

N° d'ordre :

Université de Saida - Dr. Moulay Tahar
Faculté : Science et Technologie

Thèse
Présentée pour obtenir le diplôme de
Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Instrumentation Biomedicale
Filière : Génie biomédical
Par :
Almaghbash Zeyad Abdo Ahmed Rashed

Thème :
**Etude de premier-principe des propriétés piézoélectriques des matériaux sans plomb
pour la transduction ultrasonore**



Thèse soutenue le date de soutenance devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Driss Khodja Fatima Zohra	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Présidente
02	Arbouche Omar	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Benallou Yassine	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Corapporteur
04	Nouri Keltouma	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Examinatrice
05	Oukli Mimouna	MCA.	Université de sidi Bel Abbes Djillali Liabès	Examinatrice
06	Bensaid Djillali	Prof.	Université de Ain Témouchent Belhadj Bouchaib	Examinateur
07	Cherifi Abdelhamid	MCA.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Invité

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de Technologies de Communications de l'Université de Saida-Dr. Moulay Tahar sous la direction du Professeur Arbouche Omar, que je tiens à remercier de m'avoir encadré et soutenu tout au long de mon doctorat. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je remercie aussi mon co-encadreur le professeur Benallou Yassine pour ses précieux aides et conseils. Je remercie Melle le professeur Driss Kodja Fatima Zohra à l'université de Saida qui m'a fait l'honneur de présider le jury d'examen de ma thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Melle la maitre de conférence A : Oukli Mimouna à l'université de Sidi Bel-Abbes, et le professeur Bensaid Djillali de l'université de Ain Témouchent Belhadj Bouchaib et Melle Koltoum Nouri professeur à l'Université de Saida - Dr. Moulay Tahar, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je remercie également le maître de conférence A : Cherifi Abdelhamid de l'Université de Saida - Dr. Moulay Tahar d'avoir accepté notre invitation.

Je souhaite remercier spécialement mes amies, Fahd, Ahmed, Bassem, Salah sulaiman, et Hesham pour leur soutien et leur accompagnement durant les années universitaires.

Je remercie mes frères et sœur, ainsi que mes parents, pour leur soutien au cours de ces années et sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui.

En fin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contributions à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

A

Mes chers parents

Mes frères et mes sœurs

Toute ma grande famille

Pour tous mes amis (Fahd, Ahmed, Bassem, Sulaiman, Salah)

Et tous ceux qui me sont chers

Résumé :

En diagnostic médical, la qualité de l'image échographique dépend essentiellement des performances de la sonde ultrasonore. Le PZT, titanate de zirconate de plomb, est le matériau piézo-électrique démontrant les meilleures propriétés pour de telles applications. Mais des évolutions législatives sont en cours pour restreindre son utilisation, du fait des risques que représente le plomb (typiquement 60% dans les matériaux commerciaux) est aussi associée à des problèmes sanitaires et environnementaux. Le défi actuel dans le domaine des matériaux piézoélectriques est de trouver un matériau de substitution. L'objectif de ce travail se focalise plus précisément sur les propriétés de transduction ultrasonore (imagerie médicale). Pour se faire, des méthodes de simulation assez courantes ont été mis à notre disposition : les méthodes ab-initio faisant intervenir le code ABINIT pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, élastiques et piézoélectriques des matériaux proposés aussi la modélisation géométrique d'un transducteur ultrasonore basé sur la méthode des éléments finis (MEF) incorpore dans le code Onscale pour la proposition des nouveaux matériaux illustrant les meilleures propriétés pour de telles applications (imagerie médicale).

Mots clés : Matériaux sans plomb. PZT. Abinit. MEF. Constantes piézoélectriques

Abstract :

In medical diagnosis, the quality of the ultrasound image essentially depends on the performance of the ultrasound probe. PZT, lead zirconate titanate, is the piezoelectric material demonstrating the best properties for such applications. But legislative changes are underway to restrict its use, because of the risks represented by lead (typically 60% in commercial materials) is also associated with health and environmental problems. The current challenge in the field of piezoelectric materials is to find a substitute material. The objective of this work focuses more precisely on the properties of ultrasound transduction (medical imaging). To do this, fairly common simulation methods have been made available to us : ab-initio methods involving the ABINIT code for the calculation of the structural, electronic, elastic and piezoelectric properties of the materials proposed, also the geometric modeling of a transducer ultrasound based on the finite element method (FEM) incorporates into the Onscale code for the proposal of new materials illustrating the best properties for such applications (medical imaging).

Keywords : Lead-free piezoelectric material. PZT. Abinit. FEM. Piezoelectric constants

ملخص :

في التشخيص الطبي ، تعتمد جودة صورة الموجات فوق الصوتية بشكل أساسي على أداء مسبار الموجات فوق الصوتية. PZT ، تيتانات الزركون الرصاصي ، هي مادة كهروضغطية توضح أفضل الخصائص لمثل هذه التطبيقات. لكن التغييرات التشريعية جارية لتقييد استخدامه ، بسبب المخاطر التي يمثلها الرصاص (عادةً 60 ٪ في المواد التجارية) ترتبط أيضًا بالمشاكل الصحية والبيئية. التحدي الحالي في مجال المواد الكهروضغطية هو إيجاد مادة بديلة. الهدف من هذا العمل يركز بشكل أكثر دقة على خصائص تحويل الموجات فوق الصوتية (التصوير الطبي). للقيام بذلك ، تم توفير طرق محاكاة شائعة إلى حد ما لنا: طرق ab-initio التي تتضمن حزمة مفتوحة المصدر ABINIT لحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والكهربائية الانضغاطية للمواد المقترحة ، وكذلك النمذجة الهندسية لمحول الطاقة بالموجات فوق الصوتية على أساس على طريقة العناصر المحدودة (MEF) في كود Onscale لاقتراح مواد جديدة توضح أفضل الخصائص لمثل هذه التطبيقات (التصوير الطبي).

كلمات مفتاحية :

مواد خالية من الرصاص. PZT. ABINIT. FEM. ثوابت كهروضغطية

Table des matières

Table des figures	viii
Liste des tableaux	x
Introduction	1
1 Matériaux piézoélectriques sans plomb	3
1.1 Introduction	3
1.1.1 Concepts piézoélectriques	4
1.1.2 Classification des piézoélectrique	5
1.1.3 Piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité	5
1.1.4 Équations piézoélectriques	7
1.2 Paramètres piézoélectriques et électromécaniques	8
1.2.1 Constantes piézoélectriques	9
1.3 Structure pérovskites	12
1.4 Structure Wurtzite (WZ)	14
1.5 Structure demi-Heusler (HH)	14
1.6 Matériaux Piézoélectriques	15
1.6.1 Matériaux piézoélectriques à base de plomb	15
1.6.2 Matériaux piézoélectriques sans plomb	18
1.7 Conclusion	23
2 Transducteur ultrasonore, principe et application en instrumentation biomédicale	25
2.1 Introduction	25
2.2 Bref historique des ultrasons	26
2.3 Structure du transducteur	27
2.4 Les différents types de transducteurs ultrasonores	28
2.4.1 Le mono-élément	28
2.4.2 Réseaux de transducteur	29
2.5 Transducteur à ultrasons dans l'application médicale	33
2.5.1 Transducteur à ultrasons micro-usiné (MUT)	33
2.5.2 Transducteur à ultrasons capacitif micro-usiné (CMUT)	34
2.5.3 Transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)	35
2.6 Applications biomédicales	35
2.6.1 Imagerie de la peau	35
2.6.2 Imagerie photoacoustique	36
2.6.3 Imagerie oculaire haute résolution	36
2.7 Conclusion	37

3	Fondements théorique et méthodologie	39
3.1	Introduction	39
3.1.1	Calcul de premier principe (ab-initio)	40
3.2	Fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité	41
3.3	Problème quantique à plusieurs corps	41
3.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer	41
3.3.2	Théorie de Thomas-Fermi	42
3.3.3	Théorie de Hartree-Fock	43
3.3.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	44
3.3.5	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	46
3.3.6	Méthode Kohn-Sham	46
3.3.7	Équations de Kohn-Sham	48
3.3.8	Fonctions d'échange et de corrélation	49
3.3.9	L'approximation du pseudopotentiel	51
3.3.10	Types de pseudopotentiels	54
3.3.11	La théorie de perturbation de la fonctionnel de la densité (DFPT)	55
3.4	Code ABINIT	60
3.5	Modélisation et analyse des propriétés des matériaux	61
3.5.1	La méthode des éléments finis (FEM)	61
3.6	ONSCALE Code	63
3.7	Conculsion	64
4	Résultats et discussion	65
4.1	Introduction	65
4.2	Détails de Calculs	67
4.3	Amélioration des performances piézoélectriques sous haute pression (BiAlO ₃ et AlN)	68
4.3.1	Propriétés structurelles	68
4.3.2	Propriétés électronique	73
4.3.3	Transition de phase	75
4.3.4	Propriétés élastique et mécanique	78
4.3.5	Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques	84
4.3.6	Propriétés diélectriques	90
4.4	Propriétés piézoélectriques des composés demi-conducteurs ABC	95
4.4.1	Procédure	96
4.5	Modélisation par éléments finis des transducteurs ultrasoniques	99
4.5.1	Onscale – Simulations électriques	100
4.5.2	Modélisation de la géométrie	101
4.5.3	Les maillages	102
4.5.4	Analyses paramétriques de la couche Piezo	103
4.6	Conculsion	109
	Conclusion	111
	Bibliographie	113

Table des figures

1	La piézoélectricité dans les applications biomédicales.	2
1.1	l'effet piézoélectrique direct et indirect [1]	4
1.2	Relation entre les groupes de symétrie et les phénomènes piézo, pyro et ferro- électrique [16].	5
1.3	les relations entre les matériaux diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques.	6
1.4	Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [17].	7
1.5	Les relations entre les coefficients piézoélectriques, les constantes élastiques, la permittivité électrique, la contrainte, la déformation, le déplacement électrique et le champ électrique	8
1.6	Modes de vibration principaux et leurs coefficients de couplage [20].	10
1.7	Cellule unitaire de pérovskite idéale simple, ABX_3	12
1.8	Structure de type pérovskite a) à symétrie monoclinique ($t < 1$) et b) à structure hexagonale ($t > 1$).	13
1.9	(Couleur en ligne) Structure cristalline du wurtzite AB	14
1.10	(Couleur en ligne) structure cristalline du demi-Heusler ABC	15
1.11	Diagramme de phase du composé plomb zirconate-plomb titanate (PZT) mon- trant des structures cristallites dans différentes régions. Les propriétés piézo- électriques de la céramique sont supérieures au voisinage de la limite de phase morphotrope (MPB), à une composition de 52% de zirconate de plomb à 48% de titanate de plomb [42].	18
2.1	Schéma de fonctionnement de l'échographie	26
2.2	Structure du transducteur ultrasonore [87].	28
2.3	Représentation d'un transducteur ultrasonore mono-élément plan [12]	29
2.4	Modes de fonctionnement fondamentaux des réseaux phasés (réseaux de trans- ducteurs) pour générer des impulsions ultrasonores; réseau linéaire composé de sept éléments simples, c'est-à-dire $i = 1, \dots, \text{sept}$; temporisation Δt_i pour l'élément i [92].	30
2.5	Transducteur à réseau annulaire ultrasonore [93]	31
2.6	Représentation d'un transducteur ultrasonore mono-élément plan [93]	32
2.7	Transducteur à ultrasons capacitif micro-usiné [102]	34
2.8	Structure du transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)	35
2.9	Image in vivo de la peau dorsale d'une main humaine par transducteur mono- cristallin haute résolution [106]	36
3.1	Diagramme schématique de la relation entre tous les électrons et les pseudo- potentiels et les fonctions d'onde	52

3.2	diagramme schématique de la calcul DFPT in abinit code.	58
3.3	Interface graphique du ONSCALE (fenêtre de modèle)	63
3.4	Interface graphique du ONSCALE (fenêtre de paramètres).	64
4.1	Une illustration simplifiée de la méthode de calculs et des résultats de nos travaux	66
4.2	Vues du Rhomboédrique R3c-BiAlO ₃	68
4.3	Les variations des paramètres de maille dans la structure R3c-BiAlO ₃ en fonction de la pression	70
4.4	Les cellules cristallines du wz-AlN	70
4.5	Energie totale en fonction du volume, rapport c/a et u pour wurtzite AlN avec calcul GGA	71
4.6	La pression en fonction du paramètre a pour la wurtzite AlN avec calcul GGA . .	72
4.7	Band structure de -BiAlO ₃ à (a) zéro et (b)10 GPa	73
4.8	Densité d'états calculée pour R3c-BiAlO ₃ à (a) zéro et (b)10 GPa	74
4.9	Structure de band calculée pour R3c-BiAlO ₃ à (a) zéro et (b)10 GPa	75
4.10	Densité d'états calculée pour wz-AlN à (a) zéro et (b)20 GPa	75
4.11	Les variations des paramètres de maille dans la structure R3c-BiAlO ₃ en fonction de la pression	76
4.12	Les variations des paramètres de maille dans la structure AlN fonction de la pression	77
4.13	Constantes élastiques en fonction la pression de Rhomboédrique R3c-BiAlO ₃ .	79
4.14	Les variations du module de compression B, du module de cisaillement G et du module d'Young E en fonction des pressions dans R3c-BiAlO ₃	81
4.15	Constantes élastiques de la wurtzite AlN avec calcul GGA	83
4.16	Les variations du module de masse B, du module de cisaillement G et du module d'Young E en fonction des pressions dans AlN	84
4.17	Resultat du l'effet piézoélectrique sur BiAlO ₃	85
4.18	la variation de la constante piézoélectrique inverse (pC/N) e _{ij} en fonction de la pression	86
4.19	la variation de la polarisation en fonction de la pression	88
4.20	Les constantes piézoélectriques de wurtzite AlN	89
4.21	La variation de la constante diélectrique inverse ϵ_{ij} en fonction de la pression .	91
4.22	Constantes diélectriques haute fréquence de wurtzite AlN avec calcul LDA and GGA	93
4.23	Variation des paramètres de couplage électromécanique en fonction des pressions pour wz-AlN	94
4.24	Le type de structure ABC demi-Heusler : A (vert) et B (orange) sont disposés dans un réseau de sel gemme, avec la coordination tétraédrique de C (bleu). . .	95
4.25	Algorithme guidé pour le criblage et la détection de matériaux demi-Heusler à propriétés piézoélectriques	96
4.26	Transducteur à ultrasons piézoélectrique	100
4.27	Schema de modélisation de PMUT a base de BiAlO ₃	101
4.28	Geometrie structurés du transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)	102
4.29	Maillages structurés du transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)	103

4.30	Les conditions aux limites de la conception proposée, PMUT rectangulaire . .	104
4.31	La variation des valeurs de fréquence de résonance simulées en fonction les épaisseurs de couche piézo.	105
4.32	La variation des valeurs de fréquence de résonance simulées en fonction les rayons de couche piézo.	106
4.33	Le fréquence de résonance de BiAlO ₃	107
4.34	La pression acoustique de BiAlO ₃	107
4.35	La pression acoustique de BiAlO ₃	108
4.36	Le fréquence de résonance de PZT.	108
4.37	La pression acoustique de PZT.	109

Liste des tableaux

1.1	Paramètres piézoélectriques et ses formules	9
4.1	Paramètres structuraux calculés de R3c-BiAlO ₃	69
4.2	Les paramètres structuraux de wurtzite AlN	72
4.3	Constantes eleastiques de Rhomboédrique R3c-BiAlO ₃ sous la pression zero . .	79
4.4	le module de masse B, module de cisaillement G et module d'Young E calculés de R3c-BiAlO ₃	81
4.5	Constantes eleastiques de Rhomboédrique wz-AlN sous la pression zero	82
4.6	Paramètres mécaniques de wz-AlN	83
4.7	Coefficients piézoélectriques de R3c-BiAlO ₃ à 0 GPa	87
4.8	Coefficients piézoélectriques de wz-AlN	89
4.9	Constantes diélectriques de BiAlO ₃ à 0 GPa	90
4.10	Les charges effectives de Born calculées pour le R3c-BiAlO ₃ à zéro GPa et 10 GPa le long de différentes directions cristallines	92
4.11	Propriétés piézoélectriques et électromécaniques calculées du demi heusler, extraites de l'ICSD. Sont également présentés la constante de réseau optimisée a (en Å), la bande interdite E_{gap} (eV), le coefficient piézoélectrique e_{14} (C/m ²) et d_{14} (pC/N), la constante élastique C_{44} (GPa), la constante diélectrique statique de contrainte libre ϵ_0 , le coefficient de couplage électromécanique k_{14} , l'énergie de formation E_F et de cohésion E_c (eV/atom)	98
4.12	Parametres physique de simulation de BiAlO ₃ et PZT	102

Liste des abréviation

PZT Lead Zirconate Titanate
DFT Density Functional Theory
DFPT Density Functional Perturbation Theory
PP-PW Pseudo-Potential Plane- Wave
PS Spontaneous polarization
CSD Chemical Solution Deposition
PVDF Polyvinylidene Fluoride
SNR Signal-to-Noise Ratio
WZ Wurtzite
HH Half-Heusler
HH Morphotropic Phase Boundary
LDA Local Density Approximation
LSD local-spin-density approximation
GGA Generalized Gradient Approximation
HF Hartree-Fock
HK Hohenberg-Kohn
KS Kohn-Sham
PBE Perdew Burke Ernzerhof
T/PDOS Total/Partial density of states
KS Kohn-Sham
FEM Finite Element Modelling
CCM Computational Materials Science
ICSD Inorganic Crystal Structural Database

Publications

Dans cette thèse

Certaines des recherches menant à cette thèse ont déjà paru dans les publications suivantes.

Article de revue

- 1. **Almaghbash, Z.A.A.R.**, Arbouche, O., Dahani, A. et al. Significant improvement in the piezoelectric properties and electromechanical coupling factors of wurtzite AlN compound under high pressures. *Journal of Computational Electronics*, 20(6), 2420-2430(2021).
- 2. **Almaghbash, Z.A.A.R.**, and Arbouche, O. : The influence of pressure on structural, elastic, piezoelectric and dielectric properties of R3c-BiAlO3 based on Ab initio calculations. *ChemistrySelect* 6(22), 5559–5566 (2021)
- 3. **Almaghbash, Z.A.A.R.**, Arbouche, O., Dahani, A., Cherifi, A., Belabbas, M., Zenati, A., and Hussain, A. Thermoelectric and Piezoelectric Properties in Half-Heusler Compounds TaXSn (X= Co, Rh and Ir) Based on Ab Initio. Calculations. *International Journal of Thermophysics*, 42(1), 1-19(2021).
- 4. **Almaghbash, Z.A.A.R.**, and Arbouche, O. The effect of hydrostatic pressure on structural, piezoelectric and dielectric properties of wurtzite and zinc-blende BeO crystals with DFT-DFPT calculations. *Physica B : Condensed Matter*, 618, 413152 (2021).
- 5. **Almaghbash, Z.A.A.R.**, Arbouche, O., Cherifi, A., Kessair, S., Zenati, A., and Azzaz, Y. Enhanced Thermoelectric Performances Driven by High-Pressure Phase Transition of Mg2Sn Compound. *International Journal of Thermophysics*, 41(9), 1-14(2020).
- 6. **Almaghbash, Z.A.A.R.**, Arbouche, O., Cherifi, A., Bahloul, W., and Djellouli, B. Theoretical Predictions on the Effective Piezoelectric Coefficients of Wurtzite LaN Compound from DFT and DFPT Calculations. *J. Electron. Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09570-2>

Des conférence

- 1. **Almaghbash, Z.A.A.R.** and Arbouche, O, Piezoelectric and Electromechanical Coupling Coefficients In Half-Heusler Compounds LiSrX (X= N, As and P) Based on Ab

Initio Calculations, 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA, N° : TAM252/2021.

- 2. **Almaghbash, Z.A.A.R.** and Arbouche, O , PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF WURTZITE STRUCTURE : A FIRST PRINCIPLE STUDY, The 1st international Conference on Chemical matters and Environment Preservation IC-CMEP'22 March 09-10, 2022, Ouargla, ALGERIA, N° :CP078.
- 3. **Almaghbash, Z.A.A.R.** and Arbouche, O, Etude de premier-principe des propriétés piézoélectriques des matériaux sans plomb pour la transduction ultrasonore, La 1ère Journée des Thésards en Génie Biomédical -JTGBM–Au Laboratoire Technologies de Communications (LTC).

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'ingénierie biomédicale dans le domaine des ultrasons suscite un intérêt croissant dans les produits d'appareils ultrasonore à usage échographique et thérapeutique. La génération et la réception de sons ou d'ultrasons font en général appel à la résonance du composant piézoélectrique utilisé, afin d'obtenir un bon rendement électro-acoustique. Le marché mondial des dispositifs médicaux ultrason est estimé à plus de vingt milliards d'euros par an, les capteurs et actionneurs piézoélectriques en représentant une partie importante. Actuellement, le matériau piézoélectrique le plus utilisé dans ces applications est le titanate de zirconate de plomb (PZT), en raison de ses coefficients électromécanique [1]. Le principal inconvénient de ce matériau est la présence de grandes quantités de plomb en raison de sa forte toxicité qui sont libérées dans l'environnement. Par conséquent, l'Union européenne a inclus le titanate de zirconate de plomb dans sa législation en tant que substance dangereuse [2, 3]. Pour cette raison, des recherches scientifiques approfondies se sont concentrées sur le développement des matériaux piézoélectriques alternatifs sans plomb qui peuvent remplacer l'utilisation des matériaux (PZT).

L'une des familles les plus étudiées est celle des matériaux céramiques à base de bismuth et à base de nitrure d'aluminium. Dans la littérature scientifique, les céramiques conductrices à base de bismuth sont considérées comme l'un des matériaux piézoélectriques sans plomb les plus prometteurs en raison de ses excellentes propriétés piézoélectriques [4, 5]. De plus, le nitrure d'aluminium est l'un des composés les plus importants qui, avec les propriétés piézo-électriques, ont démontré des propriétés mécaniques très élevée et permettant de conserver les propriétés piézoélectriques à haute température ($<900\text{ C}$) pour une utilisation dans les applications à ultrasons (Figure 1) [6, 7].

Récemment, Roy et al. [8] ont proposé que des semi-conducteurs half-Heusler (structure cubique MgAgAs) appelés aussi composés Nowotny-Juza [9] forment une nouvelle classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe de matériaux reste intrigante par la facilité de leur compositions structurale et les recherches sur leurs diverses propriétés se multiplient avec le temps.

Dans cette thèse on va étudier des propriétés physiques de quelque semi-conducteur multifonctionnel en utilisant la méthode du premier principe (*ab-initio*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) employant la méthode de pseudopotentiel et les ondes planes (PW-PP) implémentée dans le code abinit [10, 11] pour calculer les propriétés électro-niques. Par ailleurs, Pour étudier les propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques dans les trois phases non-centrosymétriques ($R3c$, $P63mc$ et $F-43m$) on utilise la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [10, 12], dans le but d'améliorer les propriétés

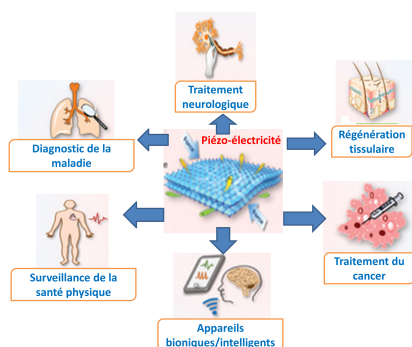


FIGURE 1 – La piézoélectricité dans les applications biomédicales.

piézoélectriques des matériaux tels que aluminates de bismuth BiAlO_3 et le nitrure d'aluminium (AlN) et prédire des nouveaux semi-conducteurs half-Heusler ABX compétitifs avec le PZT.

