shown in Tables S1 to S3.

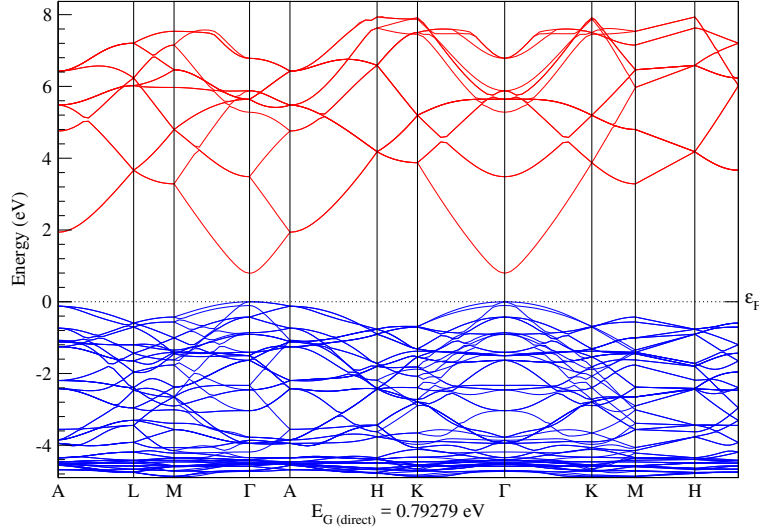


Figure 6.6 Band structure of ZnO, calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain

Figure 2 shows a linear relationship between C_{33} and the cell ratio c/a , as well as for C_{33} vs the applied tensile strain for $\text{Zn}_{15}\text{YO}_{15}\text{N}$ alloys.

Table 6.3 piezoelectric stress coefficients (d_{ij}) in Voigt notation calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain (coefficients in pC/N)

0.000	0.000	-0.696
0.000	0.000	-0.696
0.000	0.000	1.293
0.000	-0.555	0.000
-0.555	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000

Table 6.4 piezoelectric strain coefficients (e_{ij}) in Voigt notation calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain (coefficients in pC/N)

0.000	0.041	-5.86
0.000	-0.047	-5.86
0.000	0.002	11.4
0.000	-14.7	-0.014
-14.7	0.000	0.000
0.103	0.000	0.000

Table 6.5 stiffness coefficients coefficients (C_{ij}) in Voigt notation calculated for a 32 atoms supercell under 0% strain (coefficients in pC/N)

2.22	1.39	1.24	0.00	0.00	0.00
1.39	2.22	1.24	0.00	0.00	0.00
1.24	1.24	2.43	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42

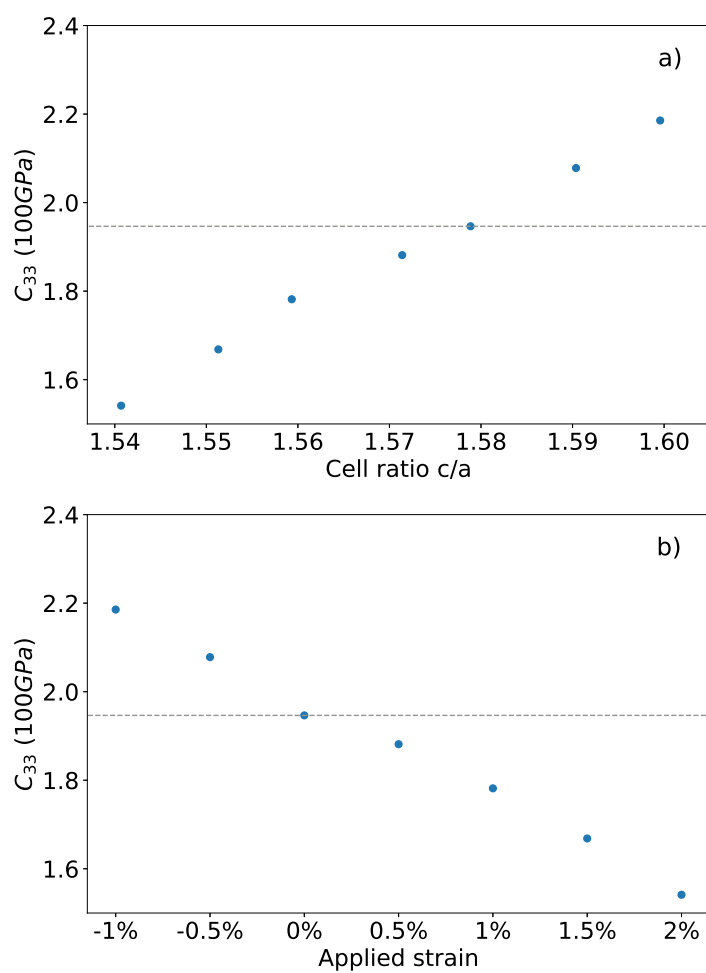


Figure 6.7 a) Calculated C_{33} coefficients versus cell ratio c/a for $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys, b) Calculated C_{33} coefficients versus applied strain for $Zn_{15}YO_{15}N$ alloys. The dashed line represents the value of C_{33} obtained for an unstrained alloy.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

7.1 Coût énergétique

Les résultats présentés au précédent chapitre proposent d'utiliser une méthode de calcul se basant sur le ratio de cellule c/a pour obtenir une estimation du coefficient piézoélectrique e_{33} des alliages à base de ZnO. Cette méthode de calcul repose sur des calculs simples, peu gourmands en ressources, mais doit être confirmée par un calcul DFPT plus conventionnel dans le cas de candidats prometteurs. On pourrait donc questionner la pertinence de cette approche, en effet pourquoi ne pas simuler systématiquement les systèmes avec des calculs DFPT ? Cette question est d'autant plus légitime quand on prend en considération la loi de Moore : tous les deux ans, le nombre de transistors inclus dans un circuit intégré double. Dans notre cas, cela signifie (grâce à d'autres avancées technologiques) que nos capacités de calcul augmentent d'année en année.

C'est-à-dire que nous pouvons lancer plus de calculs, sur des systèmes plus complexes (en général cela signifie plus d'électrons) avec des méthodes de calcul plus raffinées. Il est donc d'autant plus tentant de choisir la voie de la simulation systématique sur supercalculateur.

Cependant, tout ceci a un coût, que nous avons tendance à oublier très vite. Ce coût, il est d'abord énergétique : tous les processeurs constituant les noeuds de calcul utilisés par le supercalculateur consomment de l'électricité. Par exemple, l'allocation annuelle de Calcul Canada pour mon projet ainsi que celui de Patrick Daoust consistait en une capacité de calcul de 84 coeurs années et 2 TB de stockage. Regardons plus en détail ce que cela représente : un processeur utilisé sur Mp2, notre système de travail, consomme approximativement 90W en fonctionnement moyen. La consommation électrique en processeur est donc le produit de cette puissance moyenne par le temps de calcul alloué qui est donc de 84 ans si on ramène le calcul à un seul processeur (dans les faits les calculs sont réalisés en parallèle et utilisent un grand nombre de processeurs en même temps).

Un rapide calcul nous montre que l'allocation équivaut à peu près à 62 MWh. C'est entre deux et trois fois la consommation annuelle moyenne d'une habitation au Québec (selon le site internet d'Hydro Québec). Et cette estimation grossière ne prend pas en compte l'énergie requise pour le stockage des données ou les coûts de maintenance des systèmes. Finalement, s'il faut retenir quelque chose de ce calcul rapide c'est que les méthodes de simulation ont un coût, et qu'il nous faut garder cela en tête quand on propose des études (surtout des études systématiques).

Cette estimation nous permet de saisir l'importance de réduire les temps de calculs en général, et de développer des méthodes qui permettent d'obtenir un maximum de résultats avec un minimum de puissance de calcul. Cela justifie notre approche de prédiction du coefficient piézoélectrique e_{33} grâce à un calcul de relaxation permettant d'obtenir le ratio de cellule c/a .

7.2 Non-linéarité et transition de phase

La procédure de calcul proposée dans notre rapport consiste en une modélisation linéaire de l'évolution du coefficient piézoélectrique e_{33} par rapport au ratio de cellule. Comme démontré par les résultats conjoints de Nakamura et al. [33] ainsi que Momida et Oguchi [34], la proximité avec une transition de phase wurtzite/hexagonal peut mener à une évolution non linéaire du e_{33} . Comme nous l'avons évoqué dans l'article, cette évolution non linéaire pourrait peut-être être expliquée (ou au moins modélisée) par une approche empruntée à la théorie des exposants critiques [39].

En effet, comme dans le cas des exposants critiques, nous observons une évolution d'une grandeur physique (ici e_{33}) autour d'une transition de phase (wurtzite vers hexagonal) qui peut être suivie par un paramètre de contrôle (ici le ratio de cellule c/a). La théorie des exposants critiques suggère que l'évolution de la grandeur physique suit une loi de puissance en fonction du paramètre de contrôle autour de la transition de phase. Plus formellement, si la théorie des exposants critiques est valide on peut définir les grandeurs suivantes :

$$\rho = \frac{c/a - c/a_c}{c/a_c} \quad (7.1)$$

avec ρ notre ratio réduit, et c/a_c le ratio de cellule à la transition de phase.