Finalement, nous avons utilisé, une plate-forme scientifique Onscal pour la modélisation, l'analyse et l'prédiction de l'efficacité d'un transducteur ultrasonore à base d'aluminates de bismuth (BA) en tant que transducteurs concurrents du composé (PZT). Ces extensions sont vues de manière multi-paradigmes qui combinent plusieurs formulations (intégration numérique, perturbation, temps discret, temps continu, etc.) approches rendues possibles dans le cadre d'une résolution par la méthode des éléments finis dans une boucle de simulation 3D.

En outre d'une introduction générale et d'une conclusion générale et perspectives, ce manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur la piézoélectricité et les demandes requises pour les matériaux piézoélectriques. De plus, une étude détaillée des différents matériaux piézoélectriques sans plomb, avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Le second chapitre est une vue générale sur les applications possibles médicale des transducteurs ultrasonores.

Le troisième chapitre décrit le cadre théoriques de l'outil de simulation utilisé, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combiné avec la théorie de perturbation de la fonctionnel de la densité (DFPT) développé par X. Gonze et C. Lee [10, 11]. De plus, nous décrivons brièvement la méthode des éléments finis utilisée dans la modélisation des transducteurs ultrasonores.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs et leurs interprétations relatives aux propriétés structurales, élastiques, électroniques et diélectriques ainsi que piézoélectriques et les comparer avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux issues dans la littérature. Enfin, une conclusion générale et perspective vient de clôturer le manuscrit résumant les principaux résultats obtenus de la présente étude.

Matériaux piézoélectriques sans plomb

On est trop souvent imprécis lorsqu'on fait une citation.

Quelqu'un, un jour.

1.1 Introduction

Les matériaux, en général, jouent un rôle important dans tout développement industriel ou technologique. Afin de rechercher efficacement de nouveaux matériaux piézoélectriques, il est d'abord nécessaire de comprendre les concepts derrière l'effet piézoélectrique. En outre, Une méthode pour calculer rapidement les propriétés intrinsèques des structures piézoélectriques sans synthèse guidera les expériences et le développement de matériaux de manière intelligente et efficace.

Dans ce chapitre, nous allons expliquer notre choix de matériaux piézoélectriques proposés pour l'étude et les différentes structures possibles en tant que matériaux piézoélectriques pour diverses applications de dispositifs médicaux. Dans la première partie, nous expliquerons le concept de piézoélectricité, l'origine du nom et son histoire. Nous présenterons ensuite les différentes classifications et équations constitutives possibles des matériaux piézoélectriques.

Dans la deuxième partie, nous mènerons une étude historique des matériaux piézoélectriques et leur classification en termes de présence et d'absence de plomb pour les matériaux piézoélectriques. L'étude comprend une présentation de la plupart des travaux antérieurs, tant théoriques qu'expérimentaux, pour tous les matériaux étudiés, ainsi que leurs applications. La piézoélectricité est la technologie la plus couramment utilisée dans la mise en œuvre de tels dispositifs. Parmi elles, la piézoélectricité a été reconnue comme une technologie vraiment prometteuse et attrayante dans les applications de détection et d'actionnement. Les matériaux actifs et fonctionnels pour les systèmes mécatroniques, tels que les matériaux piézoélectriques, se distinguent dans le domaine des matériaux intelligents à haut potentiel pour les microstructures aux fonctions nouvelles et puissantes.

1.1.1 Concepts piézoélectriques

Une définition classique de la piézoélectricité (le terme grec pour l'électricité par pression) est la génération de la polarisation électrique d'un matériau en réponse à une contrainte mécanique. Ce phénomène est appelé l'effet direct ou l'effet générateur et s'applique principalement à la fabrication des capteurs (vibrateurs mobiles, briquets, etc.). Les matériaux piézoélectriques, également utilisés dans les actionneurs, subissent dans ce cas l'effet inverse ou effet moteur, c'est-à-dire une déformation mécanique par application d'un signal électrique (Figure 2.1).

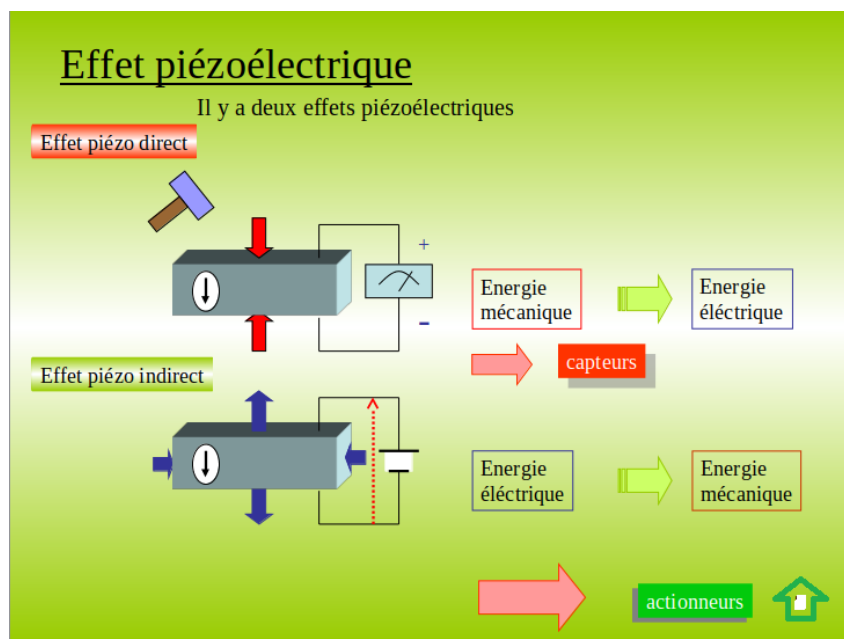


FIGURE 1.1 – l'effet piézoélectrique direct et indirect [1]

Les frères français Pierre et Jacques Curie ont découvert la piézoélectricité pour la première fois en 1880. Ils ont découvert cette caractéristique dans le cristal de quartz en observant l'apparition d'une polarisation électrique après la compression du matériau. C'est ce qu'on appelle "l'effet piézoélectrique direct". Gabriel Lippmann a prédit "l'effet piézoélectrique inverse" en 1881, qui a ensuite été prouvé par les frères Curie. Le comportement inverse est observé dans ce scénario, à savoir l'émergence d'une expansion ou d'une contraction du matériau, c'est-à-dire une déformation géométrique, proportionnelle à un champ électrique appliqué [13]. Après la première guerre mondiale, la recherche avec des matériaux piézoélectriques synthétiques a commencé. Dans les années 1940 et 1950, ces efforts ont conduit à la fabrication des premières céramiques piézoélectriques, du titanate de baryum et du titanate de zirconate de plomb (PZT) [14, 15].

Au cours des quatre dernières décennies, les céramiques de type pérovskite (céramiques au titanate de plomb et de zirconium) ont été utilisées comme matériaux piézoélectriques, principalement dans des applications acoustiques, entre autres, en raison de leur module d'élasticité élevé, de leur constante diélectrique élevée et de leurs faibles pertes diélectriques et élastiques. Cependant, bien qu'elles aient également été utilisées avec succès dans de nombreuses autres applications, les céramiques piézoélectriques présentent un nombre important de limitations telles que de faibles déformations, une fragilité et une densité de masse élevée qui en font des matériaux problématiques pour son application dans des secteurs tels que l'aéronautique ou

l'électronique.

1.1.2 Classification des piézoélectrique

Du point de vue de la symétrie, un matériau ne peut présenter de piézoélectricité que si sa structure est non centrosymétrique, c'est-à-dire qu'il n'a pas de centre d'inversion. Ceci est directement lié au fait que la piézoélectricité représente le couplage linéaire entre contrainte et polarisation électrique ainsi qu'entre champ électrique et déformation. Par conséquent, sur les 32 classes de cristaux (Figure 1.2), 21 sont non centrosymétriques, mais 20 d'entre elles présentent de la piézoélectricité. Le groupe de points non centrosymétrique O^- (432) fait une exception en raison des combinaisons d'opérations de symétrie associées. Parmi ceux-ci, 10 sont des classes de cristaux polaires, qui présentent un moment dipolaire spontané et présentent une pyroélectricité, c'est-à-dire un changement de polarisation proportionnel au changement de température.

La commuabilité d'une telle polarisation spontanée via un champ électrique externe rend le matériau également ferroélectrique. Par conséquent, les ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques [16].

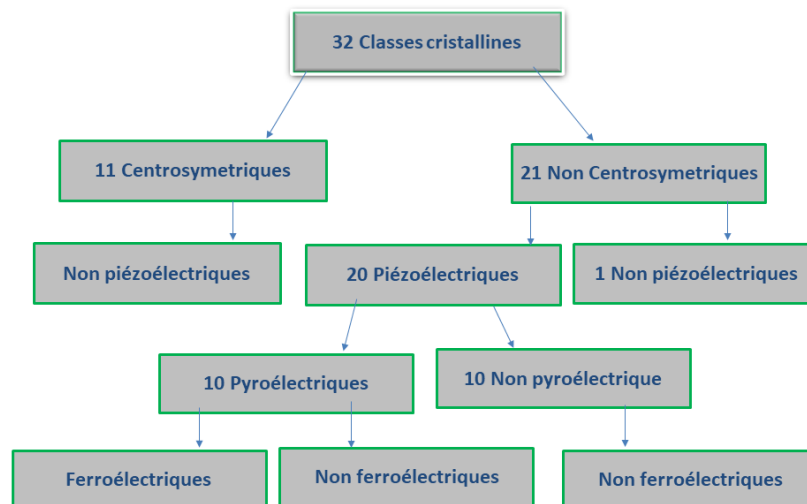


FIGURE 1.2 – Relation entre les groupes de symétrie et les phénomènes piézo, pyro et ferro-électrique [16].

1.1.3 Piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité

Les cristaux pyroélectriques présentent une polarisation spontanée, du fait que leurs cellules sont asymétriques, au moins, par rapport à un axe. En général, cette polarisation électrique est masquée par l'apparition de charges en surface. Dans certains cas, et dans les matériaux pyroélectriques non conducteurs, des changements de polarisation peuvent être mesurés, provoqués,

par exemple, par des changements de température. C'est-à-dire que la piézoélectricité et la pyroélectricité sont des fonctions, simplement, de la structure cristalline du matériau et peuvent être prédites en sachant seulement de quel type de cristal il s'agit.

Grâce à l'application d'un champ électrique suffisamment élevé, la polarisation de certains matériaux pyroélectriques peut être inversée. Ce sous-groupe de matériaux pyroélectriques est appelé ferroélectrique. Contrairement à la piézoélectricité et à la pyroélectricité, la ferroélectricité ne peut pas être prédite à partir de la structure cristalline seule, mais des mesures diélectriques sont également nécessaires [17].

De manière générale, on peut dire que la ferroélectricité est un cas particulier de la piézoélectricité et joue un rôle très important dans le comportement des matériaux actifs et dispositifs électroniques. Il existe de nombreux matériaux piézoélectriques qui ne sont pas ferroélectriques. En revanche, tous les matériaux ferroélectriques ont des propriétés piézoélectriques (Figure 1.3).

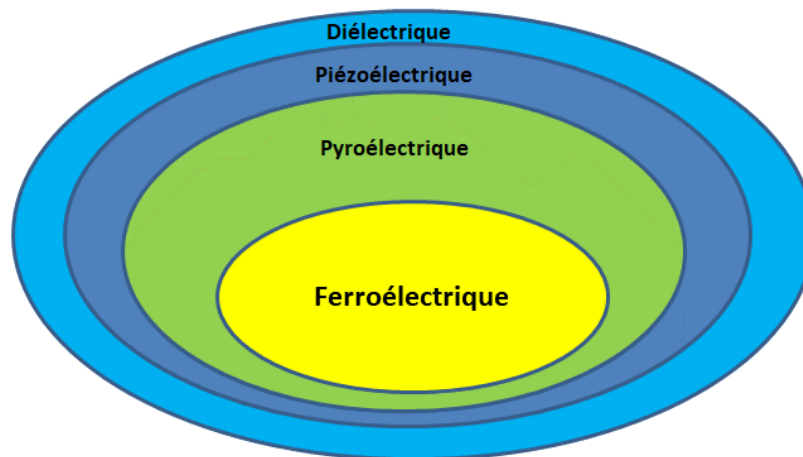


FIGURE 1.3 – les relations entre les matériaux diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques.

L'une des caractéristiques importantes des matériaux ferroélectriques est la présence de domaines ferroélectriques, où le moment dipolaire dans chaque région du cristal a la même orientation, mais il est différent de l'orientation des domaines adjacents. Le comportement de polarisation (P) contre le champ électrique appliqué (E) est caractéristique des matériaux ferroélectriques et peut être décrit par le cycle d'hystérésis, comme le montre la Figure 1.4.

Dans un matériau ferroélectrique non polarisé, la polarisation nette est nulle puisque les domaines du matériau polycristallin sont orientés de manière aléatoire. En appliquant un champ électrique, les domaines sont orientés et lorsque l'intensité du champ électrique appliqué est augmentée, la valeur maximale de polarisation est atteinte, appelée polarisation de saturation (P_s). Lorsque le champ électrique est réduit à zéro après saturation, le matériau ferroélectrique conserve une certaine polarisation appelée polarisation rémanente (P_r) et en appliquant

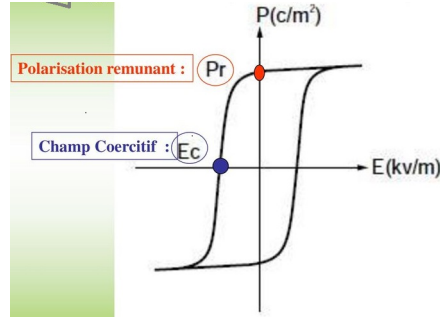


FIGURE 1.4 – Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [17].

un champ électrique de sens opposé à celui initial, le sens du vecteur de polarisation est inversé, ce qui est connu sous le nom de commutation.

Le phénomène de ferroélectricité est généralement observé à basse température, mais pas à haute température car le matériau ne présente pas de polarisation spontanée. La température à laquelle les propriétés ferroélectriques sont perdues est connue sous le nom de température de Curie (T_c). A cette température le matériau subit une transition de phase structurale et au dessus de cette température, la phase ferroélectrique devient paraélectrique.

Au-dessus de T_c , les matériaux ferroélectriques présentent encore des constantes diélectriques élevées, ou permittivité relative (ϵ') qui suit la loi de Curie-Weiss, éq (1.1).

$$\epsilon' = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (1.1)$$

Où C est la constante de Curie et T_c est la température de Curie-Weiss. Normalement, T_c et C coïncident ou ne diffèrent que de quelques degrés, et donc la permittivité relative montre des valeurs élevées et tend vers infinie.

1.1.4 Équations piézoélectriques

Dans la norme IEEE sur la piézoélectricité, les équations constitutives des matériaux piézoélectriques linéaires sont décrites en détail [18]. Les effets piézoélectriques directs et inverses peuvent être théoriquement décrits comme une relation entre quatre variables de champ : contrainte, déformation, champ électrique et déplacement électrique. En traitant deux variables de champ quelconques comme des variables indépendantes, quatre formes d'équations constitutives peuvent être écrites. En notation tensorielle (ou indicielle), la représentation la plus fréquente des relations constitutives est :

$$S_{ij} = S_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \quad (1.2)$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \epsilon_{ik}^T E_k \quad (1.3)$$

Où S_{ij} est la déformation mécanique, D_i est le déplacement électrique, T_{kl} est la contrainte mécanique, E_k est le champ électrique, S_{ijkl}^E est la souplesse mécanique (inverse du module d'élasticité) mesurée à champ électrique constant, d_{ikl} est le coefficient de déformation piézoélectrique et ϵ_{ik}^T est la permittivité diélectrique mesurée à contrainte mécanique nulle. Sur la base de la symétrie des tenseurs, les équations constitutives peuvent être écrites sous forme de

matrice compacte comme :

$$\begin{Bmatrix} S \\ D \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} S^E & d' \\ d & \varepsilon^T \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T \\ E \end{Bmatrix} \quad (1.4)$$

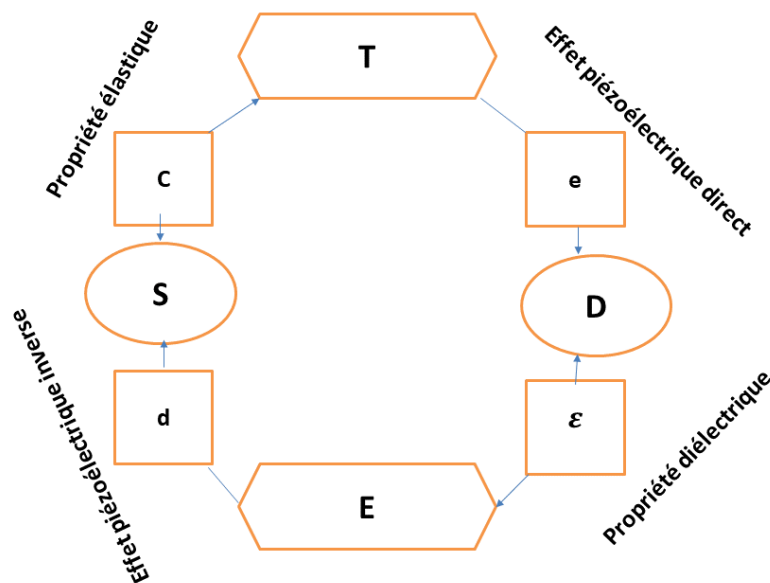


FIGURE 1.5 – Les relations entre les coefficients piézoélectriques, les constantes élastiques, la permittivité électrique, la contrainte, la déformation, le déplacement électrique et le champ électrique

Nous pouvons résumer la relation entre les constantes piézoélectriques, élastiques, diélectriques, contraintes, déformations, champ électrique et déplacement électrique dans le schéma Figure 1.5. Au total, il existe quatre constantes piézoélectriques, y compris la charge piézoélectrique ou le coefficient de déformation d susmentionné, qui sont répertoriées dans le tableau 1.1 avec leurs noms et définitions [18]. Ces constantes piézoélectriques sont définies comme des dérivées partielles évaluées à contrainte constante (indice T), champ électrique constant (indice E), déplacement électrique constant (indice D) ou déformation constante (indice S). Ces conditions peuvent être considérées respectivement comme « sans mécanisme », « court-circuit », « circuit ouvert » et « fixé mécaniquement ».

1.2 Paramètres piézoélectriques et électromécaniques

Dans cette partie, nous décrivons les constantes piézoélectriques et électromécaniques les plus importantes à travers lesquelles l'efficacité des dispositifs basés sur ces variables peut être déterminée.

Symbole	Nom	Définition
d	Coefficient de déformation piézoélectrique	$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)_T$
g	Coefficient de tension piézoélectrique	$g_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_j} \right)_D = \left(\frac{\partial S_i}{\partial D_j} \right)_T$
e	Coefficient de contrainte piézoélectrique	$e_{ij} = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)_S = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_j} \right)_E$
h	Coefficient de rigidité piézoélectrique	$h_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_j} \right)_D = \left(\frac{\partial T_j}{\partial D_i} \right)_S$

TABLE 1.1 – Paramètres piézoélectriques et ses formules

1.2.1 Constantes piézoélectriques

1.2.1.1 Constante de charge piézoélectrique

Le nombre qui quantifie l'effet piézoélectrique d'un matériau s'appelle la constante piézoélectrique. Le plus important pour nos applications est la constante de charge piézoélectrique (d) qui nous indique dans quelle mesure le matériau convertit la contrainte mécanique en charge électrique.

La constante de charge piézoélectrique d indique la polarisation (P) générée par unité de contrainte mécanique (T) appliquée à un corps piézoélectrique et elle est exprimée dans unité de Coulomb/Newton (C/N) [18, 19].

$$d = P/T \quad (1.5)$$

Cependant, cette simple équation n'est correcte que lorsque la température reste constante, le champ électrique initial est égal à zéro lorsque nous avons une condition de contrainte uniaxiale, c'est-à-dire une compression ou une traction à axe unique ou des conditions de cisaillement à axe unique.

La constante est associée à trois propriétés importantes des matériaux à travers l'équation suivante :

$$d = k \sqrt{\varepsilon_0 k^T S^E} \quad (1.6)$$

Où k est le coefficient de couplage électromécanique, k^T dénote la constante diélectrique relative à une contrainte constante et S^E est la conformité élastique (10 m/N) à un champ électrique constant.

Il y a deux constantes importantes :

$$\begin{aligned} d_{31} &= k_{31} \sqrt{\varepsilon_0 k_3^T S_{11}^E} \quad (\text{C/N}) \\ d_{33} &= k_{33} \sqrt{\varepsilon_0 k_3^T S_{33}^E} \quad (\text{C/N}) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Laquelle d_{31} décrit la polarisation développée dans les 3 directions par contrainte unitaire appliquée dans la direction 1 (toutes les autres contraintes externes = 0) et d_{33} indiquerait la polarisation générée dans la direction 3 par unité de contrainte de compression mécanique (T) appliquée dans la direction 3 au corps piézoélectrique.

1.2.1.2 Constante de tension piézoélectrique (constante G)

Les constantes piézoélectriques relatives au champ électrique produit par une contrainte mécanique sont appelées constantes de tension, ou coefficients " g ". Les unités peuvent alors être exprimées en unité de voltmètre/Newton (Vm/N).

$$g = \frac{\text{Champ électrique en circuit ouvert}}{\text{Contrainte mécanique appliquée}} \quad (1.8)$$

Les constantes sont calculées à partir de la constante de charge piézoélectrique (déformation) (d) et de la permittivité relative (ε) à partir de l'équation :

$$g = \frac{d}{\varepsilon} (\text{Vm/N}) \quad (1.9)$$

La tension de sortie est obtenue en multipliant le champ électrique calculé par l'épaisseur de céramique entre les électrodes. Un indice "33" indique que le champ électrique et la contrainte mécanique sont deux le long de l'axe de polarisation. Un indice "31" signifie que la pression est appliquée perpendiculairement à l'axe de polarisation, mais la tension apparaît sur les mêmes électrodes que dans le cas "33".

Selon le type de directions relatives, la constante g peut être classée comme g_{33} , g_{31} , ou g_{15} correspondant à d_{33} , d_{31} , ou d_{15} respectivement.