Cela nous permettrait de définir un exposant critique $f_{e_{33}}$:

$$f_{e_{33}} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\log|e_{33}(\rho)|}{\log|\rho|} \quad (7.2)$$

On peut donc écrire à proximité de la transition de phase (soit $\rho \approx 0$) $e_{33} \propto \rho^{f_{e_{33}}}$. Cette description asymptotique de l'évolution du e_{33} permettrait d'étendre le pouvoir prédictif de notre modèle actuel jusqu'à proximité de la transition de phase. C'est d'autant plus intéressant qu'il semble que les plus grands valeurs du coefficient e_{33} se trouvent à proximité de cette transition de phase. Bien entendu, toute cette analyse préliminaire suppose que le comportement du matériau puisse être décrite par la théorie des exposants critiques. Il serait donc extrêmement pertinent dans des études futures d'étudier plus en détail cet aspect, que nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'étudier en profondeur au cours de cette maîtrise.

Il est important de préciser que cette proximité avec une transition de phase pourrait potentiellement impacter de manière négative les capacités du matériau à résister à des cycles de travail. Il nous semble indispensable, si ces matériaux sont effectivement étudiés, de réaliser des tests de vieillissement pour comparer leurs capacités à résister à des cycles de travail avec les autres matériaux piézoélectriques.

7.3 Comparaison avec les PZT

Comme nous l'avons expliqué au Chapitre 6, nous avons choisi le ZnO comme objet d'étude entre autre parce qu'il était un candidat intéressant comme alternatives aux céramiques PZT à base de plomb. La recherche sur les alliages à base de ZnO vise ainsi à développer des alternatives viables aux céramiques PZT, et nous allons ici discuter brièvement des résultats que nous avons présenté dans ce mémoire en comparaison avec ces céramiques PZT.

Le coefficient d_{33} le plus élevé que nous avons présenté dans ce travail est celui obtenu pour l'alliage $\text{Zn}_7\text{YO}_7\text{N}$ sous 0,5% de déformation, en l'occurrence $d_{33} = 61$ pC/N. Cela représente une amélioration d'un facteur 5 par rapport au ZnO pur.

Cependant, les performances de la littérature pour les céramiques PZT évoluent sur une plage comprise entre 300 et 400 pC/N [7]. Nous sommes donc encore loin de pouvoir rivaliser en termes de performances piézoélectriques pures avec les céramiques PZT. La solution se trouve probablement à proximité de la transition de phase, où Nakamura et al. ont reporté des coefficients d_{33} calculés par DFPT qui atteignent des valeurs supérieures à 10^3 pC/N.

Ces performances sont obtenues pour des matériaux sous très forte déformation, mais ils laissent espérer qu'un alliage proche de la transition de phase puisse être développé pour obtenir des performances comparables à celle des céramiques PZT. Pour cela, il faudra donc améliorer notre compréhension de l'évolution des propriétés piézoélectriques à l'approche de la transition de phase.

Il est important de noter que bien que présentant des performances piézoélectriques très élevées, les céramiques PZT ne sont à l'heure actuelle pas utilisées dans tous les dispositifs piézoélectriques. En effet, ces matériaux ne sont pas forcément compatibles avec les procédés de croissance et de fabrication de certains dispositifs, ce qui oblige les expérimentateurs à utiliser des films minces à base de ZnO ou d'AlN. Dans cette perspective, l'amélioration des performances piézoélectriques des alliages à base de ZnO ne suit plus une logique de compétition par rapport aux PZT, mais plutôt une amélioration des performances de dispositifs existant.

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Au cours de ce mémoire, nous avons étudié les propriétés piézoélectriques des alliages à base de ZnO grâce à des simulations DFPT utilisant la fonctionnelle LDA réalisées grâce au logiciel ABINIT. Notre objectif était d'identifier des candidats prometteurs pour de futures études de croissance expérimentale, et si possible de proposer une explication à l'origine physique de l'amélioration des propriétés piézoélectriques des alliages à base de ZnO.

8.1 Synthèse des travaux

Nous avons ainsi pu démontrer que parmi les alliages étudiés, le plus gros coefficient piézoélectrique e_{33} est obtenu pour des alliages incorporant de l'yttrium. En utilisant une déformation dans le plan, on atteint ainsi des valeurs de 2,6 C/m² pour un alliage de Zn₇YO₇N sous une déformation de 1%. Cela correspond à une amélioration de 100 % par rapport au coefficient e_{33} du ZnO pur, non contraint. Nous expliquons cette amélioration par la capacité de la structure à se déformer sous l'application d'une déformation, ce qui se reflète dans l'évolution du paramètre $\frac{\partial \bar{u}}{\partial \epsilon_3}$. Cette propriété de déformation est attribuée à la proximité avec une transition de phase wurtzite/hexagonal. Nous avons enfin démontré que cette évolution du coefficient e_{33} était corrélée de manière linéaire avec l'évolution du ratio de cellule c/a . Cette observation nous amène à proposer une méthode se basant sur cette relation linéaire pour estimer les coefficients e_{33} d'alliages d'intérêt à partir d'un simple calcul de relaxation donnant accès au ratio de cellule c/a .

8.2 Limitations de la solution proposée

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la discussion (chapitre 7), l'une des limitations principales de notre étude est qu'elle se limite à un régime linéaire. Le comportement à proximité de la transition de phase wurtzite/hexagonal n'a pas été étudié en détail, et mériterait une étude à part entière. Il est aussi important de noter que notre étude se concentre principalement sur une concentration de substituants, ce qui limite la portée des résultats puisqu'il est difficile de conclure sur l'universalité de la relation linéaire discutée avec seulement deux exemples de concentration pour un composé précis. Pour pousser plus loin dans cette logique, en se concentrant sur le ZnO nous ne pouvons pas établir de relation universelle pour les composés wurtzite, bien que l'article de Momida et Oguchi [34] laisse supposer que c'est bien le cas.

8.3 Améliorations futures

Pour vérifier cette hypothèse, il serait particulièrement pertinent d'étudier l'évolution du coefficient e_{33} en fonction du ratio de cellule c/a dans d'autres matériaux wurtzite, comme l'AlN. Cela permettrait d'évaluer l'universalité de la relation linéaire décrite dans l'article, en particulier si les pentes sont égales ce qui permettrait d'étendre le pouvoir prédictif de notre méthode à toute la classe de matériaux piézoélectrique wurtzite.

Enfin, pour compléter notre description linéaire du phénomène il semble indispensable de travailler en détail sur l'angle de travail reposant sur la méthode des exposants critiques. Cela augmenterait grandement le pouvoir prédictif de notre modèle, ce qui signifie une réduction significative des temps de calculs pour les systèmes proches de la transition de phase (qui sont potentiellement les plus intéressants). Par ailleurs, cette approche devrait permettre de développer une meilleure compréhension de la physique du phénomène d'amélioration du coefficient e_{33} à proximité de cette transition de phase.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Curie et P. Curie, “Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémihédres à faces inclinées,” *C R Acad Sci Gen*, vol. 93, p. 1137–1140, 01 1881.
- [2] W. Voigt *et al.*, *Lehrbuch der kristallphysik*. Teubner Leipzig, 1928, vol. 962.
- [3] Adroit Market Research, “Global Piezoelectric Materials Market Size 2017 by Product (Ceramics, Polymers, Composites, Others), by Applications (Actuators, Sensors, Motors, Acoustic devices, Generators, SONAR, Transducers, Others), by End-Use (Automotive, Healthcare, Information & ,” Adroit Market Research, Rapport technique, 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/piezoelectric-materials-market>
- [4] J. Gripp et D. Rade, “Vibration and noise control using shunted piezoelectric transducers : A review,” *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 112, p. 359–383, nov 2018. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0888327018302437>
- [5] S. Marauska *et al.*, “Sputtered thin film piezoelectric aluminium nitride as a functional MEMS material and CMOS compatible process integration,” dans *Procedia Engineering*, 2011.
- [6] M. T. Todaro *et al.*, “Piezoelectric MEMS vibrational energy harvesters : Advances and outlook,” *Microelectronic Engineering*, vol. 183-184, p. 23–36, nov 2017. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931717303349>
- [7] Y. Fu *et al.*, “Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications,” *Progress in Materials Science*, vol. 89, p. 31–91, aug 2017. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517300403>
- [8] IEEE et A. Meitzler, “IEEE Standard on Piezoelectricity,” *SMPTE Journal*, 1988.
- [9] J. F. Nye et R. B. Lindsay, “Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices,” dans *Physics Today*, dec 1957, vol. 10, n°. 12, p. 26–26. [En ligne]. Disponible : <http://stacks.iop.org/0031-9112/36/i=12/a=027?key=crossref.d727d0c7c3479c77856bc9d3ac077febhttp://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.3060200>
- [10] X. Wu, D. Vanderbilt et D. R. Hamann, “Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory,” *Physical Review B*, vol. 72, n°. 3, p. 035105, jul 2005. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.035105>