1.2.1.3 Coefficient de couplage électromécanique

Le coefficient de couplage piézoélectrique (parfois appelé coefficient de couplage électromécanique) est défini comme le rapport de l'énergie mécanique accumulée en réponse à une entrée électrique ou vice versa. Il correspond également à la fraction d'énergie électrique pouvant être convertie en énergie mécanique et inversement [20]. Ainsi, le coefficient de couplage piézoélectrique peut être exprimé par l'équation suivante :

$$x = \sqrt{\frac{\text{Énergie mécanique stockée}}{\text{Énergie électrique appliquée}}} = \sqrt{\frac{\text{Énergie électrique stockée}}{\text{Énergie mécanique appliquée}}} \quad (1.10)$$

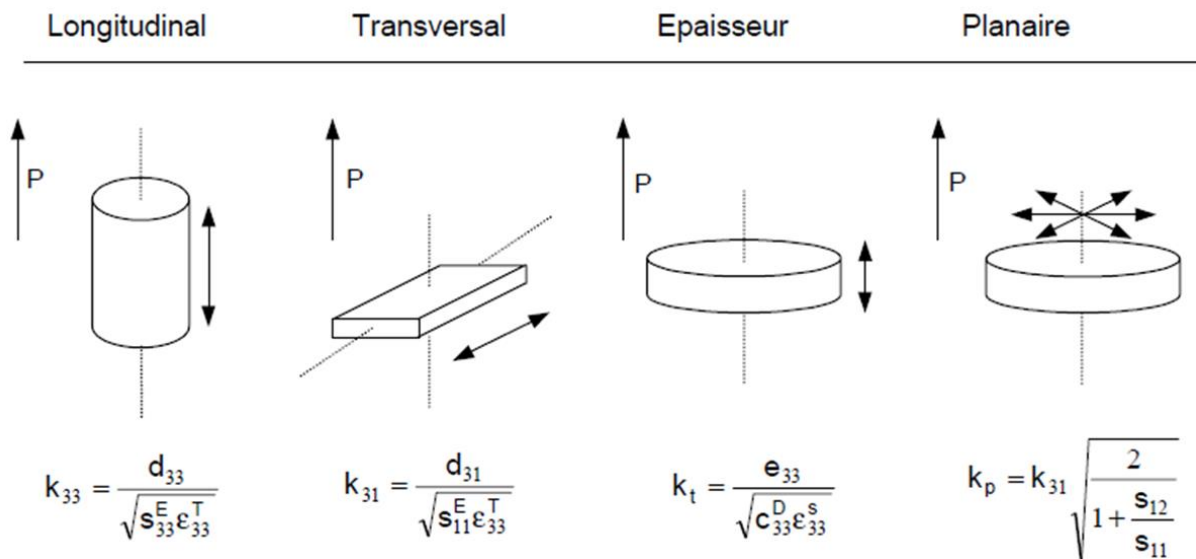


FIGURE 1.6 – Modes de vibration principaux et leurs coefficients de couplage [20].

Le facteur de couplage peut être calculé sur la base des fréquences de résonance et d'anti-résonance mesurées d'un élément piézoélectrique, en fonction du mode de vibration auquel l'élément est excité. Les facteurs de couplage les plus utilisés sont k_p et k_t pour la vibration dans les directions radiale et d'épaisseur dans un disque en forme de cercle, respectivement. En général, un paramètre utile k_{eff} est fréquemment utilisé pour exprimer le coefficient de couplage effectif d'un résonateur de forme arbitraire, soit à sa résonance fondamentale, soit à n'importe quel mode harmonique, et s'exprime comme suit :

$$k_{\text{eff}}^2 = 1 - \left(\frac{f_z}{f_t} \right)^2 \quad (1.11)$$

Où f_z et f_t représentent respectivement la fréquence de résonance et la fréquence d'anti-résonance.

Le coefficient de couplage est déterminé pour chaque mode de vibration sur la base de la direction de polarisation et de la forme de l'échantillon. La figure 1.6 décrit un certain nombre de modes de vibration fréquents ainsi que les expressions des coefficients de couplage. Pour privilégier le mode de vibration en épaisseur, la plupart des caractérisations se font sur des échantillons sous forme de pastilles (avec des dimensions latérales supérieures à l'épaisseur) (généralement orientées dans la direction 3). Le coefficient de couplage utilisé dans cette situation est k_t (t pour l'épaisseur).

1.2.1.4 Facteur de qualité mécanique

Le Q_m mécanique (également appelé Q) est le rapport de la réactance à la résistance dans le circuit équivalent série représentant le résonateur piézoélectrique, qui est lié à la netteté de la fréquence de résonance. Le Q_m mécanique peut être calculé en utilisant l'équation suivante [21] :

$$Q_m = \frac{f_z}{f_2 - f_1} \quad (1.12)$$

où f_z est la fréquence de résonance, f_1 et f_2 sont des fréquences à -3 dB de l'admittance maximale.

Q_m est un facteur proportionnel à l'efficacité vibratoire du dispositif testé et inversement proportionnel à son amortissement ou à ses pertes internes. Plus le Q_m est grand, meilleur est l'appareil pour les applications de puissance. La valeur Q_m est approximativement le nombre de fois que l'appareil oscille après l'arrêt de la stimulation. Pour une automobile, Q_m est à peu près équivalent à la longueur (mesurée en mètres) qu'elle peut parcourir sur une route plate lorsque son essence s'épuise.

1.2.1.5 L'impédance acoustique Z

L'impédance acoustique Z est un paramètre utilisé pour évaluer le transfert d'énergie acoustique entre deux matériaux. Il est défini, en général, par

$$Z^2 = (\text{pression}/\text{vitesse volumique}) \quad (1.13)$$

Dans un matériau solide,

$$Z = \sqrt{\rho c} \quad (1.14)$$

Où ρ est la densité et c est la rigidité élastique du matériau.

Dans les discussions plus avancées, il existe trois types d'impédances ; impédance acoustique spécifique (pression/vitesse des particules), impédance acoustique (pression/vitesse volumique) et impédance de rayonnement (force/vitesse). Voir Réf [22] pour plus les détails.

1.3 Structure pérovskites

Au cours des 50 dernières années, la structure pérovskite s'est avérée extrêmement utile dans un large éventail de domaines scientifiques. La structure pérovskite a été utilisée dans un large éventail de domaines de pointe de la physique du solide et de la science des matériaux, des supraconducteurs à haute température aux capteurs piézoélectriques. En plus, les pérovskites hybrides aux halogénures métalliques sont une classe passionnante de matériaux utilisés dans les applications optoélectroniques, combinant les propriétés clés des semi-conducteurs traditionnels tels que l'arséniure de gallium (GaAs) et le silicium (Si), la mobilité élevée des porteurs et l'efficacité des dispositifs, avec les avantages des semi-conducteurs organiques.

Les semi-conducteurs comme les techniques de dépôt à faible coût. Néanmoins, ils sont confrontés aux mêmes défis que les dispositifs organiques, tels que les problèmes de stabilité à long terme.

La structure de pérovskite idéale a la formule générale ABX_3 , où A est généralement un cation volumineux et électropositif et B est un cation plus petit, appartenant aux métaux de transition, ou un élément du bloc p ; X est un oxyde ou un halogénure. Comme le montre la figure 1.7, le cation A est entouré de 12 anions formant un cube-octaèdre tandis que le cation B est situé au centre d'un octaèdre ; les anions X sont coordonnés à deux cations B et quatre A [23]. Des pérovskites de structure idéale cristallisent à symétrie cubique dans le groupe spatial Pm-3m (n°221), avec un paramètre de maille $a_0 \approx 4\text{\AA}$ et les positions de Wyckoff suivantes : 1b ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$), 1a (0 0 0) et 3d ($\frac{1}{2} 0 0$) pour les atomes A, B et X respectivement.

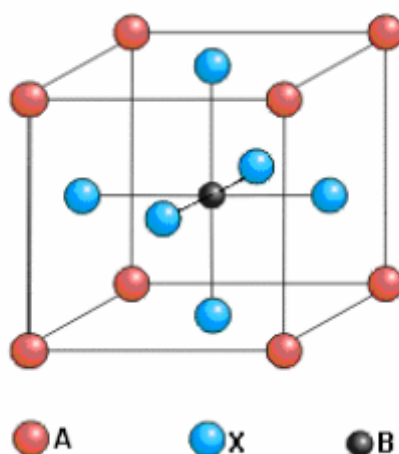


FIGURE 1.7 – Cellule unitaire de pérovskite idéale simple, ABX_3 .

Les écarts par rapport à la symétrie idéale de la pérovskite donnent lieu à un grand nombre de composés, avec une symétrie différente de celle de l'aristotype cubique. Cet écart peut être

quantifié avec le facteur de tolérance de Goldschmidt [24], qui permet de prédire la symétrie d'une structure en fonction du rapport de la taille des rayons ioniques.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.15)$$

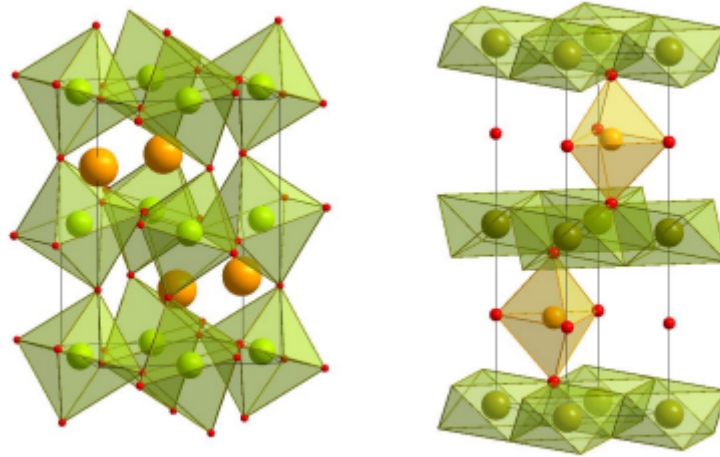


FIGURE 1.8 – Structure de type pérovskite a) à symétrie monoclinique ($t < 1$) et b) à structure hexagonale ($t > 1$).

Pour $t = 1$, on peut s'attendre à une symétrie cubique et à mesure que cette valeur diminue, la structure devient plus déformée (tétragonale, orthorhombique, monoclinique), puisque les valeurs de $t < 1$ impliquent la compression des liaisons B-O et l'allongement des liaisons A-O. Dans cette situation, la structure a tendance à faire tourner les octaèdres pour atténuer les contraintes causées par le décalage des tailles de cations (Figure 1.7). Dans le cas où $t > 1$, la situation inverse se produit, les liaisons B-O sont allongées et les liaisons A-O sont comprimées ; dans cette situation la symétrie hexagonale est stabilisée (Figure 1.8).

En raison leurs permittivités diélectriques élevées, leurs coefficients piézoélectriques élevés et de leurs activités ferroélectriques, semi-conductrices, catalytiques et thermoélectriques, les pérovskites sont largement utilisées dans l'électronique contemporaine. Les guides d'ondes optiques, les capteurs d'oxygène à haute température, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, la mémoire dynamique à accès aléatoire, les doubleurs de fréquence, les matériaux de déclenchement piézoélectriques et les condensateurs à K élevé bénéficient tous de ces caractéristiques. Une utilisation comme diélectrique pour les condensateurs multicouches, les thermistances et les transducteurs en optoélectronique, comme condensateur intégré sur un circuit CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles, les microsystèmes résonnants pour les scanners optiques, le résonateur acoustique pour les communications, le capteur infrarouge pour caméras de nuit, ou même mémoires de stockage non volatiles, et aussi dans les appareils à micro-ondes.

1.4 Structure Wurtzite (WZ)

La wurtzite est l'une des formes cristallines du sulfure de zinc (ZnS), moins fréquente que la blende. Son nom vient du chimiste français Charles Adolphe Wurtz. On le trouve généralement sous la forme d'un matériau résineux massif à sous-métallique, de couleur noire à brun rougeâtre foncé. La structure cristalline appartient au système cristallin hexagonal et se compose d'atomes de coordination tétraédrique et de soufre, empilés selon la séquence ABABAB (Figure 1.9).

Dans la structure wurtzite, il y a quatre atomes par cellule unitaire. Par conséquent, le volume moyen par atome dans la structure wurtzite est donné par $(3/8)a^2c$. La structure wurtzite a une symétrie uniaxiale et un certain nombre de cristaux piézoélectriques et pyroélectriques possèdent cette structure.

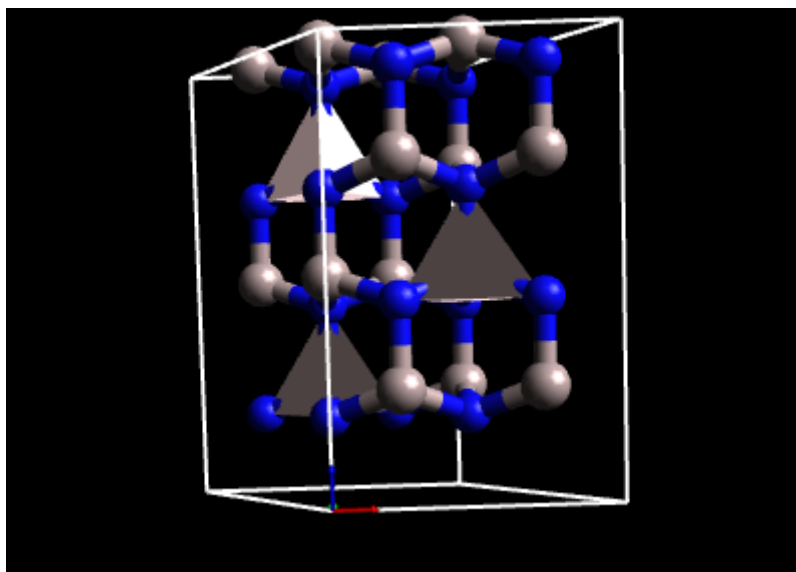


FIGURE 1.9 – (Couleur en ligne) Structure cristalline du wurtzite AB

Cependant, cette structure a une faible stabilité thermodynamique ; par conséquent, il se transforme lentement en une structure de mélange de zinc. De plus, cette structure a les cations (ions zinc) qui occupent l'un des deux types de trous tétraédriques présents dans la structure, mais elle a deux unités asymétriques dans sa maille élémentaire. La structure wurtzite, contrairement à la structure zinc-blende, nécessite trois paramètres : la constante de réseau a , le rapport c/a et le rapport de la longueur de liaison le long de la direction c aux trois autres longueurs de liaison (égales). La structure Wurtzite appartient au groupe spatial $P6_3mc$.

1.5 Structure demi-Heusler (HH)

Un groupe motivant d'alliages ternaires ayant la formule chimique ABC nommés composés demi-Heusler (HH), cristallise dans la structure cubique à faces centrées (groupe spatial $F43m$; n° 216) [25, 26], où A est une terre rare ou une transition métal, B est un métal de transition et C est l'élément principal du groupe (Figure 1.10). Ces matériaux ont suscité un grand intérêt pour les chercheurs expérimentaux et théoriques depuis qu'ils ont été étudiés pour la première

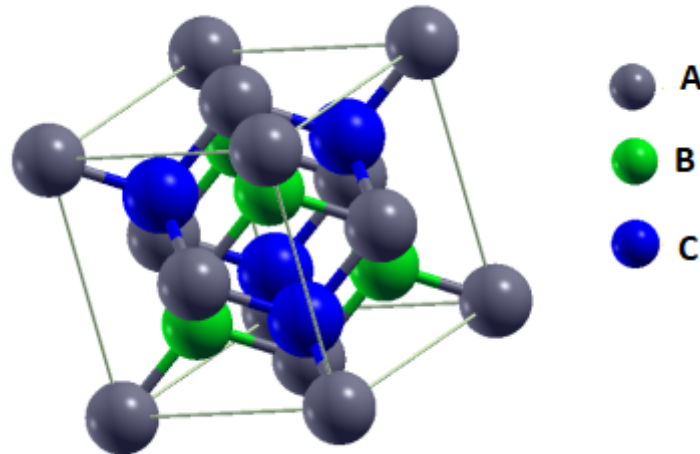


FIGURE 1.10 – (Couleur en ligne) structure cristalline du demi-Heusler ABC

fois par Andreas Heusler [25]. La spintronique est un domaine prometteur de l'électronique à l'échelle nanométrique qui utilise le spin des électrons, plutôt qu'une charge électrique, pour coder et traiter les données.

Sur le critère du nombre d'électrons de valence, les composés semi-conducteurs semi-Heusler (HH) [27] sont divisés en deux groupes dont le premier est constitué de 18 nombres d'électrons de valence ($NEV=18$) et l'autre de 8 nombres d'électrons de valence. ($NEV=8$); pour les applications thermoélectriques, $VEC=18$ composés demi-Heusler ont été considérés comme prometteurs. La faible bande interdite des composés $VEC=18$ demi-Heusler au niveau de Fermi affecte les propriétés thermoélectriques.

Récemment, une grande importance est apparue pour cette composition dans les propriétés piézoélectriques. Roy et ses collaborateurs [8] ont étudié la plupart des formulations ABC. Leurs résultats prouvent la possibilité de bonnes propriétés piézoélectriques, et certains d'entre eux ont même un module invers (d) qui dépasse celui du PZT. Jusqu'à présent, les propriétés piézoélectriques n'ont pas été étudiées expérimentalement, à l'exception du composé GaAs.

1.6 Matériaux Piézoélectriques

1.6.1 Matériaux piézoélectriques à base de plomb

1.6.1.1 Titanate de plomb ($PbTiO_3$)

$PbTiO_3$ est un membre de la famille des pérovskites, ABO_3 , qui appartient au groupe spatial ferroélectrique de $C_{4v}^1 - P4$ mm tétragonal à température ambiante. À 493C, le titanate de plomb subit une transition de phase de premier ordre vers une forme paraélectrique cubique $O_4^1 - Pm3m$. Cette transition de phase était autrefois considérée comme une transition de phase de déplacement prototypique [28], mais de nouvelles études indiquent qu'elle a une nature mixte de déplacement et de désordre d'ordre [29].

Le $PbTiO_3$ (titanate de plomb pur) n'est pas utilisé commercialement comme matériau piézoélectrique, bien qu'il puisse être manipulé ou transformé en solutions solides pour produire

des matériaux aux propriétés piézoélectriques exceptionnelles. La majorité des piézoélectriques disponibles dans le commerce sont des solutions solides à base de titanate de plomb.

La nature covalente du plomb, ainsi que sa fonction dans les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des composés à base de plomb, ont été largement étudiées dans la littérature [30]. Des progrès récents dans les calculs ab-initio ont fourni la première preuve convaincante de l'implication du plomb dans la ferroélectricité des matériaux à base de plomb et pourquoi le PbTiO_3 et les pérovskites sans plomb ($\text{BaTiO}_3, \text{KNbO}_3$) ont des propriétés si différentes. Cohen a démontré que l'hybridation de la liaison Ti-O est nécessaire pour la ferroélectricité à la fois dans BaTiO_3 et PbTiO_3 via des répulsions à courte portée décroissantes. Lorsque cette hybridation est empêchée, l'instabilité ferroélectrique s'annule et le matériau devient cubique.

Il y a eu peu de tentatives pour explorer systématiquement les propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques du PbTiO_3 en raison des défis liés à la génération d'excellents monocristaux de ce cristal d'une taille appropriée pour les expériences. Les études expérimentales sont encore compliquées par le fait que les cristaux présentent une conductivité élevée, probablement liée à une concentration élevée de lacunes de plomb [28].

Les données les plus complètes se trouvent dans les travaux de Li et al. [31]. Par exemple, $d_{33} = 117(84)\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$, $d_{31} = -25(-27)\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$, $d_{15} = 65(60)$, $\kappa_{11}^T = 210(130)$, $\kappa_{33}^T = 126(80)$, où $\kappa = \epsilon/\epsilon_0$ est la permittivité relative. Les propriétés diélectriques et piézoélectriques des cristaux à domaine unique de PbTiO_3 ont été prédites en fonction de la température par Haun et al [32] en utilisant la théorie thermodynamique phénoménologique de Landau-Ginzburg-Devonshire. Kushida et Takeuchi ont rapporté un coefficient de couplage de grande épaisseur ($K_t=0.8$) dans des films de PbTiO_3 orientés c, mais ce résultat n'a pas été confirmé indépendamment [33]. Les calculs de premiers principes aussi suggèrent que l'augmentation de la pression hydrostatique peut induire dans le PbTiO_3 des transitions de phase de tétragonale à mono-oclinique à rhomboédrique ce qui peut améliorer les propriétés piézoélectriques et mécaniques [34].

1.6.1.2 Céramique de Titanate de Plomb Modifié

Une grande anisotropie de déformation spontanée et de dilatation thermique de la phase tétragonale du titanate de plomb provoque la rupture mécanique des céramiques de titanate de plomb lorsqu'elles sont refroidies de la température de frittage à travers la transition de phase cubique à tétragonale à 490 C. De plus, une augmentation souvent observée de la conductivité des céramiques à base de plomb est probablement liée à la perte du plomb lors du frittage, qui est associée à des champs coercitifs élevés, rend très difficile la polarisation de ces céramiques et entraîne de mauvaises propriétés diélectriques et piézoélectriques. Ainsi, aucune donnée détaillée sur les propriétés des céramiques de titanate de plomb pur n'est disponible.

Le rôle principal des modificateurs et dopants dans PbTiO_3 est d'améliorer la résistance mécanique en réduisant la tétragonalité et en augmentant la résistivité électrique. La réduction de la tétragonalité conduit à une température de Curie plus basse et à une déformation spontanée plus faible et par conséquent moins de risque de fissuration lors du refroidissement à partir de la température de frittage.

La première contribution majeure des céramiques liées au titanate a été rapportée par McQuarrie [35]; cependant, aucun accent n'a été mis sur les céramiques à base de titanate de plomb. Subbarao [36] a tenté d'obtenir des corps céramiques PbTiO_3 densifiés en ajoutant de petites quantités d'oxydes de niobium ou de tantale, et bien que le frittage ait été amélioré, une densité théorique n'a pas été supérieure à 95%. Ueda et Ikegami [37] ont étudié l'influence

de plusieurs additifs sur les propriétés piézoélectriques du PbTiO_3 ; en particulier, $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ a amélioré la densité (97%) et les constantes piézoélectriques. Récemment, des chercheurs japonais [38, 39] ont étudié les propriétés diélectriques-piézoélectriques (d-p) de céramiques modifiées Ca-PbTiO_3 et de terres rares PbTiO_3 montrant la forte influence du CaO et des oxydes de terres rares sur leurs propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques. Les compositions les plus utilisées et étudiées sont celles où les modificateurs sont les terres rares $(\text{Pb}_{1-3/2x}\text{Re}_x)\text{TiO}_3$ et les alcalino-terreux $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, développé respectivement chez Hitachi et Toshiba.

Un bonus inattendu et une caractéristique commune à de nombreuses compositions modifiées sont les faibles coefficients de couplage transversaux et planaires, k_{31} et k_p (en général nettement inférieurs à 0.1), et un coefficient de couplage d'épaisseur relativement important (0.4 à 0.5). L'anisotropie électromécanique élevée (un rapport élevé k_t/k_p ou d_{33}/d_{31} (élevé) est utile dans les transducteurs matriciels pour réduire la diaphonie entre les éléments, pour réduire l'interférence des harmoniques supérieures du mode transverse avec les vibrations du mode épaisseur, et dans tous les cas où une bonne directivité du signal acoustique est nécessaire. Avec une permittivité relativement faible (200-300), les transducteurs fabriqués avec des titanates de plomb modifiés sont particulièrement intéressants pour les applications à haute fréquence. Les échantillons avec une permittivité relative un peu plus élevée (500) et/ou d_{33} ($> 90 \text{ pC/N}^{-1}$) mais préservant la forte anisotropie électromécanique ont également été développés [40].