- [11] A. Dal Corso *et al.*, “Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO,” *Physical Review B*, vol. 50, n°. 15, p. 10 715–10 721, oct 1994. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.10715>
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, n°. 3B, p. B864–B871, nov 1964. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [13] R. M. Martin, *Electronic Structure*. Cambridge : Cambridge University Press, jan 2004, vol. 52, n°. 1. [En ligne]. Disponible : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00107514.2010.509989><http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511805769>
- [14] W. Kohn et L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, n°. 4A, p. A1133–A1138, nov 1965. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [15] R. M. Martin, “Comment on calculations of electric polarization in crystals,” *Physical Review B*, vol. 9, n°. 4, p. 1998–1999, feb 1974. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.9.1998>
- [16] R. Resta et D. Vanderbilt, “Theory of Polarization : A Modern Approach,” dans *Physics of Ferroelectrics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2007, p. 31–68. [En ligne]. Disponible : http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-34591-6{__}2
- [17] D. R. Hamann *et al.*, “Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory,” *Physical Review B*, vol. 71, n°. 3, p. 035117, jan 2005. [En ligne]. Disponible : <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.71.035117><https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.035117>
- [18] X. Gonze, “First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 10 337–10 354, Apr 1997. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.10337>
- [19] M. Catti, Y. Noel et R. Dovesi, “Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, n°. 11, p. 2183–2190, nov 2003. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369703002191>
- [20] N. Troullier et J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical Review B*, vol. 43, n°. 3, p. 1993–2006, jan 1991. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>

- [21] F. Pan *et al.*, “Giant piezoresponse and promising application of environmental friendly small-ion-doped ZnO,” *Science China Technological Sciences*, vol. 55, n^o. 2, p. 421–436, feb 2012. [En ligne]. Disponible : <http://link.springer.com/10.1007/s11431-011-4682-8>
- [22] H. Yadav *et al.*, “Eu-doped ZnO nanoparticles for dielectric, ferroelectric and piezoelectric applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 689, p. 333–341, dec 2016. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.329><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838816323647>
- [23] N. Sinha *et al.*, “Y-doped ZnO nanosheets : Gigantic piezoelectric response for an ultra-sensitive flexible piezoelectric nanogenerator,” *Ceramics International*, vol. 44, n^o. 7, p. 8582–8590, may 2018. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884218303638>
- [24] J. T. Luo *et al.*, “Enhanced electromechanical response of Fe-doped ZnO films by modulating the chemical state and ionic size of the Fe dopant,” *Physical Review B*, vol. 82, n^o. 1, p. 014116, jul 2010. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.014116>
- [25] Y. C. Yang *et al.*, “Giant piezoelectric d33 coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, n^o. 1, p. 012907, 2008. [En ligne]. Disponible : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/1/10.1063/1.2830663>
- [26] E. S. Nour *et al.*, “Piezoelectric and opto-electrical properties of silver-doped ZnO nanorods synthesized by low temperature aqueous chemical method,” *AIP Advances*, vol. 5, n^o. 7, p. 077163, jul 2015. [En ligne]. Disponible : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4927510>
- [27] X. Wang *et al.*, “The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film,” *Applied Surface Science*, vol. 253, n^o. 3, p. 1639–1643, nov 2006. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433206002467>
- [28] N. Sinha *et al.*, “Synthesis and enhanced properties of cerium doped ZnO nanorods,” *Ceramics International*, vol. 40, n^o. 8, p. 12 337–12 342, sep 2014. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214006300>
- [29] S. Goel *et al.*, “Ferroelectric Gd-doped ZnO nanostructures : Enhanced dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 202, p. 56–64, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.067>
- [30] Y. J. Chen *et al.*, “Enhancement of the piezoelectric coefficient in hexagonal Mg_xZn_{1-x}O films at lower Mg compositions,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol.