1.6.1.3 Titanate de Zirconate de Plomb

Le Titanate de Zirconate de Plomb ou PZT est un matériau de formule chimique $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Ce matériau est très utilisé dans l'industrie en raison de ses très bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectrique.

Bernard Jaffe [41] a prédit en 1954 que la combinaison plomb zirconate-plomb titanate (PZT) aurait un fort effet piézoélectrique autour d'un mélange de composition molaire de 50/50. La présence d'une limite de phase morphotrope (MPB) (Figure 4.36) conduit à des transitions de phase ferroélectrique induites par la composition, ce qui est une propriété distinctive de ce matériau. En conséquence, les compositions autour de la limite MPB présentent des caractéristiques électromécaniques exceptionnelles. Les matériaux piézoélectriques les plus largement utilisés sont des compositions PZT modifiées vers le côté tétragonal de la frontière tétragonale-rhomboédrique (T-R). Le PZT et le quartz représentent plus de 90% de toutes les applications piézoélectriques [42].

Avec un coefficient de charge (d_{33}), un coefficient de tension piézoélectrique (g_{33}), une constante diélectrique, un coefficient de couplage électromécanique (k_p), une sensibilité de charge et une densité d'énergie élevés, les céramiques PZT offrent des performances piézoélectriques exceptionnelles. Une grande variété de matériaux PZT mous (PZT-5H), semi-durs (PZT-4) et durs (PZT-8) ont été créés à diverses fins en personnalisant la composition de la zirconate (Zr) et en incorporant un accepteur de dopage (Mn) et un donneur (Nb) ions. La quantité de Zr dans les PZT contrôle si la symétrie cristalline est tétragonale ou rhomboédrique, et les PZT synthétisés avec une composition autour du MPB de ces deux phases ont les meilleures propriétés piézoélectriques en raison d'une simple réorientation du dipôle [43].

Pour obtenir des coefficients piézoélectriques plus élevés, diverses compositions de matériaux piézoélectriques à base de PZT ($d_{33} = 300\text{-}1000 \text{ pC/N}$), ainsi que différents matériaux alternatifs ont été étudiés. Un générateur piézoélectrique de haute performance basé sur PZT a

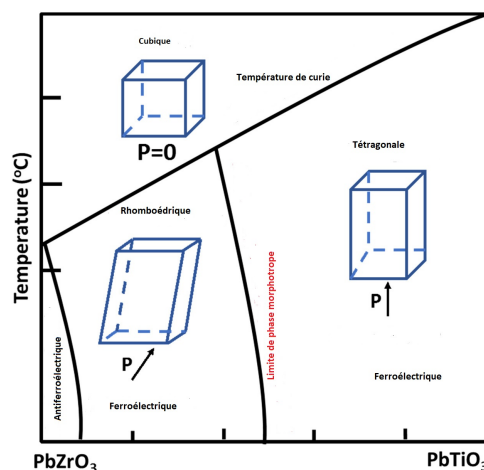


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase du composé plomb zirconate-plomb titanate (PZT) montrant des structures cristallites dans différentes régions. Les propriétés piézoélectriques de la céramique sont supérieures au voisinage de la limite de phase morphotrope (MPB), à une composition de 52% de zirconate de plomb à 48% de titanate de plomb [42].

été développé par Yi et al [44].

PZT est disponible en forme de céramique (bien que les échantillons commerciaux soient toujours dopés) et de films minces polycristallins, texturés et épitaxiaux, alors qu'il n'y a que peu de rapports sur la croissance réussie de monocristaux en vrac. La Croissance de monocristaux de haute qualité de PZT avec les compositions à ou près de la limite de phase morphotrope restent l'un des plus grands défis pour la communauté ferroélectrique.

En plus de ces performances piézoélectriques supérieures, il existe également un degré de toxicité qui menace la position du PZT en tant que principale céramique piézoélectrique et déclenche un effort mondial urgent pour trouver des alternatives respectueuses de l'environnement. La toxicité du PZT augmente à partir de 60 % en poids d'oxyde de plomb (PbO). Le plomb est un métal lourd toxique qui appelle à l'élimination de tous les appareils et équipements électroniques grand public, conformément aux initiatives mondiales de réutilisation et de recyclage des équipements électroniques, telles que la directive de l'Union européenne sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) et les restrictions sur les déchets dangereux (RoHS).

1.6.2 Matériaux piézoélectriques sans plomb

En général, nous pouvons classer les matériaux piézoélectriques sans plomb en fonction de leur structure cristalline en deux catégories : inorganiques et organiques. Les céramiques inorganiques (c'est-à-dire les systèmes céramiques à base de titanate de baryum (BT), de niobate de sodium et de potassium (KNN) et de titanate de bismuth de sodium (BNT) et les ferroélectriques à couche de bismuth (BLSF)) et les structures ZnO et AlN nano. Dans le cas des matériaux piézoélectriques organiques sans plomb, le PVDF et ses copolymères et leurs composites, et certains biopolymères sont introduits.

1.6.2.1 Céramiques piézoélectriques inorganiques sans plomb

1.6.2.1.1 Céramique à base de BT

La première céramique piézoélectrique sans plomb connue est un système céramique à base de BT avec une structure de pérovskite (ABO_3 (A est le calcium, le strontium, le baryum, etc., et B est le niobium, le tantale, le titane, etc.) [45]. Le système céramique à base de BT possède des caractéristiques électriques cohérentes, un couplage électromécanique élevé et une faible perte diélectrique à température ambiante, mais il est limité par une faible T_c et d_{33} . La céramique BT pure produite à l'aide de la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide a un d_{33} de 190 pC/N. Depuis 2009, les chercheurs se sont concentrés sur la manipulation de la limite de phase du BT via la substitution d'ions. Une large d_{33} de 620 pC/N a été réalisée dans des céramiques $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}, \text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x$ ($\text{Ba}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{O}_3$ à travers la limite de phase R–T à partir d'un point tricritique cubique (C)–T–R en 2016 [46].

De nombreuses études ultérieures se sont concentrées sur l'origine physique/structurale de la piézoélectricité élevée et de la modification de la structure de phase [47, 48]. Néanmoins, en raison des caractéristiques intrinsèques de la transition de phase polymorphe, il reste difficile pour réaliser un vrai MPB avec des limites de phase verticales le long de l'axe de composition dans les systèmes à base de plomb. La réponse piézoélectrique de la plupart des céramiques diminue rapidement lorsque la composition ou la température s'écarte de la zone de la limite de phase.

La modification du dopage est devenue une stratégie importante pour obtenir des céramiques piézoélectriques de haute performance en introduisant des donneurs appropriés aux accepteurs dans la céramique. Les propriétés piézoélectriques améliorées sont attribuées à la limite de phase morphotrope (MPB) nouvellement formée dans les céramiques dopées. Les domaines électriques du MPB ont de nombreuses directions de polarisation, ce qui facilite leur orientation sous l'action d'une force de champ électrique [49]. Zhu et al. [50] ont observés le MPB entre la phase pseudocubique (PC) et rhomboédrique (R) dans $\text{BaTiO}_3\text{--BiFeO}_3$ (BF–BT) dopé par $\text{Ba}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (BMT). La composition de phase optimale a été obtenue lorsque le rapport de BF, BT et BMT était de 1 : 1 : 0.04. De manière correspondante, d_{33} et T ont atteint 154 pC/N et 4821 °C, respectivement.

1.6.2.1.2 Céramique à base de KNN

Le niobate de potassium et le niobate de sodium ($(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ (KNN) sont des cristaux ferroélectriques qui ont été étudiés pour la première fois par Matthias en 1949, mais ce n'est qu'en 1952 que le polymorphisme étendu et la solution solide de ces deux cristaux ont été établis pour la première fois [51]. La création de limites de phases, la texturation de grains et l'ingénierie de domaine ont tous été utilisés pour améliorer la piézoélectricité de KNN [52]. En créant des limites de phase [limites rhomboédrique-orthorhombique (R-O) et orthorhombique-tétraogonale (O-T)], la modification chimique peut être utilisée pour changer les propriétés du matériau. Cependant, il nécessite une température très élevée (1000–1500 °C) ; en attendant, la pureté et les performances du produit sont insuffisantes. D'autres techniques ont été conçues pour combler ces lacunes, telles que le frittage conventionnel, [53], une approche chimique humide, et une méthode de formation de cristaux à l'état solide sans germe [54].

Une approche de post-traitement de l'ingénierie de domaine a été utilisée pour améliorer les propriétés piézoélectriques du système céramique à base de KNN, c'est-à-dire en manipulant

la structure du domaine en appliquant un champ électrique aux céramiques produites. L'augmentation de la densité de paroi de domaine a réduit la barrière potentielle à la commutation de polarisation, ce qui a amélioré les caractéristiques piézoélectriques [55]. Lin et al. [56], par exemple, ont utilisé la technique d'ingénierie du domaine de refroidissement sur le terrain pour améliorer les caractéristiques piézoélectriques de 0.5% en poids de Mn-KNN. Cette méthode consiste à appliquer un champ électrique à l'échantillon, puis à le refroidir à un rythme défini. La méthode d'ingénierie de domaine, cependant, est inefficace pour les céramiques avec de minuscules tailles de monocristal.

En conséquence, l'augmentation de la taille d'un monocristal est extrêmement importante. Le tantale est fréquemment utilisé pour aider les monocristaux à se développer dans les céramiques à base de KNN [57]. Zheng et al. [58] ont utilisé la croissance en solution par le haut pour produire un monocristal modifié au tantale de grande taille et de haute qualité (K,Na)(Nb,Ta)O₃ (KNNT) (TSSG). Les dimensions de ce monocristal KNNT étaient de 12 11 11 mm, ce qui était plus grand que le KNN (le diamètre était de 4mm) sans modification au tantale. Le monocristal de (K,Na)(Nb,Ta)O₃ (KNNT) a un k_{33} et un k_t de 0.827 et 0.646, respectivement, encore plus élevés que ceux du PZT (k_{33} = 0.68, k_t = 0.507).

Certains défis subsistent dans le développement des céramiques à base de KNN, notamment des goulots d'étranglement dans la technologie de préparation, un développement déséquilibré des propriétés électriques et des écarts entre les propriétés de la céramique et les exigences de l'appareil. En ce qui concerne le processus de préparation, les céramiques à base de KNN absorbent facilement l'humidité car le potassium est très réactif. De plus, les propriétés électriques des céramiques à base de KNN sont très sensibles à certains paramètres technologiques (par exemple, la température de calcination, la température de frittage et le processus de polarisation), et la volatilité du potassium et du sodium pendant le processus de préparation entraîne une diminution de la densification.

En ce qui concerne le développement déséquilibré des propriétés électriques, l'amélioration de la piézoélectricité est généralement associée à une mauvaise stabilité de la température, une diminution du T_C ou un faible Q_m . De plus, peu d'attention a été accordée aux autres paramètres électriques [par exemple, le coefficient de couplage électromécanique (k_{33} , k_t), d_{31} , le comportement mécanique et la conductivité]. Enfin, pour répondre aux exigences des différents appareils électroniques, les propriétés de la céramique, y compris autres propriétés que la piézoélectricité, doivent être prises en compte de manière exhaustive.

1.6.2.1.3 Céramique à base de BNT

En raison de sa polarisation résiduelle relativement élevée (38 C/cm^2), (Bi_{0.5}Na_{0.5}) TiO₃ (BNT) est considéré comme un choix prometteur pour les céramiques piézoélectriques sans plomb [59]. Cependant, du fait de leur champ coercitif très fort ($E_c=73 \text{ kV/cm}$) et de leur conductivité électrique élevée, les céramiques BNT sans ions de substitution et/ou additions sont extrêmement difficiles à pôler. Pour améliorer les propriétés piézoélectriques, des solutions solides à base de BNT avec d'autres composants de pérovskite et le dopage avec d'autres éléments ont été largement étudiés, tels que BNT-BaTiO₃, BNT-(Bi_{0.5}K_{0.5}) TiO₃-BaTiO₃, BNT-BiFeO₃, BNT-NaNbO₃, BNT-(Bi_{0.5}K_{0.5}) TiO₃- BaTiO₃, BNT-BaTiO₃ à dopage CeO₂, TiO₂ non stoechiométrique BNT-BaTiO₃ et ainsi de suite [59–61]. Cependant, les propriétés piézoélectriques de ces céramiques ne sont pas assez élevées pour la plupart des utilisations pratiques.

Le système modifié par BT $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (NBBT) a été identifié comme le plus prometteur [62]. Malheureusement, en raison de son courant de fuite énorme, de ses pertes diélectriques importantes et de sa faible T et d_{ij} , le monocristal NBBT est encore limité pour de nombreuses applications. Ces dernières années, les NBBT avec des tailles de monocristaux plus élevées ont montré des lacunes d'hélice piézoélectriques améliorées, ce qui a entraîné un courant de fuite plus faible.

En plus du NBBT, il existe une variété d'autres céramiques à base de BNT qui gagnent en popularité. Par exemple, Bai et al. [63] ont utilisé la technique de croissance de grains de modèle (TGG) pour créer une céramique à texture [001] (BNT-BKT) en utilisant BaTiO_3 , SrTiO_3 et NaNbO_3 anisotrope particules en tant que particules matrices pour synthétiser une texture [001]- $0.83\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. À température ambiante et un champ de conduite modeste de 45 kV/cm, la céramique BNT-BKT à texture [001] présentait un coefficient piézoélectrique équivalent significatif ($S_{max}S/E_{max} = 710 \text{ pm/V}$), et la stabilité thermique de la céramique a également été améliorée.

1.6.2.1.4 Céramique à base de ferrite de bismuth

En raison de sa polarisation spontanée significative (100 C/cm^2) et de sa configuration électronique comparable (électron $6s^2$ isolé de Bi^{+3}) aux ions Pb^{+2} , des solutions à base de ferrite de bismuth (BiFeO_3 , BFO) ont récemment été suggérées comme des remplacements possibles extrêmement prometteurs pour les matériaux à base de plomb [64].

La solution à base de BiFeO_3 modifié par BaTiO_3 sans plomb (BFO-BT) a été intensivement explorée en tant que matériau piézoélectrique et multiferroïque sans plomb très prometteur parmi divers systèmes à base de BFO [65]. Plus intrigant, cette solution a beaucoup de polarisation induite par le champ ($> 42 \text{ C/cm}^2$), ce qui signifie qu'elle est très prometteuse pour l'exploitation de diélectriques de stockage d'énergie sans plomb haute performance. Malheureusement, la polarisation rémanente (P_r) importante de cette solution rend difficile l'obtention d'excellentes performances de stockage d'énergie.

En général, on considère que la phase antiferroélectrique de construction est un moyen efficace de réduire la polarisation rémanente dans les systèmes à base de BFO. De plus, bien que cette théorie ait été partiellement validée dans divers films minces à base de BFO dopés aux terres rares, elle entraîne généralement une dissipation d'énergie substantielle (faible densité d'énergie et efficacité). L'induction artificielle d'une activité quasi-relaxante en diminuant la taille des grains a considérablement amélioré les caractéristiques de stockage d'énergie des films épais en céramique recuits. Cependant, l'approche consistant à réduire la polarisation rémanente pour améliorer les caractéristiques de stockage d'énergie dans les céramiques massives est toujours en cours.

1.6.2.1.5 Oxyde de zinc (ZnO)

L'effet piézoélectrique dans les matériaux wurtzites fait appel à la structure non centrosymétrique. Les propriétés semi-conductrices et piézoélectriques du ZnO sont essentielles dans la récupération d'énergie, notamment dans le photovoltaïque [66], les nanogénérateurs piézoélectriques [67] et les dispositifs hybrides de récupération d'énergie, ainsi que la production d'hydrogène : une source d'énergie via la séparation de l'eau [68].

Le ZnO présente plusieurs avantages clés dans ces domaines, notamment le fait qu'il s'agit d'un semi-conducteur piézoélectrique biologiquement sûr que l'on peut trouver dans une large

gamme de nanostructures 1D et 2D pouvant être intégrées à des substrats organiques flexibles pour une future électronique flexible, extensible et portable.

Les nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés remarquables en piézoélectrique, en électronique et en photonique [69, 70]. Ces propriétés sont attribuées aux effets de confinement de surface et quantique. Hsu et al. [71] ont signalé une méthode facile pour préparer des nanostructures de ZnO. Ils ont réussi à synthétiser des nanostructures de ZnO sur des plaquettes de silicium par un dépôt en solution chimique (CSD) avec une approche d'oxydation thermique en deux étapes, qui pourrait être terminée en une heure.

Dans le processus CSD, des nanostructures de ZnO triformes (nanostructures de type pissenlit, nanostructures colonnaires et nanofils) ont pu être obtenues en ajustant le rapport de mélange des particules de Zn au volume de solution d'acide oxalique.

1.6.2.1.6 Nitrure d'aluminium (AlN)

Le nitrure d'aluminium (AlN) est une céramique semi-conductrice à haute température. Sous sa forme monocristalline, il possède des propriétés uniques telles qu'une conductivité thermique élevée [72], une large bande interdite et une faible dérive thermique [73]. Malgré ses faibles constantes piézoélectriques, le nitrure d'aluminium AlN est préféré à l'oxyde de zinc ZnO pour une utilisation dans les dispositifs à ondes acoustiques en raison de sa compatibilité améliorée avec le silicium, de sa densité de masse plus faible, de sa résistivité électrique plus élevée et de sa vitesse d'onde acoustique plus élevée. L'AlN a été largement étudié sous forme de films minces à cet égard depuis environ 20 ans.

Les propriétés piézoélectriques des solutions solides de wurtzite à base de nitrure d'aluminium (AlN) ont été étudiées expérimentalement et théoriquement [74–76]. ScAlN, par exemple, montre une forte piézoélectricité et a été largement étudié pour une application dans les filtres haute fréquence, les capteurs et les dispositifs microélectromécaniques [77]. Étant donné que la ferroélectricité a été observée avec ScAlN, ses utilisations potentielles devraient augmenter. Récemment, une amélioration de la réponse piézoélectrique dans l'ytterbium (Yb)-AlN dopé (YbAlN) a été observée [78]. Il n'y a, cependant, que quelques découvertes expérimentales systématiques sur la stabilité de phase et les propriétés piézoélectriques de la phase wurtzite YbAlN.

Le nitrure d'aluminium (AlN) est l'un des semi-conducteurs les plus importants utilisés dans divers domaines d'applications tels que les dispositifs optiques-électroniques, les téléphones portables et les détecteurs optiques. Compte tenu de certaines propriétés importantes que possède ce composé, telles que la conductivité diélectrique, mécanique, thermique et la résistance à la corrosion. En raison de sa large bande interdite de 6.0 eV (longueur d'onde de 207 nm) à température ambiante, l'AlN peut être utilisé en piézoélectrique et en céramique avec une grande variété d'applications techniques, telles que le transducteur à ultrasons.

1.6.2.2 Matériaux piézoélectriques organiques sans plomb

Le PVDF et d'autres matériaux piézoélectriques organiques tels que l'époxyde, le nylon et le silicone font partie des matériaux piézoélectriques organiques sans plomb, également connus sous le nom de polymères piézoélectriques [79]. Le PVDF et les copolymères apparentés, ainsi que leurs composites, ont attiré l'attention des chercheurs ces dernières années en raison de leur faible densité, leur excellente flexibilité, leur faible impédance et leur constante piézoélectrique élevée.

Les polymères piézoélectriques, par rapport aux matériaux piézoélectriques inorganiques, sont intrinsèquement flexibles, résilients et faciles à fabriquer, ce qui les rend adaptés à une large gamme d'applications. Kawai [80] a découvert l'action piézoélectrique dans le polymère de fluorure de polyvinylidène (PVDF) en 1969. Plus tard, un copolymère PVDF-trifluoroéthylène, abrégé en P(VDF-TrFE), a été trouvé. Les polymères présentent une permittivité et une impédance acoustique médiocres, malgré les amplitudes des effets nettement inférieures à celles des céramiques ferroélectriques. Ils sont présentés sous forme de feuilles de grande surface (films minces), sont flexibles, légers et généralement peu coûteux. Ils ont un niveau d'élasticité important et peuvent ainsi être formés sur les surfaces de structures courbes.

Le PVDF a été trouvé dans quatre phases différentes : β -phase, α -phase, γ -phase et δ -phase, mais seule la β -phase présente une électroactivité favorable (piézoélectricité, ferroélectricité et pyroélectricité), entraînant une polarisation et une piézoélectricité spontanées.

1.7 Conclusion

A travers les études bibliographiques des matériaux piézoélectriques, il est évident que les oxydes cristallisés dans les structures pérovskites et les structures wurtzite présentent de très bonnes propriétés piézoélectriques, notamment pour des applications dans le domaine de l'acoustique ultrasonore.

En outre, en raison de sa structure asymétrique, sa stabilité mécanique et thermique élevée et l'absence de plomb et d'autres substances toxiques, le wurtzite est considéré comme l'un des matériaux importants dans les domaines industriels, en particulier la composition des dispositifs médicaux.

On trouve également des structures demi-heusler qui ont des propriétés piézoélectriques de certaines matériaux très élevés. Néanmoins, l'aspect expérimental est très rare.

La symétrie de la maille dépend de la pression du matériau. C'est pourquoi des différentes de pressions, appelées transition de phase, ont été mises au point pour se placer aux transitions de phase dans les conditions d'utilisation. Le PZT, dans des proportions particulières, présente une transition aux propriétés remarquables, qui a de plus l'avantage d'être quasi indépendante de la température. C'est la raison pour laquelle il est aujourd'hui le matériau le plus utilisé dans l'industrie. Mais les problèmes d'ordre sanitaires et environnementaux posés par ce matériau, notamment lors de sa mise en forme puis de son recyclage, ont porté l'attention sur la mise en œuvre de céramiques sans plomb.

C'est dans ce contexte que se concentre cette thèse ; l'objectif c'est d'étudier un matériau sans plomb susceptible de remplacer le PZT dans la réalisation des sondes ultrasonores, par des calculs de première principe (*ab initio*). Après une étude approfondie des matériaux piézoélectriques, un recensement des compositions sans plomb étudiable proposé. À partir de celui-ci, nous avons décidé d'étudier trois types de structures (La pérovskite : BiAlO_3 , wurtzite : AlN et demi heusler : ABC), expliquer et améliorer leurs propriétés piézoélectriques en appliquant une haute pression dans le domaine des limites de stabilité des matériaux.

Transducteur ultrasonore, principe et application en instrumentation biomédicale

2.1 Introduction

Le mot « ultrasons » en physique désigne toute énergie acoustique ayant une fréquence supérieure à l'audition humaine (20000 hertz). Les scanners échographiques diagnostiques fonctionnent généralement à une fréquence de 1 à 18 mégahertz, ce qui est des centaines de fois supérieur à la limite auditive humaine. Les fréquences plus élevées ont une longueur d'onde plus courte et peuvent être utilisées pour produire des sonogrammes avec des caractéristiques plus fines. L'échographie est une technique d'imagerie diagnostique basée sur les ultrasons pour détecter une pathologie ou des lésions dans les structures corporelles sous-cutanées telles que les tendons, les muscles, les articulations, les vaisseaux et les organes internes. En plus, elle est un bon moyen de voir ce qui se passe avec les tissus mous du corps humain.

La piézoélectricité est utilisée dans la plupart des transducteurs à ultrasons. Ils incorporent des matériaux piézoélectriques (par exemple, des céramiques piézoélectriques), qui permettent des conversions efficaces de valeurs électriques en ondes sonores et vice versa. Les dispositifs qui apparaissent sont connus sous le nom de transducteurs à ultrasons piézoélectriques.