- 728, p. 1248–1253, dec 2017. [En ligne]. Disponible : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817329717>
- [31] S. Goel *et al.*, “Experimental investigation on the structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of La doped ZnO nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells,” *Physica E : Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 91, n°. April, p. 72–81, 2017. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2017.04.010>
- [32] Y. C. Yang *et al.*, “Cr-substitution-induced ferroelectric and improved piezoelectric properties of Zn_{1-x}Cr_xO films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n°. 7, p. 074107, apr 2008. [En ligne]. Disponible : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2903152>
- [33] K. Nakamura, S. Higuchi et T. Ohnuma, “Enhancement of piezoelectric constants induced by cation-substitution and two-dimensional strain effects on ZnO predicted by density functional perturbation theory,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, n°. 11, p. 114102, mar 2016. [En ligne]. Disponible : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4943937>
- [34] H. Momida et T. Oguchi, “Effects of lattice parameters on piezoelectric constants in wurtzite materials : A theoretical study using first-principles and statistical-learning methods,” *Applied Physics Express*, vol. 11, n°. 4, p. 041201, apr 2018. [En ligne]. Disponible : <http://stacks.iop.org/1882-0786/11/i=4/a=041201?key=crossref.705b79adabec52ab3945d8071019b108>
- [35] X. Gonze *et al.*, “Recent developments in the ABINIT software package,” *Computer Physics Communications*, vol. 205, p. 106–131, aug 2016. [En ligne]. Disponible : https://ac.els-cdn.com/S0010465516300923/1-s2.0-S0010465516300923-main.pdf?{}_tid=5d9295c4-daae-47e5-aeb5-19dfe75383aa{&}acdnat=1549574893{&_}2049459cdc1a033d11c1ed919dfb9659https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465516300923
- [36] C. G. BROYDEN, “The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms,” *IMA Journal of Applied Mathematics*, vol. 6, n°. 3, p. 222–231, sep 1970. [En ligne]. Disponible : <https://academic.oup.com/imamat/article-lookup/doi/10.1093/imamat/6.3.222>
- [37] M. Kobayashi *et al.*, “Experimental observation of bulk band dispersions in the oxide semiconductor ZnO using soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n°. 12, p. 122403, jun 2009. [En ligne]. Disponible : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3116223>

- [38] F. Bruneval *et al.*, “Consistent treatment of charged systems within periodic boundary conditions : The projector augmented-wave and pseudopotential methods revisited,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 89, n° 4, p. 1–13, 2014.
- [39] M. E. Fisher, “Renormalization of Critical Exponents by Hidden Variables,” *Physical Review*, vol. 176, n° 1, p. 257–272, dec 1968. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.176.257>

ANNEXE A STATISTIQUES GÉOMÉTRIQUES

Nous présentons ici des mesures statistiques de longueur de liaison ainsi que d'angle de liaison pour des alliages $Zn_{15}XO_{16}$ avec $X = Be, Mg, Ca, Sr$ et Ba .

Le code utilisé pour calculer ces paramètres a été développé par Patrick Daoust dans le cadre de sa thèse de doctorat en Génie Physique à l'école Polytechnique de Montréal.

Ces données statistiques nous permettent de voir que la variation des longueurs de liaisons dans la supercellule est corrélée à la taille de l'ion. Plus l'ion a une taille proche de celle du zinc, et plus les longueurs convergent vers la valeur moyenne de 1,95 Å obtenue pour la substitution avec le magnésium. La même observation peut être faite au sujet des angles de liaison : plus le rayon de l'ion substituant est différent de celui du zinc et plus la dispersion angulaire est importante au sein de la supercellule.

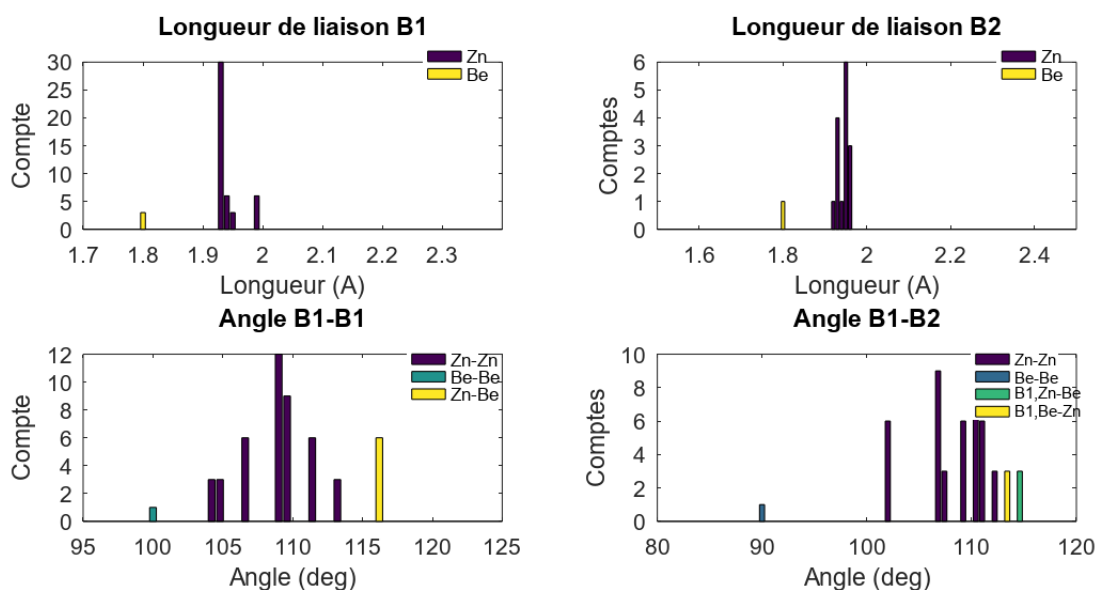


Figure A.1 Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $Zn_{15}BeO_{16}$

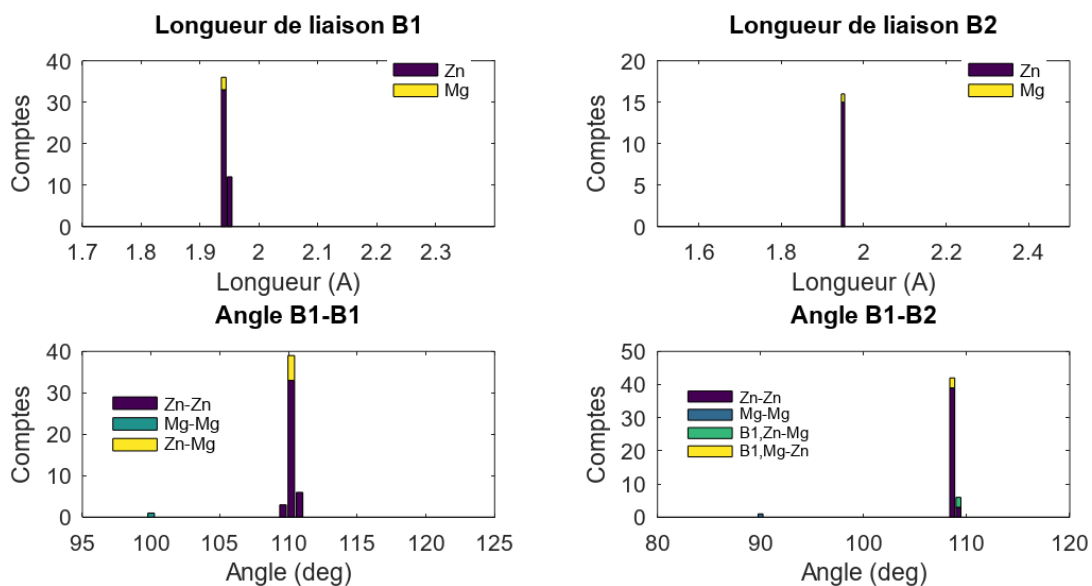


Figure A.2 Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $\text{Zn}_{15}\text{MgO}_{16}$

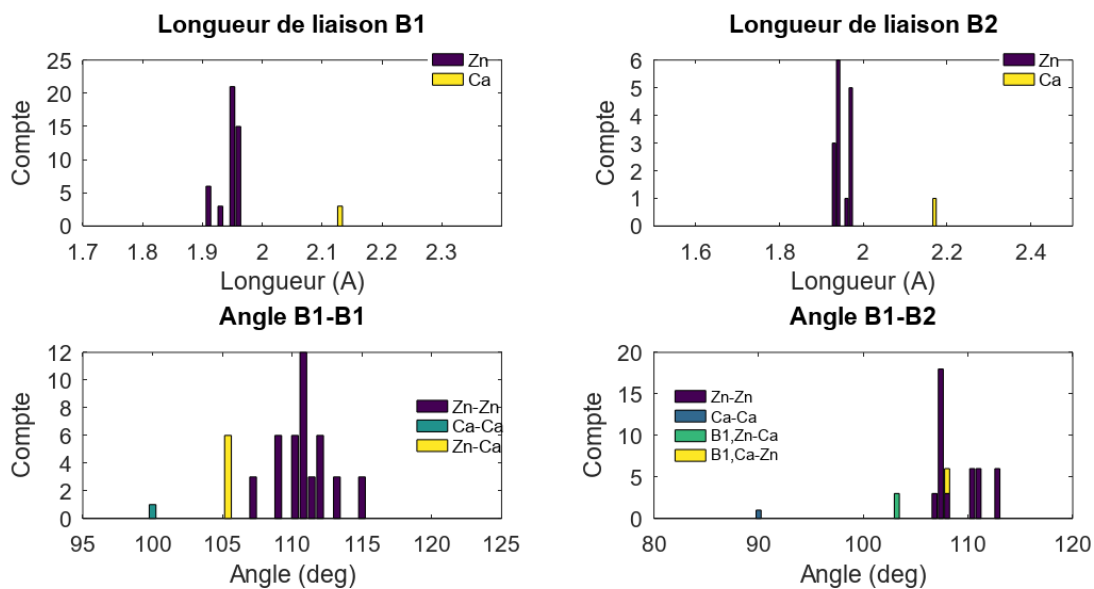


Figure A.3 Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $\text{Zn}_{15}\text{CaO}_{16}$