Dans le diagnostic échographique (Figure 2.1), on peut différencier deux techniques (2) : la transmission et la réflexion.

La technologie de transmission est basée sur la distinction des tissus avec une absorbance différente des ultrasons. En raison de l'absorption inégale des images ultrasonores, la structure interne est constituée d'une mosaïque d'endroits plus clairs et plus sombres. Cette technologie est maintenant abandonnée.

L'impulsion est réfléchiée par la frontière de deux tissus avec une résistance acoustique différente, telle que mesurée par la technologie d'écho. La méthode est basée sur le concept de travail du sonar (« Sonar Navigation and Ranging »). Des transducteurs piézoélectriques logés dans la sonde sont utilisés pour générer du son. Les machines à ultrasons génèrent des impulsions électriques courtes et puissantes qui font sonner le transducteur à une fréquence spécifiée. La gamme de fréquence utilisée peut aller de 2 à 18 MHz. Par ailleurs, La conception du transducteur est une lentille devant le transducteur ou une séquence sophistiquée d'impulsions de commande de la machine de balayage à ultrasons concentrent le son.

L'imagerie par ultrasons (US) est largement utilisée pour obtenir des informations struc-

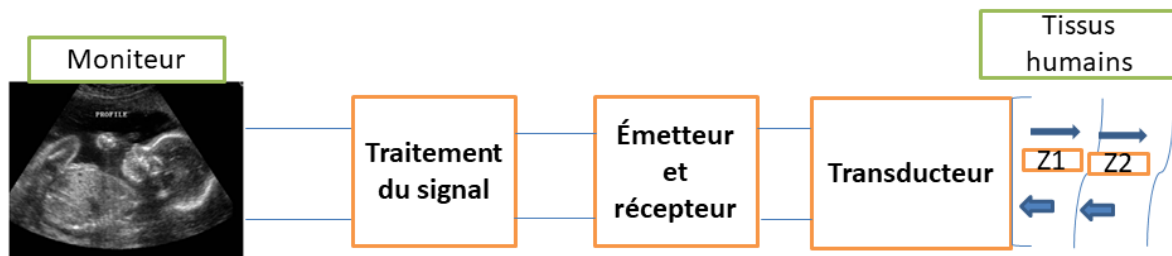


FIGURE 2.1 – Schéma de fonctionnement de l'échographie

turelles, fonctionnelles et moléculaires in vivo basées sur les propriétés acoustiques des tissus animaux, humains et d'autres composants anatomiques. En plus, un système d'imagerie typique utilise un capteur à réseau multi-éléments et une électronique d'émission et de réception américaine multicanal. Cependant, cette approche rend le système relativement complexe, encombrant et coûteux. En particulier, le processus de fabrication des transducteurs à ultrasons à haute fréquence est plus complexe et coûteux, ce qui entrave l'utilisation généralisée de l'imagerie ultrasonore à haute résolution. Néanmoins, l'utilisation de l'imagerie échographique à haute fréquence est devenue de plus en plus souhaitable dans diverses applications précliniques (échocardiographie, oncologie, ophtalmologie) et cliniques (cathétérisme guidé par ultrasons, imagerie musculo-squelettique, ophtalmologie).

Il existe une variété de transducteurs ultrasonores piézoélectriques, dont chacun a une structure interne fortement influencée par le milieu de propagation des ondes ultrasonores. Par exemple, des transducteurs interdigités peuvent être utilisés pour générer des ondes qui se déplacent sur la surface d'un solide, ou des ondes acoustiques de surface, également appelées ondes de Rayleigh. À la surface d'un substrat piézoélectrique, les transducteurs interdigités sont constitués de réseaux d'électrodes métalliques interconnectés en forme de peigne. En effet, les capteurs d'ondes acoustiques de surface sont un type d'appareil qui peut être utilisé pour évaluer les conditions chimiques, la température et les quantités mécaniques.

2.2 Bref historique des ultrasons

L'histoire de la recherche sur les ultrasons pour le diagnostic médical n'est pas aussi ancienne que l'histoire de l'énergie ultrasonore pour les applications médicales. L'échographie a pris de l'importance en tant qu'outil de diagnostic au cours des 40 dernières années. Lorsque Theodore Dussik et son frère Friederich ont cherché à utiliser les ultrasons pour identifier les tumeurs cérébrales dans les années 1930 et 1940, leur potentiel en tant que pionnier de l'imagerie diagnostique médicale a été reconnu.

La première utilisation des ondes a eu lieu en 1880 lorsque Galton a créé et produit l'appareil capable de produire des ondes sonores d'une fréquence de 40 hertz. Après le naufrage

tragique du Titanic en 1912, des efforts scientifiques ont été lancés pour développer un système permettant de visualiser les structures sous-marines [81].

Dussik [82] d'Autriche a examiné le potentiel d'utilisation des ultrasons pour le diagnostic en 1942, et en 1947, il a publié un type d'image ultrasonore (hyperphonogramme) de certaines tumeurs cérébrales. Bien que ces photos soient « médiocres » par rapport aux échographies modernes, leur valeur historique ne peut être surestimée. Ces images ont été créées par Dussik à l'aide de faisceaux ultrasonores d'une fréquence de 1.2 à 1.5 MHz dirigés vers un capteur récepteur situé en face de la tête de l'émetteur.

Ballantine et Bolt [82] ont publié des recherches sur l'atténuation des ultrasons dans les tissus vivants en 1950 et ont réalisé une ventriculographie par ultrasons sur le cerveau en 1951. En 1956, Ian Donald a utilisé le mode A unidimensionnel (mode d'amplitude) pour mesurer le diamètre pariétal de la tête fœtale, introduisant les ultrasons dans la pratique diagnostique et médicale. Donald et Brown ont présenté une image échographique d'une tumeur génitale féminine deux ans plus tard. Brown a développé le « scanner composé bidimensionnel », qui a permis à l'examineur de voir la densité du tissu et est largement considéré comme un tournant dans l'utilisation des ultrasons en médecine [83].

Les tissus dentaires durs et les tissus mous ont fait l'objet d'une recherche accrue de la fin des années 1990 au début des années 2000. Au NASA Langley Research Center, Hinders et ses collègues (1998) ont développé la sonde parodontale américaine [84]. L'imagerie par ultrasons pulsés a été utilisée par Culjat et al. (2003) pour mesurer l'épaisseur de l'émail [85]. Les recherches actuelles visent à accroître l'utilisation des ultrasons dans la zone maxillo-faciale, avec des applications telles que la détection des caries, les fissures et les fractures dentaires, les lésions des tissus mous, les lésions périapicales, les fractures maxillo-faciales, l'épaisseur musculaire et la dentisterie implantaire.

2.3 Structure du transducteur

Un transducteur à matrice 1D typique est composé d'une couche active, de couches d'adaptation acoustique, d'un bloc de support, d'une lentille acoustique, de saignées, d'une feuille de sol (GRS) et d'une carte de circuit imprimé flexible de signal (FPCB), comme illustré à la Figure 2.2. La couche active est généralement constituée d'un matériau piézoélectrique, majoritairement piézocéramique. La couche active génère une onde ultrasonore en réponse à un signal de commande électrique, reçoit l'onde réfléchie à la limite d'un organe et convertit l'onde ultrasonore reçue en un signal électrique au moyen de l'effet piézoélectrique. Cependant, la grande différence d'impédance acoustique entre les éléments piézocéramiques et un corps humain empêche le transfert efficace de l'énergie ultrasonore entre les deux milieux. Les couches d'adaptation acoustique sont utilisées pour faciliter le transfert de l'énergie ultrasonore [86]. Chaque couche correspondante a une épaisseur d'un quart de longueur d'onde à la fréquence centrale du transducteur. Le bloc de support absorbe l'impulsion ultrasonore qui se déplace vers l'arrière depuis l'élément piézoélectrique. L'onde inverse peut générer du bruit dans l'image ultrasonore si elle est réfléchie au bas du bloc support et retourne à l'élément piézoélectrique. En conséquence, l'atténuation du bloc d'appui doit être élevée. En plus de l'amortissement du matériau, de nombreux changements structurels ont été tentés pour augmenter les effets de diffusion à l'intérieur du bloc de support, tels que l'insertion de rainures ou de tiges [87].

Basée sur la loi de Snell [88], la lentille acoustique protège le transducteur ultrasonore des dommages externes et concentre le faisceau ultrasonore sur un point spécifique. Pour limiter

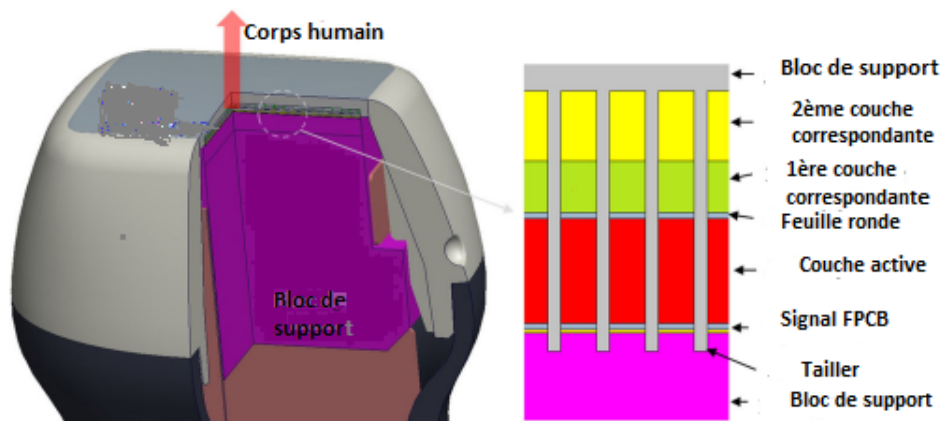


FIGURE 2.2 – Structure du transducteur ultrasonore [87].

la perte d'énergie ultrasonore à l'intérieur du cristallin, les matériaux à faible constante d'atténuation sont préférables. Les lentilles acoustiques sont généralement constituées de matériaux en caoutchouc pour permettre un contact confortable entre le transducteur et les patients. La saignée est un espace entre les dispositifs piézoélectriques en réseau qui isole chaque élément de ses éléments voisins afin de réduire la diaphonie. La diaphonie réduit considérablement les performances du transducteur.

2.4 Les différents types de transducteurs ultrasonores

Sur la base de facteurs tels que la disposition des cristaux piézoélectriques et la fréquence, il existe trois types principaux de transducteurs ultrasonores pour l'imagerie médicale : les mono-éléments, les réseaux annulaires et les barrettes (qui pour ces deux derniers sont composés de plusieurs éléments). Voici dans le paragraphe suivant une brève description de ces transducteurs.

2.4.1 Le mono-élément

Un transducteur à élément unique contient un seul élément piézoélectrique, qui est utilisé pour générer et recevoir des ondes de pression acoustique. Cela se traduit souvent par un coût réduit et une simplicité de conception. Ils peuvent être facilement conçus comme émetteurs, récepteurs, émetteurs-récepteurs, etc. Les applications des transducteurs à élément unique incluent les applications médicales, thérapeutiques, CND (essais non destructifs), la détection de débit/niveau, la transduction aérienne, la mesure de distance, la recherche de poissons, etc. Expliquons la configuration des transducteurs à ultrasons à élément unique qui exploitent soit le mode d'extension en épaisseur, soit le mode de longueur transversale des matériaux piézoélectriques.

Ce schéma de transducteur (Figure 2.3) est fait pour fonctionner avec le mode épaisseur du matériau piézoélectrique. Dans un premier temps, les grandeurs physiques d'intérêt pour l'évaluation des performances d'un transducteur sont décrites. Puis, le rôle des éléments ajoutés autour du matériau piézoélectrique dans l'amélioration des paramètres d'évaluation est donné.

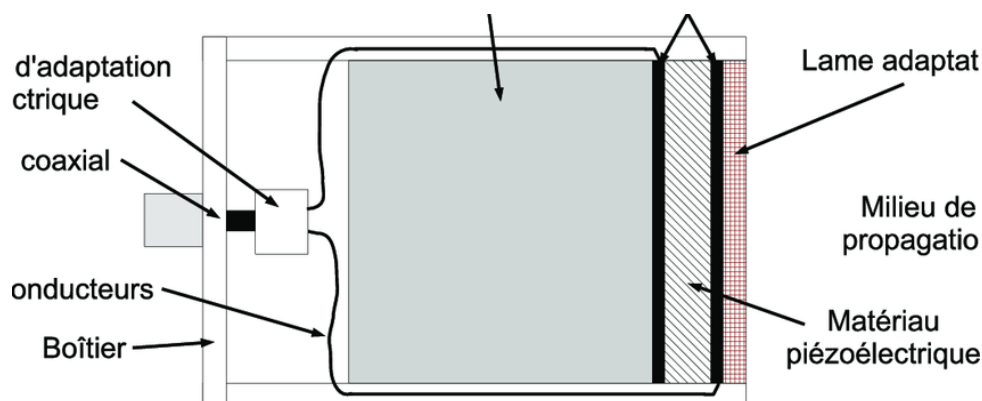


FIGURE 2.3 – Représentation d'un transducteur ultrasonore mono-élément plan [12]

2.4.2 Réseaux de transducteur

La technologie de réseau à ultrasons est une sorte de technologie de test par ultrasons multicanaux qui organise plusieurs plaquettes piézoélectriques dans un réseau selon un certain mode de combinaison. En contrôlant la séquence d'excitation et le temps de retard des plaquettes piézoélectriques, la déviation et la focalisation du faisceau acoustique synthétique peuvent être réalisées. À l'heure actuelle, les transducteurs à réseau ultrasonore couramment utilisés dans l'industrie peuvent être divisés en réseau linéaire 1D, réseau annulaire 1.5D, réseau matriciel 2D, selon le mode d'arrangement des éléments [89].

À l'heure actuelle, les transducteurs à ultrasons à matrice linéaire et à matrice à ultrasons sont les plus largement utilisés dans la recherche théorique et les applications industrielles. Le transducteur matriciel à ultrasons peut réaliser une imagerie 3D, mais l'algorithme de contrôle du faisceau acoustique est complexe et le processus de fabrication et les coûts matériels de l'équipement sont élevés. Le transducteur à réseau linéaire à ultrasons est plus facile à fabriquer et sa méthode de contrôle du retard de transmission et de réception est relativement simple, qui est principalement utilisée dans des applications pratiques. Cependant, les résultats de détection du C-scan du transducteur à réseau linéaire à ultrasons sont affectés par l'asymétrie de sa tache focale, et l'erreur quantitative de forme des défauts dans les résultats du C-scan à réseau linéaire à ultrasons est importante [90].

La taille de l'élément unique du transducteur à réseau annulaire à ultrasons est plus grande et il peut atteindre une énergie de focalisation plus forte que le transducteur à réseau linéaire à ultrasons avec moins d'éléments de réseau. Pendant ce temps, sa tache focale est complètement symétrique le long de la direction radiale. C'est une méthode efficace pour résoudre le problème du faible rapport signal sur bruit (SNR) et de la distorsion importante des défauts dans les résultats des tests C-scan de matériaux de grande épaisseur et à forte atténuation. Cependant, en raison du fait que le faisceau acoustique du réseau annulaire à ultrasons ne peut se concentrer que le long de l'axe central, le faisceau ne peut pas être dévié et le champ proche est grand, il y a donc peu de recherche et d'application dans le domaine industriel, et la conception et la méthode de vérification des paramètres et l'algorithme de focalisation du transducteur ultrasonore à réseau annulaire sont insuffisants.

En combinant plusieurs transducteurs mono-élément, on obtient un réseau de transducteurs. Lorsqu'il est possible d'exciter et de lire électriquement ces transducteurs à élément unique séparément, le réseau résultant sera communément appelé réseau phasé [91]. La figure 2.4 illustre

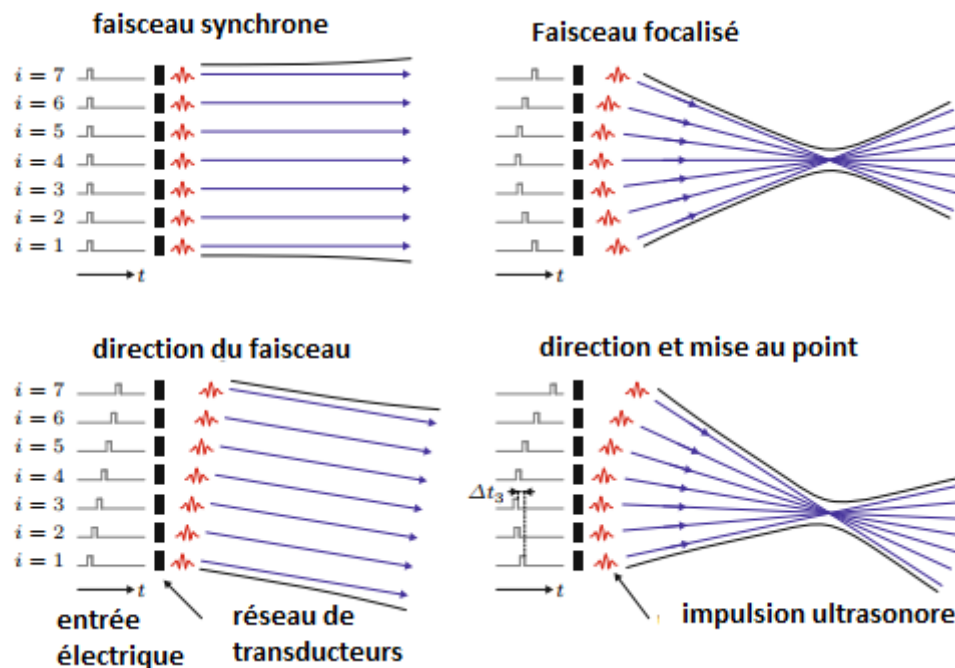


FIGURE 2.4 – Modes de fonctionnement fondamentaux des réseaux phasés (réseaux de transducteurs) pour générer des impulsions ultrasonores ; réseau linéaire composé de sept éléments simples, c'est-à-dire $i = 1, \dots, \text{sept}$; temporisation Δt_i pour l'élément i [92].

les modes de fonctionnement fondamentaux d'un réseau à commande de phase composé de sept éléments, qui sont disposés en ligne droite. On peut essentiellement distinguer quatre modes de fonctionnement de base, à savoir (i) le faisceau de synchronisation, (ii) l'orientation du faisceau, (iii) le faisceau de focalisation et (iv) l'orientation et la focalisation. Préoccupations concernant le faisceau synchronisé pour déclencher et lire simultanément tous les éléments d'un réseau ou d'un sous-groupe, tandis que d'autres modes de fonctionnement nécessitent des temporisations appropriées. Ces retards proviennent directement de la vitesse du son c_0 dans le milieu de propagation. La direction du faisceau est constante pour les modes afin de produire un front d'onde incliné. En revanche, la focalisation du faisceau et les modes de fonctionnement pilotage et focalisation nécessitent des décalages temporels différents entre deux éléments adjacents. Nous devons considérer les retards individuels pendant l'excitation et la lecture du réseau si les modes de fonctionnement (ii) à (iv) doivent être appliqués pour la génération et l'évaluation du champ sonore, respectivement.

Les réseaux à commande de phase sont particulièrement utiles pour les systèmes d'imagerie à ultrasons, qui fonctionnent en mode impulsion-écho, par exemple, comme dans le cas d'un diagnostic médical. Contrairement aux transducteurs focalisés à élément unique, il n'est pas nécessaire de déplacer mécaniquement de tels réseaux sur toute la zone de l'objet qui doit être imagée, mais on peut appliquer à la place les modes de fonctionnement fondamentaux (par exemple, la direction et la mise au point). Ainsi, le temps d'examen est considérablement réduit.

Il existe de nombreuses possibilités pour l'agencement et la géométrie des transducteurs monocristallins dans un réseau d'ultrasons multiéléments. Ci-dessous, nous discutons des trois types de réseaux les plus connus, qui sont basés sur le mode d'expansion en épaisseur des transducteurs monocristallins : (i) les réseaux annulaires, (ii) les réseaux linéaires et (iii) les

réseaux phasés.

2.4.2.1 Réseaux annulaires

Le transducteur à réseau annulaire ultrasonore a un champ acoustique de concentration relativement forte que le réseau linéaire et les transducteurs matriciels avec le même nombre d'éléments de réseau, ce qui le rend mieux adapté à la détection de composants de grande épaisseur et d'atténuation élevée. Cependant, en raison de la configuration unique des éléments du réseau, le faisceau de focalisation ne peut pas être dévié et a un grand champ proche, ce qui limite son application de détection pratique. Les caractéristiques des éléments d'un transducteur à réseau annulaire sont fréquemment développées et évaluées à l'aide du modèle de champ acoustique 2-D d'un transducteur à réseau linéaire.

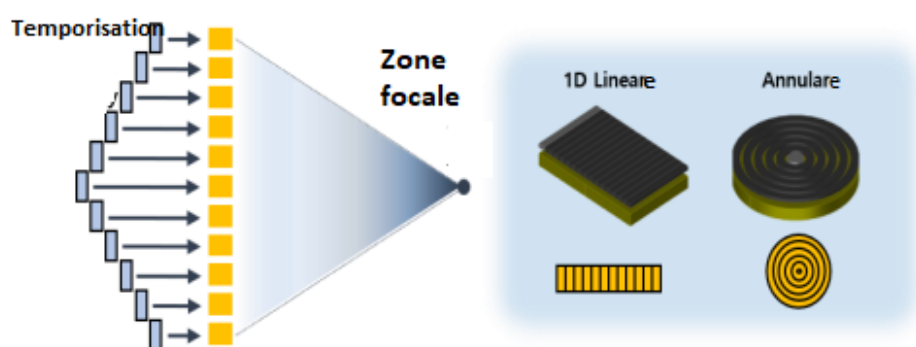


FIGURE 2.5 – Transducteur à réseau annulaire ultrasonore [93]

Un réseau annulaire à ultrasons se compose de plusieurs anneaux disposés de manière concentrique et principalement constitués de matériaux piézoélectriques (voir Figure 2.5). À l'aide de réseaux annulaires, on peut imiter des transducteurs à piston et à focalisation sphérique fonctionnant en mode impulsion-écho. Si un transducteur à piston doit être imité, les anneaux individuels doivent être excités et lus simultanément. Cependant, un réseau annulaire à focalisation sphérique exige des délais variables t_i pour les anneaux individuels, qui doivent être appliqués à la fois pour la génération et la réception d'impulsions. Les bagues intérieures du réseau annulaire sont excitées électriquement et lues plus tard que les bagues extérieures. Ce faisant, les différents temps de vol à travers la lentille acoustique d'un transducteur à élément unique à focalisation sphérique sont nuls.

Les mesures par ultrasons et les contrôles non destructifs (CND) sont déjà utilisés dans des conditions extrêmes telles que la température élevée, la pression, les environnements corrosifs, le rayonnement radioactif, etc. Ces conditions sont réunies lors de la surveillance en ligne des processus de fabrication à des températures élevées, des contrôles non centrales nucléaires, mesures et inspections dans le domaine aérospatial, etc.

2.4.2.2 Réseaux linéaires

Les réseaux linéaires sont constitués de nombreux éléments transducteurs individuels séparés par une longueur d'onde ou moins. En insérant des retards précis dans l'excitation des composants piézoélectriques individuels (beamforming), un front d'onde convergent peut être généré à partir d'un seul tir, créant un faisceau ultrasonore focalisé dans un plan azimutal aligné

sur les éléments [92]. Pour générer un foyer fixe dans l'axe d'élévation normal au plan azimutal, une lentille acoustique cylindrique est utilisée. La focalisation synthétique permet de régler à volonté la focale de la matrice dans le plan azimutal, voire de construire de nombreuses zones focalisées sur une même image pour offrir une plus grande profondeur de champ. Le faisceau d'ultrasons produit se déplace séquentiellement le long du transducteur un élément à la fois pour obtenir l'image. Les échos ultrasonores reçus sont interprétés comme correspondant à l'élément central du faisceau.

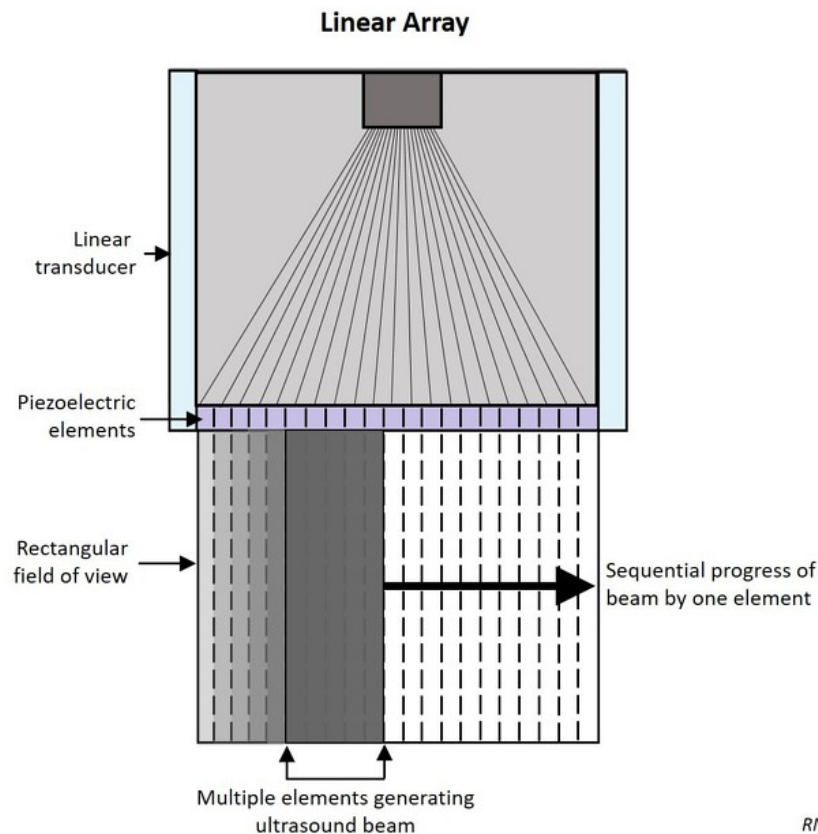


FIGURE 2.6 – Représentation d'un transducteur ultrasonore mono-élément plan [93]

Les transducteurs linéaires produisent un champ de vision rectangulaire avec une densité de faisceau uniforme partout. Ils sont utiles pour l'imagerie de structures peu profondes et de petites pièces. Les réseaux linéaires offrent également une vitesse de balayage plus rapide que les sondes sectorielles à élément unique, car le balayage est effectué électroniquement plutôt que mécaniquement.

2.4.2.3 Réseaux phasés

Les réseaux phasés peuvent être unidimensionnels (1D) ou bidimensionnels (2D). Un réseau phasé ou un réseau linéaire 1D est composé d'un certain nombre d'éléments individuels disposés en ligne droite. Dans le passé, de nombreux domaines de l'imagerie médicale par ultrasons étaient dominés par des transducteurs à réseau de phases linéaires capables de focaliser et de diriger électroniquement le faisceau d'ultrasons [93]. Étant donné que les réseaux linéaires 1D

ont une géométrie simple, ils sont limités à un seul plan de pilotage et à l'inspection de tranches 2D.

Récemment, de nombreux groupes se sont penchés sur le problème du développement de transducteurs multiéléments 2D, capables de focaliser le faisceau ultrasonore ainsi que de diriger le faisceau focalisé dans un volume 3D [94]. Le principal problème auquel est confronté un tel développement est la complexité due à l'exigence d'un espacement d'une demi-longueur d'onde entre les éléments afin d'éviter l'apparition de lobes de réseau indésirables dans la réponse du réseau.

Les réseaux 2D peuvent être des réseaux 2D annulaires ou des réseaux 2D planaires. Un réseau 2D annulaire est constitué d'anneaux concentriques qui peuvent fournir des faisceaux focalisés sphériquement mais ne permettent pas l'orientation du faisceau [95]. Un réseau planaire 2D est essentiellement une extension d'un réseau linéaire 1D. Les avantages d'un réseau 2D planaire sont les suivants : un balayage volumétrique à grande vitesse peut être obtenu à partir d'un seul emplacement, une image 3D d'un réflecteur peut être affichée et la possibilité de détecter des défauts dans n'importe quelle orientation.

2.5 Transducteur à ultrasons dans l'application médicale

2.5.1 Transducteur à ultrasons micro-usiné (MUT)

Les ultrasons peuvent être excités par de nombreuses méthodes différentes, notamment l'effet piézoélectrique, la magnétostriction et l'effet photoacoustique [96]. Parmi ceux-ci, l'effet piézoélectrique est le plus courant. MUT a généralement une couche de matériau piézoélectrique prise en sandwich par de fines couches d'électrodes à haute conductivité, par exemple, Au ou Pt, souvent avec une couche d'adhérence sous-jacente, par exemple, de Cr ou Ti, et connectée avec des fils électriques.

Pour ce type de transducteur, le mode de vibration longitudinale (mode- d_{33}) du matériau piézoélectrique est utilisé. Ainsi, la fréquence anti-résonante du transducteur est liée à l'épaisseur de la couche piézoélectrique et à la vitesse longitudinale du son dans la direction de polarisation du matériau piézoélectrique [97]. Cette dépendance directe de la fréquence de résonance sur l'épaisseur de la couche limite donc la géométrie et la structure du transducteur pour des applications spécifiques. Par exemple, la fréquence de résonance d'un film mince de titanate de zirconate de plomb (PZT) dans le mode d_{33} est d'au moins plusieurs centaines de mégahertz.

Cette fréquence ultra-élevée peut bénéficier à la manipulation des cellules à microfaisceaux ultrasonores. Cependant, la forte atténuation associée à cette gamme de fréquences limite la profondeur de pénétration des ultrasons dans les tissus et est donc très rarement utilisée dans les applications d'imagerie ultrasonore. De plus, l'impédance acoustique (Z_{ac}) inadéquation entre la couche piézoélectrique ($Z_{ac} > 30 \text{ MRayl}$ pour le PZT conventionnel) et le milieu de charge, par exemple, l'air ($\sim 400 \text{ Rayl}$), l'eau ($\sim 1.5 \text{ MRayl}$) ou les tissus mous ($\sim 1.6 \text{ MRayl}$) [98], permet de limiter la transmission d'énergie et de réduire la bande passante, même avec des couches d'adaptation placées sur la face avant du matériau piézoélectrique. Cela ignore également la difficulté de fabrication et la complexité des couches assorties avec une épaisseur précise pour les transducteurs à ultrasons à haute fréquence. De plus, la difficulté de fabrication des structures de transducteurs piézoélectriques conventionnelles augmente considérablement pour les réseaux d'ultrasons matriciels linéaires 1D et 2D pour l'orientation du faisceau et l'imagerie volumétrique 3D, et dans les dispositifs miniaturisés à haute densité d'éléments à installer.

dans de petits espaces restreints, par exemple dans les cathéters d'échographie intravasculaire (IVUS) et d'échocardiographie intracardiaque (ICE) [99].

La famille MUT comprend des transducteurs ultrasonores micro-usinés capacitifs basés sur les vibrations de flexion causées par une attraction électrostatique induite par le champ entre la membrane suspendue et le substrat (CMUT), et des transducteurs ultrasonores micro-usinés piézoélectriques (PMUT) basés sur les vibrations de flexion provoquées par l'excitation en mode d_{31} ou d_{33} d'une membrane piézoélectrique.

2.5.2 Transducteur à ultrasons capacitif micro-usiné (CMUT)

Le transducteur ultrasonique capacitif micro-usiné (CMUT) est une alternative faisable aux transducteurs piézoélectriques traditionnels car il a une bande passante plus large, des tailles de lots plus importantes et une fréquence plus élevée [100, 101].



FIGURE 2.7 – Transducteur à ultrasons capacitif micro-usiné [102]

Le concept de fonctionnement est le procédé de transduction électrostatique bien connu (Figure 2.7). Une cellule de condensateur avec une électrode fixe (plaque arrière) et une seconde supportée par une membrane flexible qui peut vibrer est le composant de base d'un CMUT. Lorsqu'une tension alternative est placée sur la tension de polarisation appliquée entre la membrane et la plaque arrière, la force électrostatique est modulée, ce qui entraîne une vibration de la membrane et la création d'une échographie à la même fréquence que la modulation. Lorsque la membrane polarisée est exposée à une onde ultrasonore incidente, un changement de capacité dû à la vibration de la membrane peut être observé.

Le concept de production d'ondes acoustiques en exploitant la force d'attraction électrostatique entre les plaques d'un condensateur remonte aux premiers jours des transducteurs piézoélectriques. Cependant, ce n'est qu'au début des années 1990 que la technologie du micro-usinage a permis la fabrication de transducteurs électrostatiques composés d'un grand nombre de membranes aux dimensions précisément régulées de la dizaine de microns pour fonctionner à des fréquences mégahertz (mHz). Avec cette technique, la séparation des électrodes peut être rendue très fine, dans la plage submicronique, permettant de grands champs électriques à l'intérieur de l'espace, résultant en une grande efficacité de transduction et sensibilité.

2.5.3 Transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)

La structure du PMUT se compose d'un film piézoélectrique mince allant de 500 nm à 1 μm selon les exigences de l'application, pris en sandwich entre les électrodes supérieure et inférieure. Le film piézoélectrique et les électrodes sont tous deux montés sur un substrat de silicium (Figure 2.8). Lorsqu'un signal alternatif est appliqué aux électrodes, le matériau piézo vibre, c'est-à-dire qu'il se comprime et se dilate. Ce phénomène se traduit par la génération d'ultrasons [102]. De plus, le PMUT ne nécessite pas d'espace ou de cavité pour générer des ultrasons, ce qui élimine les limitations du PMUT auquel sont confrontés et CMUT [102, 103]. Voici les principales différences entre un transducteur conventionnel et un PMUT.

Pour commencer, la structure globale du PMUT est de l'ordre du micron à quelques millimètres, ce qui facilite l'acquisition des hautes fréquences. Deuxièmement, la technologie de micro-usinage utilise les propriétés physiques et chimiques du silicium. Cela rend la structure PMUT adaptable et permet une production par lots. Ceux-ci facilitent la construction du système dans PMUT, ce qui augmente à son tour la puissance acoustique globale. Malgré un faible couplage électromécanique et une bande de passage étroite, le PMUT obtient des résultats prometteurs dans la fabrication de dispositifs de grande taille [104].

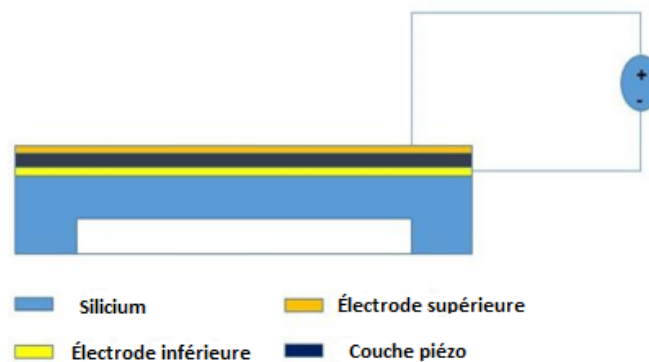


FIGURE 2.8 – Structure du transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)

Les propriétés matérielles, le rayon et l'épaisseur de la couche piézo sont les aspects les plus importants de la structure du PMUT. Les paramètres matériels de la couche piézoélectrique, tels que les constantes piézoélectriques, diélectriques et élastiques, déterminent le couplage électromécanique (k) du PMUT ainsi que l'impédance acoustique.

Dans notre travail (section 4.4), le PMUT fonctionne en mode d_{33} . Le champ électrique est appliqué aux électrodes supérieures et inférieures dans la direction z , ce qui entraîne une déviation par rapport à l'axe neutre.

2.6 Applications biomédicales

2.6.1 Imagerie de la peau

La dermatologie repose fortement sur l'imagerie non invasive à haute résolution de la morphologie et de la pathologie de la peau. Pour déterminer la taille des tumeurs et des processus

inflammatoires, l'échographie à haute fréquence s'est avérée être un outil de diagnostic utile. La distance de sécurité peut être facilement établie en utilisant les informations obtenues par échographie à haute fréquence pour la planification préopératoire. Les ultrasons à haute résolution peuvent également être utilisés pour étudier l'échogénicité de la peau, les cicatrices de brûlures, la cicatrisation des plaies, le vieillissement cutané et les cancers de la peau [105].

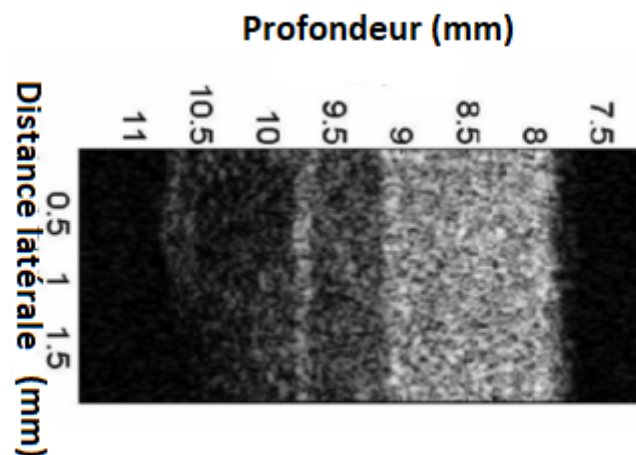


FIGURE 2.9 – Image in vivo de la peau dorsale d'une main humaine par transducteur monocristallin haute résolution [106]

Un transducteur à base de monocristal peut également être utilisé pour l'évaluation de la peau. La figure (2.9) montre une image de peau in vivo acquise par un transducteur LN à 50 MHz avec une distance focale de 9.3 mm, une ouverture de 4.5 mm et une bande passante relative de -6 dB de 47%. Différentes couches, y compris l'épiderme, le derme et l'hypoderme, sont clairement visualisées par un transducteur à ultrasons à base de monocristal [106].

2.6.2 Imagerie photoacoustique

L'effet physique de la production d'ondes acoustiques par absorption de lumière optique est utilisé en imagerie photoacoustique. Il a été proposé pour un certain nombre d'utilisations biologiques. Un transducteur à ultrasons est un composant crucial dans l'imagerie photoacoustique puisque l'onde acoustique fournit le signal obtenu pour l'imagerie. Les monocristaux ont récemment été utilisés dans la construction de sondes endoscopiques et intravasculaires pour l'imagerie multimodale qui combine les ultrasons et la photoacoustique en raison de leurs caractéristiques supérieures [107].

2.6.3 Imagerie oculaire haute résolution

Un système d'échographie ophtalmique évalue les structures oculaires plus clairement en fournissant des images de tous les aspects du segment antérieur. Il fournit des images de l'œil

et des tissus autour et derrière l'œil pour déterminer la présence d'une pathologie lorsqu'il est interdit aux médecins de la visualiser directement en raison de l'opacité de la cornée, du cristallin ou du gel vitreux qui remplit l'œil. Les ultrasons à haute fréquence, qui offrent une meilleure résolution, ont eu un impact significatif sur l'imagerie clinique des maladies oculaires. Le transducteur à base de monocristal est généralement choisi pour obtenir des performances d'imagerie améliorées.

Les ultrasons à haute fréquence permettent de visualiser le segment antérieur de l'œil. L'échographie fournit des images en coupe transversale en temps réel d'une manière très rentable, même en présence de structures intermédiaires optiquement opaques. L'utilisation des ultrasons pour l'imagerie diagnostique de l'œil trouve son origine dans les travaux de Mundt et Hughes¹ (A-scan) et Baum et Greenwood² (B-scan) dans les années 1950. Bien qu'il y ait eu d'énormes améliorations dans les technologies de numérisation, de traitement des données et d'affichage depuis lors, la fréquence centrale des unités à ultrasons ophtalmiques est restée presque, depuis le début de la technologie, à ou près de 10 MHz. Bien que certainement utile pour l'évaluation de nombreuses pathologies oculaires, la résolution pouvant être obtenue à 10 MHz est d'un ordre de grandeur inférieure à celle de l'OCT [108].

La biomicroscopie à ultrasons (UBM) implique l'utilisation de fréquences beaucoup plus élevées (35-50 MHz) que celles utilisées dans les B-scanners ophtalmiques conventionnels. L'amélioration de la résolution qui en résulte à 40 μ m ou moins rapproche les ultrasons des critères de l'appareil d'imagerie idéal.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, le principe de fonctionnement de l'imagerie ultrasonore est expliqué et illustré en détail, en plus, les différents types de vecteurs ultrasonores utilisés pour y parvenir sont discutés. Les transducteurs fonctionnent à différentes fréquences centrales, et ils ont des dimensions physiques, des empreintes et des formes différentes qui fournissent différents formats d'image.

A partir du principe de base, les MUT peut être classé en MUT capacitifs (CMUT) ou MUT piézoélectriques (PMUT). Les PMUT ne nécessitent pas une tension de polarisation élevée (qui peut dépasser 190 V pour les CMUT) pour atteindre la sensibilité de transducteur requise, contrairement aux CMUT qui sont bien développés. Alors que la tension de polarisation requise d'un CMUT diminue à mesure que l'écart capacitif se rétrécit, des écarts étroits nécessitent des tolérances de fabrication strictes et peuvent nuire au rendement de fabrication. Les PMUT ont également une capacité plus élevée, ce qui se traduit par une impédance électrique plus faible, permettant une meilleure correspondance avec les circuits électroniques de support et une sensibilité réduite aux capacités parasites.

En conséquence, l'échographie présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres technologies d'exploration du corps humain. D'un côté, Ils sont non ionisants, non toxiques et simples à utiliser. D'autre côté, Ils permettent cependant de visualiser en temps réel des organes tels que le cœur et la circulation sanguine. En effet, il était nécessaire de concevoir une grande variété de capteurs pour répondre aux nombreuses utilisations diagnostiques des ultrasons, les machines à ultrasons Doppler contemporaines ayant de 20 à 30 sondes de tailles, de fréquences ultrasonores et de modes de balayage variables.

Fondements théorique et méthodologie

3.1 Introduction

Le développement rapide de la vie humaine dans les domaines industriel, technologique et médical est principalement dû à la diversité et à l'intégration des connaissances. Parmi ces sciences fondamentales se trouve la science des matériaux, qui est la pierre angulaire du reste des sciences.

L'objectif de la science computationnelle des matériaux (SCM) est de comprendre de nombreuses Propriétés et phénomènes des matériaux afin de concevoir et de fabriquer de meilleurs matériaux pour la société. Cet objectif est atteint grâce à la modélisation de matériaux à l'aide d'ordinateurs programmés avec des théories et des algorithmes de physique, de mathématiques, de chimie, de science des matériaux et d'informatique. Par exemple, le comportement au frittage d'un métal ou d'une céramique peut être examiné en laboratoire à l'aide d'un four de frittage standard. Cela peut cependant être fait sur un ordinateur utilisant la dynamique moléculaire (DM) à l'échelle atomique. Si les exécutions sont correctement configurées, l'ensemble du spectre de données peut être créé de manière efficace et précise en ajustant diverses conditions d'entrée [109, 110].

Le SCM fournit des informations qualitatives et quantitatives sur des phénomènes à l'échelle nanométrique qui seraient trop complexes à traiter avec des méthodes analytiques. Il est maintenant important de réaliser que les performances de calcul ont considérablement augmenté au cours des dernières décennies, permettant d'étudier des systèmes plus grands. Cependant, les cas pour lesquels des solutions analytiques sont possibles et très limités. Les premières méthodes modernes de calcul *ab initio* ont été mises en œuvre par Hartree [111]. Le problème auquel il est confronté est que pour tout atome (ou molécule) avec plus d'un électron, une solution analytique exacte n'est pas possible, en raison des conditions de répulsion des électrons. Par conséquent, la plupart des calculs de physique computationnelle qui correspondent au problème multi-corps prennent en compte un certain degré d'approximation. Le défi pour SCM est de trouver une méthode de la manière la plus pratique pour résoudre le système en question. Une approche de modèle informatique consiste à simuler une procédure mathématique bien définie.

Ces étapes comprennent le développement d'un logiciel informatique efficace et facile à utiliser. Vérification : les résultats du modèle doivent être comparés aux données expérimentales pour déterminer si la précision attendue a été atteinte ou non. Prédiction : c'est la dernière étape ;

L'application du modèle doit être faisable pour les problèmes qui ont une réponse inconnue ou contestée, pour un programme fiable. Les modèles qui n'utilisent que les constantes fondamentales de la physique sont généralement appelés *ab initio* ; si certains paramètres sont saisis, ceux qui sont déterminés par des paramètres issus des données expérimentales, les méthodes sont classées comme quasi-expérimentales, telles que Monte Carlo, dynamique de réseau et dynamique moléculaire classique. Il existe également une troisième catégorie, les méthodes hybrides, qui utilisent à la fois des approches empiriques et *ab-initio*, telles que les simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* (AIMD) [112].

3.1.1 Calcul de premier principe (*ab-initio*)

Les méthodes des premiers principes décrivent les événements dans un univers subatomique en utilisant des noyaux et des électrons comme particules de base. En conséquence, le système ne peut être représenté qu'en utilisant la mécanique quantique, qui implique des équations aux dérivées partielles extrêmement compliquées. Par conséquent, les calculs selon les premiers principes ne reposent sur aucun facteur externe autre que les numéros atomiques des atomes constitutifs à simuler. Seuls les atomes simples de type hydrogène ont été estimés à l'aide de méthodes de mécanique quantique dans les années 1930, mais le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a augmenté le nombre d'atomes à plusieurs milliers (DFT). Étant donné que les noyaux et les électrons sont pris en compte dans la procédure, toutes les propriétés, y compris électriques et magnétiques, peuvent être obtenues. Ces méthodes sont particulièrement utiles pour prédire les nouvelles propriétés et tendances des matériaux pour une large gamme de matériaux qui ne peuvent pas être décrits par des méthodes empiriques ou semi-empiriques. Par comparaison, dans les méthodes empiriques, on peut remarquer que le niveau d'approximation est plus élevé, mais on ne peut étudier que de petits systèmes, qui sont très coûteux en calcul. Dans la plupart des méthodes *ab-initio*, les approximations à effectuer sont les suivantes :

- L'approximation de Born-Oppenheimer : le mouvement des noyaux et des électrons est découplé et traité séparément.