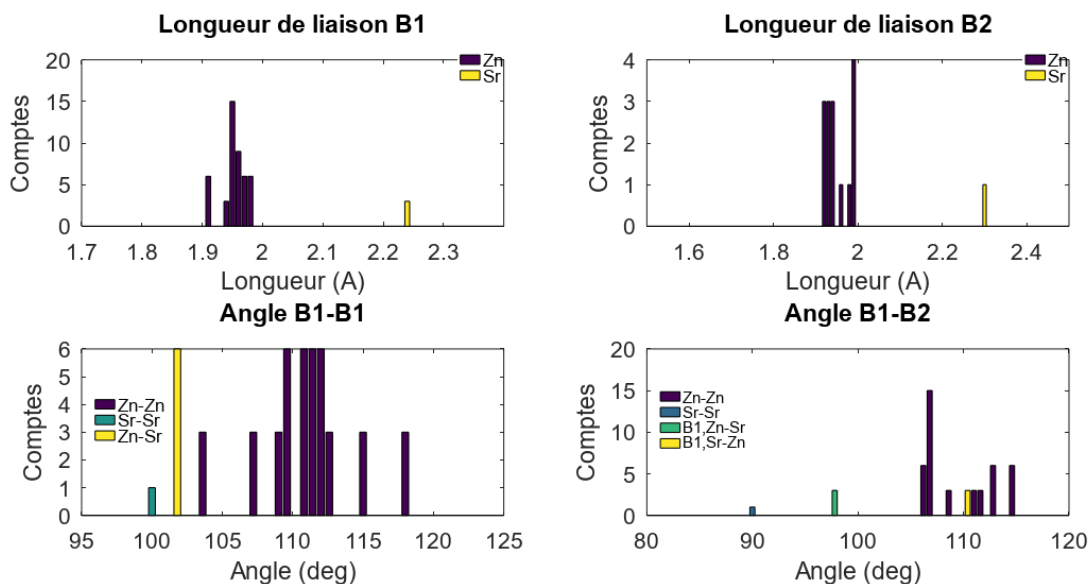


Figure A.4 Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $\text{Zn}_{15}\text{SrO}_{16}$

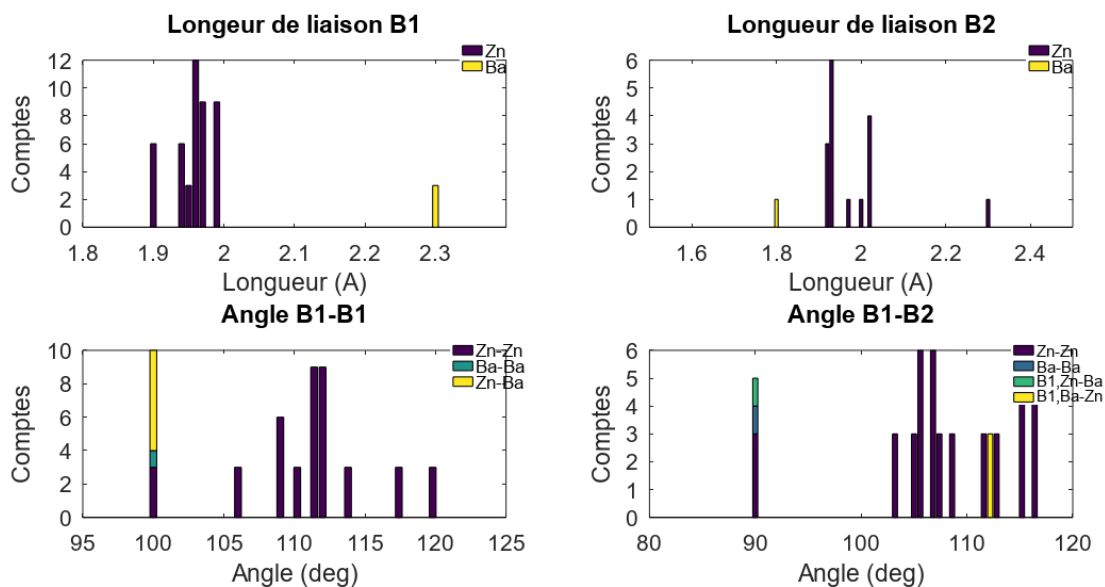


Figure A.5 Statistique des longueurs de liaison (en angstroms) et d'angle de liaison pour $\text{Zn}_{15}\text{BaO}_{16}$