- L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement, sauf pour des systèmes très simples comme l'atome d'hydrogène. Par conséquent, pour les systèmes plus grands, les fonctions d'onde d'un électron sont approximées par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (les fonctions gaussiennes et les ondes planes PW sont normalement utilisées). De plus, la fonction d'onde pleine des N -électrons du système peut être décrite comme une combinaison linéaire de produits antisymétriques ou le déterminant de Slater, qui satisfait au principe d'exclusion de Pauli. Cependant, le nombre de déterminants de Slater augmente très rapidement par rapport au nombre d'électrons orbital. Nous devons donc faire des approximations à ce stade, telles que l'expansion des fonctions d'onde en sous-ensembles de tous les déterminants de Slater possibles.

Une méthode assez réussie pour les problèmes à plusieurs corps est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [113]. La DFT considère le problème à plusieurs corps comme un problème à un seul électron, utilisant un potentiel d'échange et de corrélation, qui rassemble tous les phénomènes quantiques à plusieurs corps, tels que le principe d'exclusion de Pauli et la corrélation électronique.

3.2 Fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Comme indiqué précédemment, les approches basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été les plus couramment utilisées dans cette étude pour la description et la caractérisation des systèmes à l'étude. Leur choix est principalement influencé par la complexité des systèmes, ce qui exclut un traitement avec des approches plus précises. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) peut être appliquée à de très grands systèmes à un coût de calcul raisonnable, comparable aux calculs HF mais avec corrélation électronique.

Lorsqu'elle est utilisée pour l'investigation des systèmes d'état fondamental, la technique DFT offre un certain nombre d'avantages par rapport à la méthode HF. Avec un coût de calcul comparable à celui de HF, il donne de bonnes géométries, de bons moments dipolaires, de grandes fréquences vibrationnelles et une approximation décente de la thermochimie et des barrières de réaction. La densité électronique DFT ressemble aux densités trouvées avec des techniques ab initio de haute précision, et les méthodes DFT produisent d'excellents résultats pour des composés qui sont généralement mal caractérisés au niveau HF.

Il faut souligner que la technique DFT traite incorrectement les systèmes à un électron (car l'énergie de corrélation d'échange n'est pas nulle), et les systèmes faiblement liés (complexes de van der Waals et complexes de transfert). De plus, les liaisons des espèces ioniques se dissocient lorsque la charge et le spin se séparent en fragments séparés ou au sein du même fragment. Cependant, contrairement aux techniques ab initio, dans lesquelles une troncature à des ordres supérieurs des approximations conduit toujours à// b, la DFT ne fournit pas de stratégie systématique pour rectifier les résultats erronés pour les systèmes dans lesquels le modèle sélectionné donne des résultats erronés.

3.3 Problème quantique à plusieurs corps

3.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans son application pratique, l'approche fonctionnelle de la densité se distingue par sa dépendance à l'équation de Schrodinger à un électron avec un potentiel effectif local dans l'étude des propriétés de l'état fondamental des systèmes à plusieurs électrons.

Considérant un système de N électrons, l'équation de Schrödinger indépendante du temps prend la forme

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Où $\hat{H}$ est l'hamiltonien décrivant toutes les interactions du système, E est l'énergie totale du système et Ψ est la fonction d'onde à plusieurs corps, qui dépend de la position de chaque électron et de chaque noyau dans le système. L'hamiltonien complet du système d'électrons et de noyaux peut être exprimé sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Où $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_N$ désignent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, et $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{NN}$, $\hat{V}_{eN}$ sont les termes de potentiel d'interaction; les indices i, j et I, J se réfèrent respectivement aux électrons et aux noyaux.

Comme on peut le voir, c'est un problème très complexe à résoudre, cependant, il est possible d'exploiter la différence entre les masses d'électrons et de noyaux, et de séparer le problème global en un problème électronique à noyaux fixes, et en un problème de noyaux sous un potentiel effectif, généré par les électrons. Une telle séparation est connue sous le nom d'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (BO). Le point crucial est que le mouvement électronique est beaucoup plus rapide que celui des noyaux, un électron est ~ 2000 fois plus léger que le noyau, alors que le noyau est à un potentiel effectif généré par les électrons. Dans l'approximation adiabatique, le soi-disant hamiltonien diabatique électronique, $\hat{H}_e(\mathbf{R}; \mathbf{r})$, peut être écrit comme :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} = \hat{T}_e + \hat{V}(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.3)$$

Où la variable $\mathbf{R}$ apparaît comme un paramètre, plutôt que comme un observable dynamique quantique. L'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique devient

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_n(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_n(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.4)$$

Où la fonction d'onde électronique $\Psi_n(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ et les valeurs propres $E_n(\mathbf{R})$ dépendent du paramètre $\mathbf{R}$ et l'indice n qui résume les nombres quantiques électroniques. Les valeurs propres $E_n(\mathbf{R})$ définit la surface d'énergie potentielle adiabatique

D'autres approximations doivent être utilisées pour résoudre le problème des électrons à plusieurs corps, qui comprend un si grand nombre de particules et l'interaction électron-électron problématique.

3.3.2 Théorie de Thomas-Fermi

L'approche Thomas-Fermi (TF) a été établie séparément par Thomas et Fermi en utilisant une approche semi-classique qui utilise des fonctions conventionnelles plutôt que des opérateurs quantiques tout en empruntant des notions de la physique quantique telles que la densité électronique. La technique TF, qui évite l'idée de la fonction d'onde, est une excellente introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité. En introduisant la densité électronique $n(\mathbf{r})$ comme variable fondamentale, tandis que l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité : $E_{TF}[n(\mathbf{r})]$. L'énergie a trois termes [114] :

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = C_F \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (3.5)$$

l'énergie cinétique des électrons non interactifs dans un gaz homogène d'électrons de densité n , est le premier terme (constante C_F). Le deuxième terme est l'énergie électrostatique entre le noyau et les électrons, où $v_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Coulomb statique des noyaux :

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (3.6)$$

tandis que le troisième terme (Eq. 3.5) est la répulsion classique de Coulomb entre électrons, connue sous le nom d'énergie Hartree.

La méthode TF s'est avérée donner une description approximative de la densité électronique et du potentiel électrostatique dans l'atome, ce qui est meilleur lorsque le nombre d'électrons est grand. Cependant, le modèle présente de graves lacunes. La densité de charge est infinie dans le noyau, et ne se désintègre pas de manière exponentielle en s'éloignant du noyau, mais en tant que r^{-6} . De plus, dans la théorie TF, les atomes ne se lient pas pour former des molécules et des solides. Un atome TF se caractérise par une structure électronique médiocre et les variations périodiques de diverses propriétés observées en changeant le numéro atomique ne peuvent pas être reproduites. La principale erreur de ce modèle provient de l'approximation de l'énergie cinétique. Un autre problème est dû à la description simplifiée des interactions électron-électron, qui sont traitées classiquement et donc, le phénomène quantique de l'interaction d'échange n'est pas pris en compte.

3.3.3 Théorie de Hartree-Fock

Le modèle Hartree-Fock est apparu dans les années 1920, et il est fondamentalement basé sur des principes et des méthodes variationnels. A partir d'une fonction d'onde test (à paramètres variables) issue d'un déterminant de Slater et qui vérifie les conditions d'antisymétrie, elle est introduite dans l'équation de Schrödinger en obtenant la valeur de l'énergie du système. Par la suite, pour affiner davantage la valeur obtenue pour l'énergie minimale du système, certains paramètres de la fonction d'onde de test sont modifiés et le processus est répété. Hartree a simplifié le problème des interactions électron-électron, en développant les fonctions d'onde à plusieurs électrons en un produit de fonctions d'onde à un électron. Avec l'utilisation du principe variationnel 2N équations doivent être résolues pour N électrons du système, avec des fonctions d'onde $\psi_i(\mathbf{r}_i s_i)$:

$$\psi_i(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \quad (3.7)$$

où $\psi_i(\mathbf{r}_i s_i)$ est composé de fonctions spatiales $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ et de fonctions de spin électronique $\sigma(\mathbf{r}_i)$ telles que :

$$\psi_i(\mathbf{r}_i s_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma(s_i) \quad (3.8)$$

où $\sigma = \alpha, \beta$ représentent respectivement les électrons spin-up et spin-down. Cependant, comme mentionné précédemment, l'approximation de Hartree ne prend pas en compte les interactions d'échange car l'équation 3.7 ne vérifie pas que :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \\ -\psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Cette expression est généralisée pour tout nombre de fermions en l'écrivant comme un déterminant. Pour un système à N électrons, le déterminant de Slater [115] est défini comme :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

ou d'une manière plus compacte comme :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1(\mathbf{r}_1 s_1), \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N)] \quad (3.11)$$

où les orbitales sont soumises à la contrainte orthonormée :

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.12)$$

L'énergie HF peut être calculée en évaluant la valeur d'espérance de l'hamiltonien, avec le déterminant de Slater [115]. Cela mène à :

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_i^N \int \left(\frac{1}{2} |\nabla \Psi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{Z}{r} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \right) d^3\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \iint |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \delta_{s_{zi}s_{zj}} \iint \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.13)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons, le second est l'interaction ion-électron et le troisième l'interaction entre les électrons. Le dernier terme provient de la nature antisymétrique de la fonction d'onde HF qui disparaît lorsque $s_i \neq s_j$, et de l'énergie dite d'échange E_x .

Si nous avons un électron avec spin-up, le principe d'exclusion de Pauli [116] fait repousser un autre électron avec le même spin, alors qu'un électron avec spin-down ne sera pas affecté car il a un nombre quantique différent. L'électron spin-up est entouré d'une région appauvrie en électrons spin-up. Cette région est appelée un écart d'échange. Le mouvement des électrons dans un système réel est plus corrélé dans la description de HF. L'énergie d'interaction manquante dans HF est appelée énergie de corrélation E_c :

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (3.14)$$

Où E_0 est l'énergie exacte de l'état fondamental.

L'utilisation des déterminants de Slater assure une fonction antisymétrique dans la sortie, puisque les fonctions symétriques sont automatiquement rejetées. De même, l'utilisation des déterminants de Slater assure le respect du principe d'exclusion de Pauli. Dans la théorie Hartree-Fock, un déterminant de Slater est utilisé comme approximation de la fonction d'onde électronique, tandis que dans des théories plus précises telles que la configuration d'interaction (IC) et le cluster Moller-Plesset couplé (IC et MCSCF) [117], une combinaison linéaire de déterminants de Slater est nécessaire. Malheureusement, ces méthodes sont très coûteuses en calcul et ne peuvent être appliquées que dans de petits systèmes.

L'approximation HF est une amélioration de la théorie de Hartree. La fonction d'onde à plusieurs électrons est maintenant construite par des fonctions d'onde antisymétrique à un électron. Comme dans les méthodes HF, les corrélations entre les électrons sont écartées, de grands écarts entre les bandes, de petites largeurs de bande et des énergies élevées se produisent. L'approximation HF est très utile pour les oxydes et les cristaux de molécules organiques, qui ont un petit nombre d'électrons localisés. Pour les matériaux à haute densité électronique, nous avons un petit nombre d'électrons localisés. Pour ces matériaux tels que les métaux de transition, il est moins approprié. La théorie échoue pour le «métal parfait», qui ignore le blindage coulombien collectif dans les systèmes d'électrons complètement délocalisés.

3.3.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Toute l'information qu'il est possible de connaître sur un système électronique est contenue dans la fonction d'onde électronique, $\Psi(\mathbf{x})$, qui dépend de $4n$ variables (3 coordonnées spatiales

et une de spin pour chaque électron), ce qui en fait un formidable outil mathématique structuré, difficile à déterminer et à interpréter. Il n'est donc pas surprenant qu'une entité mathématique plus facile à manipuler ait été recherchée depuis l'aube de la mécanique quantique. Comme nous le verrons tout au long de cette section, ce substitut de la fonction d'onde est la densité électronique qui, sur la base de l'interprétation probabiliste indiquée dans l'équation (3.7), est définie comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_n)|^2 dw_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_n \quad (3.15)$$

Cette propriété donne la probabilité de trouver n'importe quel électron à la position $\mathbf{r}$ avec le reste des électrons à une position et un spin arbitraires, et est identifiée à une observable physique qui peut être déterminée expérimentalement. La densité électronique ne dépend que de 3 variables (les coordonnées spatiales), ce qui suppose une simplification très notable par rapport à la fonction d'onde. Cependant, la densité électronique contient-elle toutes les informations du système, tout comme la fonction d'onde ? Cette question est essentielle pour déterminer si une théorie basée sur la densité électronique a du sens et, bien que la réponse définitive ne soit venue que lorsque Hohenberg et Kohn ont développé leurs deux célèbres théorèmes, il semble raisonnable en principe de parier dessus. En fait, l'analyse de cette densité révèle qu'elle contient, au moins, certaines informations fondamentales du système. Ainsi, son intégrale à tout l'espace détermine le nombre d'électrons n , et la position et la charge des noyaux peuvent être établies à partir des maxima de la densité .

En supposant que, effectivement, la densité électronique contient toutes les informations sur le système, il faut déterminer les ingrédients nécessaires pour pouvoir y accéder, et en particulier, l'énergie électronique, qui est une propriété clé du système dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans le cas des méthodes basées sur la fonction d'onde, la recette pour obtenir des informations du système sur une propriété, A , est au moyen de l'intégrale suivante :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad (3.16)$$

où $\hat{A}$ est l'opérateur de mécanique quantique associé à l'observable A et $\langle A \rangle$ est la valeur moyenne de la propriété A .

Si la fonction d'onde (normalisée) du système, Ψ , est une fonction propre de A , nous obtenons également une valeur spécifique de la mesure, $\langle A \rangle = A$. Nous avons donc une application qui fournit la valeur (spécifique ou moyenne) de la propriété connaissant la fonction d'onde. Ce type de mappage, qui relie une valeur numérique à une fonction, est appelé une fonctionnelle, $A[\Psi]$. Dans le cas spécifique de l'énergie électronique, $E[\Psi]$, l'hamiltonien électronique introduit dans l'équation (3.2) est utilisé pour écrire :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}^{el} | \Psi \rangle = T_{el}[\Psi] + V_{ee}[\Psi] + V_{Ne}[\Psi] \quad (3.17)$$

Lorsque nous avons pris en compte les différentes parties qui divisent l'électronique hamiltonienne, qui cèdent la place à des fonctions spécifiques dont les résultats sont obtenus en séparant l'ensemble de l'énergie intégrale en ces composants. La DFT ne peut pas fournir d'informations sur certains états de réussite de certains systèmes particuliers, dans les semi-conducteurs, les écarts sont 50 à 100 % plus petits que la valeur expérimentale. Une liste d'erreurs DFT avec les fonctionnelles actuellement utilisées sont les suivantes : liens forts avec le LDA, les forces de van der Waals ne sont pas prises en compte, le potentiel de Kohn-Sham décroît de façon

exponentielle pour les grandes distances au lieu d'être proportionnel à $1/r$, les écarts sont sur-estimés dans les deux LDA et GGA, et les solides fortement corrélés tels que PbTiO_3 et BeO sont décrits comme des métaux et non comme des isolants ferroélectriques.

3.3.5 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie fonctionnelle de la densité moderne (DFT) est formellement basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, formulés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964, dans lesquels ils démontrent la relation qu'il existe une relation biunivoque entre la densité électronique et l'énergie électronique (premier théorème), et l'application du principe des variations pour obtenir la densité et l'énergie exactes (deuxième théorème), et cela peut s'exprimer comme suit :

Premier théorème I : Pour un ensemble d'électrons dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ce potentiel n'est déterminé, au sein d'une constante additive triviale, que par la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

Notez que la constante additive ne change pas du tout, puisque l'équation de Schrödinger avec les hamiltoniens H et $H + \text{const}$, ont exactement les mêmes fonctions propres et toutes les valeurs propres seront traduites par la valeur de cette constante. Une formulation alternative de ce théorème est la suivante : chaque observable d'un système de mécanique quantique stationnaire ne peut être calculé exactement qu'avec la densité de l'état de base, par exemple, chaque observable peut être écrit comme une fonctionnelle de l'état de base.

Ensuite $n(\mathbf{r})$ détermine N et $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ puis toutes les propriétés de l'état fondamental, par exemple, l'énergie cinétique des électrons $T[n(r)]$, et l'énergie potentielle $V[n(r)] = U_{ee}[n(r)] + V_{\text{ext}}[n(r)]$, où U_{ee} considère les interactions électron-électron, et l'énergie totale $E[n(r)]$, où

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n] + T[n] + U_{ee}[n] \quad (3.18)$$

On peut regrouper toutes les fonctionnelles secondaires à $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, de sorte que :

$$E[n(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}[n] + F_{HK}[n] = \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n] \quad (3.19)$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn FHK fonctionne uniquement sur la densité et est universelle.

Deuxième théorème : Il est possible de définir une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ qui dépend de la densité $n(\mathbf{r})$. L'énergie vraie dans l'état fondamental est le minimum global de l'énergie fonctionnelle, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

En d'autres termes, si une certaine densité représente le nombre correct d'électrons N , l'énergie totale calculée à partir de cette densité ne peut pas être inférieure à la véritable énergie de l'état fondamental et la densité de l'état fondamental peut en principe être calculée exactement, en utilisant la méthode variationnelle. principe qui dépend de la densité.

3.3.6 Méthode Kohn-Sham

Les théorèmes HK seuls n'aident pas à trouver une solution au problème à N corps en raison de la difficulté d'obtenir les propriétés générales du système directement à partir de la densité.

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont montré un moyen de transformer le problème de la résolution d'un système de particules en interaction en un problème de particules sans interaction [118]. Comme approximation, ils ont proposé un ansatz, dans lequel il existe un système fictif de particules sans interaction, appelé système de Kohn-Sham, avec la même densité d'état fondamental que le système en interaction. Le théorème de HK est appliqué à ce système auxiliaire. Le système KS est plus facilement résolu et donne l'énergie et la densité de l'état fondamental du problème d'origine. L'hamiltonien du système d'électrons en interaction avec l'approximation de Born Oppenheimer peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (3.20)$$

où $\hat{V}_{ext}$ représente le potentiel externe et $\hat{V}_{ee}$ l'interaction électron-électron de Coulomb. L'énergie fonctionnelle correspondante :

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n] \quad (3.21)$$

inclure le terme trivial

$$V_{ext}[n] = \int v_{ext}(r) n(r) d^3r \quad (3.22)$$

avec le potentiel externe $v_{xc}(r)$ des noyaux, où les termes $T[n]$ et $V_{ext}[n]$ sont inconnus. $T[n]$ peut être décomposé en la partie sans interaction $T_s[n]$, et la partie de corrélation restante $T_c[n]$. Cette énergie cinétique sans interaction :

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.23)$$

il ne peut pas être explicitement écrit en termes de n . Mais implicitement, car ϕ_i , est une fonctionnelle de n . Par conséquent, n est construit par les orbitales ϕ_i ,

$$n(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.24)$$

Le terme V_{ee} peut également être séparé en énergie Hartree comme

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r_1) n(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad (3.25)$$

qui est l'interaction de Coulomb d'un système sans interaction, et une partie restante de la corrélation. Kohn et Sham ont introduit la fonctionnelle d'échange et de corrélation Exc, qui est la somme des erreurs commises en utilisant l'énergie cinétique sans interaction et en ne tenant pas compte des énergies de corrélation.

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - V_H[n]) \quad (3.26)$$

Une grande partie de l'énergie réelle du système est incluse dans T_s et V_H , donc Exc est relativement faible.

3.3.7 Équations de Kohn-Sham

La fonctionnelle d'énergie, équation 3.21, après introduction d'Exc, reste comme :

$$E[n] = T_s[n] + V_{\text{ext}}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.27)$$

A l'énergie minimale, la condition est remplie :

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V_{\text{ext}}[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V_H[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.28)$$

Présentation du potentiel de Hartree par rapport à $n(r)$,

$$v_H[n] = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (3.29)$$

En dérivant l'équation 3.21 et en introduisant également le potentiel d'échange et de corrélation

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} \quad (3.30)$$

L'équation 3.28 peut être écrite sous la forme

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_{\text{ext}}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (3.31)$$

Pour un système sans interaction, le système de Kohn-Sham, $v_H(r)$ (r) et $v_{xc}(r)$ sont nuls, donc :

$$0 = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_s(r) \quad (3.32)$$

Dans ce système, les électrons se déplacent dans un potentiel v_s et la densité obtenue à partir de l'équation 3.30 est de manière non interactive, avec ns. Le système KS est connecté au vrai système (Eq. 3.29) de la manière que si v_s est pris en compte comme :

$$v_s(r) = v_{\text{ext}}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (3.33)$$

les densités du vrai système sont égales à celles du système KS avec les orbitales ϕ_i qui n'interagissent pas

$$n(r) = n_s(r) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (3.34)$$

L'équation de Schrödinger du système KS reste

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.35)$$

Les équations (3.33, 3.34, 3.35) sont les équations de KS. Ils sont utilisés pour déterminer l'énergie de l'état fondamental $E[n]$ et la densité de l'état fondamental $n(r)$ du système en interaction, en utilisant un système fictif sans interaction connu sous le nom de système de Kohn-Sham. En principe, l'exactitude de Exc n'est pas connue. Cependant, le système KS est beaucoup plus facile à gérer que le système en interaction.

3.3.8 Fonctions d'échange et de corrélation

Les fondamentaux de la méthode de Kohn-Sham et de ses dérivées ont été expliqués sans référence aux formes spécifiques des fonctionnelles d'échange et de corrélation (XC) utilisées. Cette fonctionnelle est la seule partie approximative dans les équations KS, donc sa fiabilité dépend de la validité de la fonctionnelle. Une variété de fonctionnalités XC ont été développées en considérant différents modèles :

3.3.8.1 L'approximation de densité locale (LDA)

L'approximation de densité locale (LDA) est la base de toutes les approximations fonctionnelles d'échange-corrélation. Au centre de ce modèle se trouve l'idée d'un gaz d'électrons uniforme. Il s'agit d'un système dans lequel les électrons se déplacent dans une distribution de charge de fond positive de sorte que le réseau total soit neutre.

L'idée principale de la LDA est l'hypothèse que l'on peut écrire comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\bar{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\bar{r})) d\bar{r} \quad (3.36)$$

Où $\epsilon_{XC}(\rho(\bar{r}))$ est l'énergie d'échange - corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\bar{r})$. Cette énergie par particule est pondérée par la probabilité $\rho(\bar{r})$ qu'il y ait un électron dans cette position. La quantité $\epsilon_{XC}(\rho(\bar{r}))$ peut être divisée en deux contributions, celle d'échange et celle de corrélation.

$$\epsilon_{XC}(\rho(\bar{r})) = \epsilon_X(\rho(\bar{r})) + \epsilon_C(\rho(\bar{r})) \quad (3.37)$$

La partie d'échange peut être obtenue analytiquement à partir de la technique de Hartree-Fock et elle s'échelonne comme.

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4}e^2 \left(3\pi^2\right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (3.38)$$

Cependant, aucune expression n'est connue pour la part de la contribution de corrélation. La précision du LDA pour l'énergie d'échange est typiquement de 10%, tandis que l'énergie de corrélation est beaucoup plus petite.

Diverses expériences ont montré que la LDA fournit des énergies d'ionisation des atomes, des énergies de dissociation des molécules et des énergies de cohésion avec une précision d'environ 10 à 20%. Cependant, LDA fournit des longueurs de liaison de molécules et de solides avec une précision étonnante de $\pm 2\%$. Cependant, dans certaines situations, une telle précision apparaît comme une restriction sévère. L'instabilité ferroélectrique dans les oxydes de perovskite, par exemple, est très sensible à la pression et donc aux facteurs structuraux. LDA a également une sous-estimation de 40% de la bande interdite énergétique dans les semi-conducteurs et les isolants [119], ainsi qu'une surestimation des énergies et des forces de liaison. Les principaux défauts de LDA sont ce dernier et son incapacité à représenter de manière appropriée des systèmes étroitement liés. En conséquence, des ajustements de gradient LDA ont été créés.

3.3.8.2 Approximation de gradient généralisée (GGA)

Il est possible d'obtenir une meilleure approximation en prenant les contributions de chaque volume, non seulement dépendantes de la densité locale, mais formant une dépendance avec les

densités des volumes les plus proches. C'est-à-dire qu'en plus d'utiliser les informations sur la densité (r) en un point r , cette densité est complétée par les informations du gradient de densité de charge (r) afin de tenir compte de l'inhomogénéité de la vraie densité de charge électronique. L'approximation est connue sous le nom de GGA (Generalized Gradient Approximation) [119] car elle prend en compte le gradient de densité. Ainsi, le potentiel d'échange et de corrélation peut être exprimé par :

$$E_x^{Ca}(\rho_T, \rho_L) = \int \varepsilon_x(\rho_+(r), \rho_b(r)) \alpha(r) \nabla \rho(r) d^3r \quad (3.39)$$

En intégrant les informations supplémentaires contenues dans le gradient local, une meilleure description du système est attendue. Plusieurs paramétrisations différentes de la fonctionnelle GGA ont été proposées [120] et testées sur une grande variété de matériaux. Le GGA améliore considérablement les propriétés de l'état fondamental des atomes légers, des molécules et des solides et tend généralement à produire des paramètres de réseau d'équilibre plus importants par rapport au LDA.

Les caractéristiques formelles et les dérivations de nombreux GGA ont été développées. Celle créée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996, la fonctionnelle dite PBE, dans laquelle tous les paramètres améliorant l'approximation LSD (The local-spin-density approximation) sont des constantes fondamentales, est la plus connue et la plus largement utilisée.

3.3.8.3 Théorème de Bloch et ensemble de base d'onde plane

La fonction d'onde électronique pour un solide périodique peut être exprimée comme une somme d'ondes planes [121]. Cela découle du théorème de Bloch, qui stipule qu'une fonction d'onde pour un système périodique peut être écrite comme :

$$\Psi(r) = U(r) \exp[ik \cdot r] \quad (3.40)$$

Où $U(r)$ est une amplitude modulante, qui se répète d'une cellule à l'autre, et peut être développée en utilisant un ensemble discret d'ondes planes, dont les vecteurs d'onde sont les vecteurs de réseau réciproques :

$$U(r) = \sum C_{i,g} \exp[iG \cdot r] \quad (3.41)$$

Où G sont les vecteurs du réseau réciproque, définis par la condition $G \cdot l = 2 \cdot \pi \cdot m$, l est un vecteur du réseau cristallin, m est un entier et k désigne le point de la zone de Brillouin où le calcul. Alors à partir des équations (3.40) et (3.41) :

$$\Psi(r) = \sum_{\sigma} C_{i,k+G} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (3.42)$$

Dans ce cas, l'énergie cinétique est diagonale et les différents potentiels sont décrits en fonction de leurs transformées de Fourier. La représentation des orbitales en termes d'ensemble d'ondes planes nécessite, en général, un nombre infini d'ondes planes. Cependant, cet ensemble de base peut être tronqué en ne considérant que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle établie par une coupure de l'énergie cinétique d'Ecorte. De cette façon, l'ensemble de base est réduit puisqu'il ne comprend que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieur à celle établie par E_{cut} .

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (3.43)$$

De même, comme la mise en œuvre des fonctions de Bloch est liée à l'intégration à travers l'espace k périodique, la précision des calculs dépend également d'un échantillonnage de la zone de Brillouin. Des fonctions d'onde électroniques pour un nombre illimité de k points devraient, en théorie, être déterminées. Cependant, les fonctions d'onde électroniques à k endroits proches les unes des autres sont généralement identiques, donc $n, k(r)$ à travers une zone de l'espace k peut être représenté par celui à un seul k point. Les calculs sont effectués de cette manière pour un nombre limité de k points. En conséquence, de nombreuses méthodes d'échantillonnage ont été conçues, dont la plus populaire est le "Monkhorst-Pack" [122]. Bien sûr, l'énergie totale convergera à mesure que la densité des k points augmente, et l'erreur due à un tel échantillonnage s'approche alors de zéro, comme dans le cas de l'énergie de coupure pour l'expansion de l'ensemble de base des ondes planes. Par conséquent, des tests de convergence spécifiques sur l'échantillonnage de k points et E_{cut} doivent être effectués pour tout composé d'intérêt.

3.3.9 L'approximation du pseudopotentiel

Le calcul de la structure électronique d'un système composé d'un grand nombre d'électrons qui inclut tous ses électrons est très coûteux en calcul lorsqu'on utilise un ensemble d'ondes planes. Ceci est dû à la nécessité d'utiliser un très grand nombre d'ondes planes pour représenter les oscillations présentées par les fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau (noyau) [123]. Cependant, ce problème est réduit avec l'utilisation de pseudopotentiels.

L'approche pseudopotentiel prend en compte le fait que les électrons de valence déterminent la plupart des propriétés chimiques des systèmes. De cette façon, les électrons du noyau sont remplacés et le fort potentiel ionique dans cette région est remplacé par un pseudopotentiel plus doux qui agit sur un ensemble d'orbitales de valence ou pseudo-orbitales. De cette façon, dans la région centrale, les fonctions de valence ne présentent pas de nœuds ou d'oscillations rapides, de sorte que le nombre d'ondes planes pour décrire les orbitales de Kohn Sham est considérablement réduit. La technique du pseudopotentiel prend en considération le fait que les électrons de valence influencent la majorité de la nature chimique d'un système. Les électrons du noyau sont modifiés de cette manière, et le fort potentiel ionique dans cette région est remplacé par un pseudopotentiel plus doux qui fonctionne sur un ensemble d'orbitales de valence ou pseudo-orbitales. En raison des fonctions de valence présentant des nœuds ou des oscillations rapides dans la région centrale, le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire les orbitales de Kohn Sham est considérablement réduit.

Puisque les fonctions d'onde atomiques sont des états propres de l'hamiltonien atomique, elles doivent toutes être orthogonales entre elles. Les états du noyau étant localisés au voisinage du noyau, les états de valence doivent osciller rapidement dans cette région du noyau afin de maintenir cette orthogonalité avec les électrons du noyau. Cette oscillation rapide entraîne une grande énergie cinétique pour les électrons de valence dans la région centrale, ce qui annule à peu près la grande énergie potentielle due au fort potentiel de Coulomb. Ainsi, les électrons de valence sont beaucoup plus faiblement liés que les électrons du noyau.

Il convient donc d'essayer de remplacer le fort potentiel de Coulomb et les électrons du cœur par un pseudopotentiel effectif beaucoup plus faible, et de remplacer les fonctions d'onde des électrons de valence, qui oscillent rapidement dans la région du cœur, par des pseudo-fonctions d'onde, qui varient en douceur dans la région centrale [123]. Nous décrivons ci-dessous deux

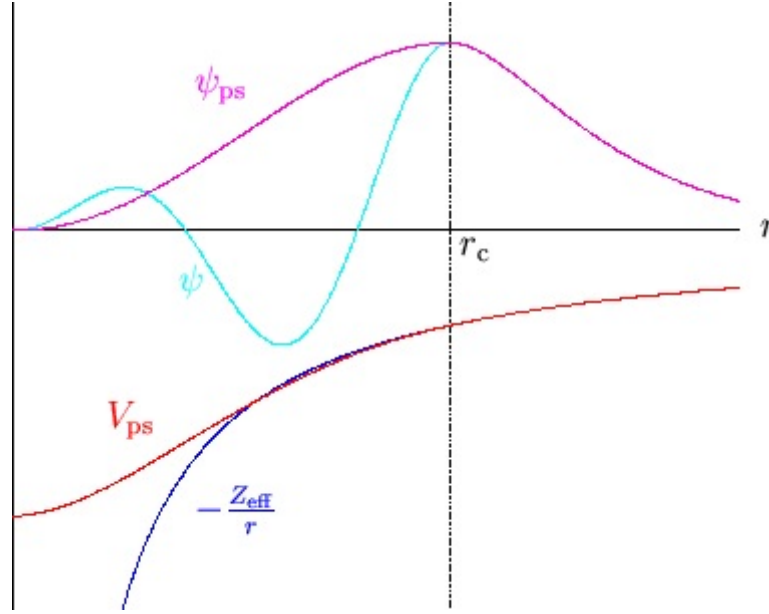


FIGURE 3.1 – Diagramme schématique de la relation entre tous les électrons et les pseudo-potentiels et les fonctions d’onde .

justifications de cette approximation.

3.3.9.1 Approche opérateur

En suivant l’approche des ondes planes orthogonalisées [124], nous considérons un atome avec un hamiltonien $\hat{H}$, des états de noyau $\{|\chi_n\rangle\}$ et des valeurs propres d’énergie de noyau $\{E_n\}$ et se concentre sur un état de valence $|\psi\rangle$ avec la valeur propre d’énergie E . A partir de ces états, nous essayons de construire un pseudo-état plus lisse $|\varphi\rangle$ défini par

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_n^{\text{core}} a_n |\chi_n\rangle \quad (3.44)$$

L’état de valence doit être orthogonal à tous les états du noyau (qui sont bien sûr mutuellement orthogonaux) de sorte que

$$\langle \chi_m | \psi \rangle = 0 = \langle \chi_m | \varphi \rangle + a_m \quad (3.45)$$

qui fixe les coefficients d’expansion $\{a_n\}$. Ainsi

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_n^{\text{core}} |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \quad (3.46)$$

La substitution de cette expression dans l’équation de Schrödinger $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ donne

$$\hat{H}|\varphi\rangle - \sum_n^{\text{core}} E_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle = E|\varphi\rangle - E \sum_n^{\text{core}} |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \quad (3.47)$$

qui peut être réorganisé sous la forme

$$\hat{H}|\varphi\rangle + \sum_n^{\text{core}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle = E|\varphi\rangle \quad (3.48)$$

de sorte que le pseudo-état lisse obéit à une équation de Schrödinger avec un potentiel non local supplémentaire dépendant de l'énergie $\hat{V}_{nl}$

$$\begin{aligned} [\hat{H} + \hat{V}_n] |\varphi\rangle &= E|\varphi\rangle \\ \hat{V}_{nl} &= \sum_n^{\text{core}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n| \end{aligned} \quad (3.49)$$

L'énergie de l'état lisse décrit par la pseudo-fonction d'onde est la même que celle de l'état de valence d'origine. Le potentiel supplémentaire V_{nl} , dont l'effet est localisé dans le noyau, est répulsif et annulera une partie du fort potentiel de Coulomb de sorte que la somme résultante est un pseudopotentiel plus faible. Bien sûr, une fois que l'atome interagit avec les autres, les énergies des états propres changeront, mais si les états du noyau sont raisonnablement éloignés des états de valence en énergie (c'est-à-dire $\delta E \ll E - E_n$) alors fixer E dans V_{nl} être la valeur propre de valence atomique est une approximation raisonnable. En fait, nous aimerions faire en sorte que le comportement du pseudopotentiel suive celui du potentiel réel au premier ordre dans E , et cela peut être réalisé en construisant un pseudopotentiel conservateur de norme.

3.3.9.2 Approche par diffusion

Considérons une onde plane avec un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ diffusé à partir d'un potentiel à symétrie sphérique localisé dans un rayon r_c et centré à l'origine. L'onde plane entrante peut être décomposée en ondes sphériques par l'identité.

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.50)$$

où $\hat{\mathbf{k}}$ désigne un vecteur unitaire dans la direction de $\mathbf{k}$. Ces ondes sphériques ou partielles sont alors diffusées élastiquement par le potentiel qui introduit un déphasage δ_{ℓ} , qui est lié à la dérivée logarithmique de la solution radiale exacte pour ℓ et énergie $E = \frac{1}{2}k^2$ dans le noyau, évalué à la surface de la région du noyau :

$$L_{\ell}(E) = \left[\frac{d}{dr} \log [R_{\ell}(r, E)] \right]_{r=r_0} = \frac{R'_{\ell}(r_c, E)}{R_{\ell}(r_c, E)} = k \frac{j'_{\ell}(kr_c) - \tan(\delta_{\ell}) n'_{\ell}(kr_c)}{j_{\ell}(kr_c) - \tan(\delta_{\ell}) n_{\ell}(kr_c)} \quad (3.51)$$

j_{ℓ} et n_{ℓ} désignent respectivement les fonctions sphériques de Bessel et de von Neumann, et la fonction d'onde radiale $R_{\ell}(r, E)$ est liée à la solution de l'Équation de Schrödinger avec état de moment angulaire déterminé par les bons nombres quantiques ℓ et m , et l'énergie E , dans la région centrale, $\psi_{\ell m}(\mathbf{r}, E)$ par

$$\psi_{\ell m}(\mathbf{r}, E) = R_{\ell}(r, E) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.52)$$

Les ondes sphériques déphasées peuvent ensuite être recombinaées pour former l'onde diffusée totale. On peut définir un déphasage réduit η_{ℓ} par

$$\delta_{\ell} = n_{\ell}\pi + \eta_{\ell} \quad (3.53)$$

qui a le même effet (l'amplitude de diffusion dépend de $\exp(2i\delta_{\ell})$ pour que les facteurs de π dans δ_{ℓ} n'aient aucun effet) et corrige n_{ℓ} en exigeant η_{ℓ} se situer dans l'intervalle $0 \leq \eta_{\ell} \leq \pi$. L'entier n_{ℓ} compte le nombre de nœuds radiaux dans $R_{\ell}(r, E)$, et est donc égal au nombre d'états

du noyau avec moment cinétique ℓ . Le pseudopotentiel est alors défini comme le potentiel dont les déphasages complets sont les décalages réduits η_ℓ de sorte que la pseudo-fonction d'onde radiale n'a pas de nœuds et donc le potentiel n'a pas d'états de noyau. L'effet de diffusion de ce potentiel est le même que le potentiel d'origine. On note à nouveau la dépendance énergétique des déphasages de sorte que pour une bonne approximation il sera nécessaire de faire correspondre ces déphasages au premier ordre dans l'énergie afin qu'elle soit précise sur une gamme raisonnable d'énergies, propriété qui résulte dans une bonne transférabilité du pseudopotentiel, c'est-à-dire qu'il est précis dans une variété d'environnements chimiques différents. La nature non locale est également mise en évidence puisque différents états de moment angulaire sont dispersés différemment. Pour une discussion plus complète de la théorie de la diffusion, voir [125].

3.3.10 Types de pseudopotentiels

Parmi le large éventail de pseudopotentiels, les plus représentatifs sont :

3.3.10.1 pseudopotentiel de Troullier -Martins

Dans ce pseudopotentiel, il est proposé que les valeurs des coefficients de développement du polynôme d'ordre 6 soient déterminées par la conservation de la charge dans le rayon de coupure et par la continuité dans la pseudo-fonction d'onde et ses deux dérivées dans le rayon de coupure. Des pseudopotentiels relativistes et non relativistes sont générés pour tous les éléments avec $Z < 72$, avec une approximation LDA ou GGA. Ces pseudopotentiels sont lisses, économisant ainsi plus de ressources de calcul lors de l'utilisation d'ondes planes de base que d'autres pseudopotentiels similaires. Les pseudopotentiels de Troullier-Martins sont extrêmement efficaces pour les cas où l'expansion de l'onde plane a une convergence lente, et leurs résultats dans diverses applications étudiées sont si efficaces et précis comparativement à une méthode tout électron [126].

3.3.10.2 pseudopotentiel BLYP

Dans cet échange fonctionnel, les paramètres ont été ajustés aux données moléculaires expérimentales. Cette proposition a été complétée par une fonctionnelle dérivée par Lee, Yang et Parr (LYP) [127] qui lui permet de donner de meilleurs résultats à la fonction Exc. La fonctionnelle n'est pas basée sur LDA mais a été dérivée de la corrélation électronique du Jellium modèle.

3.3.10.3 Perdew-Wang (PW91)

La fonctionnelle de Perdew-Wang 1991 (PW91) [128] est un ajustement analytique à cette GGA numérique, conçue pour satisfaire plusieurs autres conditions exactes. PW91 incorpore quelques effets d'inhomogénéité tout en conservant plusieurs des meilleures caractéristiques du LSD, mais a ses propres problèmes : (1) La dérivation est longue et dépend d'une masse de détails. (2) La fonction analytique, ajustée aux résultats numériques de la coupure dans l'espace réel, est compliquée et non transparente. (3) Les paramètres ne sont pas joints de manière transparente.

3.3.10.4 PseudoDojo

Le processus d'élaboration du tableau final a conduit à de nouvelles informations sur les effets à la fois du partitionnement de valence du noyau et des corrections de noyau non linéaires sur la stabilité, la convergence et la transférabilité des pseudopotentiels à conservation de norme. Le PseudoDojo fournit donc un ensemble de pseudopotentiels et d'outils à usage général pour des tests et un développement ultérieurs, en se concentrant sur des calculs très précis et leur utilisation dans le développement de packages ab initio [129].

3.3.11 La théorie de perturbation de la fonctionnel de la densité (DFPT)

Nous utilisons la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité [10, 12] telle qu'implémentée dans le code Abinit [10, 11] comme principal outil de calcul des taux des propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques dont de plus amples détails seront donnés ci-dessous. DFPT combine la densité théorie fonctionnelle avec théorie des perturbations, étendant le formalisme de KohnSham pour permettre le calcul ab initio des dérivées de l'énergie totale par rapport aux changements de paramètres physiques. Ci-dessous, nous reproduisons le formalisme de base de DFPT, comme indiqué dans la référence [12], et nous expliquons comment l'élément de matrice électronphonon $H_{mn}(\mathbf{k}; \mathbf{q}s)$ est calculé dans ce cadre.

Dans ce partie, nous nous intéressons surtout au calcul de la dérivée de l'énergie par rapport aux perturbations atomiques. Nous partons de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui, comme déjà mentionné dans la section 3.3.1, permet de séparer les degrés de liberté électronique et nucléaire du système, c'est-à-dire un hamiltonien électronique et nucléaire. Où, la solution de l'hamiltonien électronique dépend paramétriquement de la position des noyaux.

Dans cette approximation, les propriétés dynamiques du réseau d'un système peuvent être déterminées par les valeurs propres ε , et les fonctions propres Φ de l'équation de Schrödinger. Cependant, pour généraliser l'argument, le potentiel externe agissant sur les électrons est traité comme une fonction différentiable d'un ensemble de paramètres $\lambda = \lambda_i$, où $\lambda_i = R_K$ dans le cas de la dynamique du réseau.

A partir du théorème de Hellmann-Feynman [130], nous pouvons écrire les dérivées première et seconde de l'énergie de l'état fondamental sous la forme [12] :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} d\mathbf{r} \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int n_\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r} \quad (3.55)$$

La résolution de ce problème nécessite le calcul de la densité électronique de l'état fondamental $n_\lambda(\mathbf{r})$ à partir de la DFT ainsi que sa réponse linéaire à une distorsion nucléaire $\partial n_\lambda(\mathbf{r}) / \partial \lambda_i$.

Pour ces équations, on a supposé que le potentiel agissant sur les électrons est une fonction différentiable par rapport au paramètre $\lambda_i = R_K$. La variation de la densité électronique, $\partial n_\lambda(\mathbf{r}) / \partial \lambda_i$, qui apparaît maintenant dans l'équation 3.55, peut être évalué par une linéarisation des équations de Kohn-Sham. Nous appellerons ce terme, $\partial n_\lambda(\mathbf{r}) / \partial \lambda_i$, la fonction de réponse de la densité électronique.

La façon de procéder consiste donc à modifier le potentiel effectif et à modifier la fonction d'onde. La linéarisation de l'équation 3.35 nous conduit à :

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.56)$$

La variation des orbitales de Kohn–Sham, $\Delta \psi_n(\mathbf{r})$, est obtenue par la théorie des perturbations du premier ordre, ainsi, après avoir introduit des perturbations dans l’hamiltonien, comme proposé dans la référence [131], l’équation de Schrödinger est prise à une expression de la forme :

$$H^0 |\psi_n^1\rangle + H^1 |\psi_n^0\rangle = \varepsilon^0 |\psi_n^1\rangle + \varepsilon^1 |\psi_n^0\rangle \quad (3.57)$$

En regroupant les termes de l’équation 3.57, la correction du premier ordre des fonctions d’onde peut être calculée en résolvant l’équation de Sternheimer [132] :

$$\begin{aligned} (H^0 - \varepsilon_n^0) |\psi_n^1\rangle &= - (H^1 - \varepsilon_n^1) |\psi_n^0\rangle, \\ (H_{SCF} - \varepsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle &= - (\Delta V_{SCF} - \Delta \varepsilon_n) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (3.58)$$

Avec

$$H^0 = H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \quad (3.59)$$

Où H_{SCF} , est l’hamiltonien auto-cohérent non perturbé, et ε^0 est l’énergie pour l’un des états de Kohn-Sham. Il est auto-cohérent car la variation de l’hamiltonien H^1 dépend d’un changement ψ_n^1 . La variation du potentiel $\Delta V_{SCF}(\mathbf{r})$ est implicite dans la variation de l’hamiltonien H^1

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{\partial v_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \quad (3.60)$$

Où l’équation 3.60 est la correction du premier ordre du potentiel autocohérent. La perturbation du premier ordre $\psi_i^1 = \Delta \psi_i$, donnée dans l’équation 3.57, peut être exprimée comme une somme sur le spectre des états occupés et inoccupés de l’hamiltonien non perturbé, ainsi par la théorie des perturbations, nous avons :

$$\Delta \psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle}{|\varepsilon_n - \varepsilon_m|} \quad (3.61)$$

Ce qui montre que la contribution à la réponse dans la densité de charge électronique qui vient du produit des états occupés s’annulent. Ici, nous ne faisons qu’une somme sur les états inoccupés, car la somme sur les états occupés s’annule pour ce changement de densité.

Le membre gauche de l’équation 3.57 est singulier car l’opérateur linéaire a une valeur propre pour laquelle il s’annule. Cependant, on observe que la réponse du système à une perturbation externe ne dépend que de la composante de la perturbation qui couple les multiples états occupés avec les états vides. Mais en plaçant le côté droit de l’équation 3.61 avec $-P_c \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) |\psi_n\rangle$, où $-P_c$ est le projecteur sur la variété d’états vides et en ajoutant au côté gauche l’opérateur linéaire $H_{SCF} - \varepsilon_n^0$, un opérateur qui est un multiple du projecteur sur la variété des états occupés, $-P_v$, nous amène à n’avoir aucune singularité :

$$(H_{SCF} - \alpha P_v - \varepsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle = -\alpha P_c \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) |\psi_n\rangle \quad (3.62)$$

Le parallèle entre les équations de Kohn-Sham et les équations perturbées est observé, c'est ainsi qu'en pratique ce que on résout au final est un système d'équations linéaires au moyen d'un cycle auto-cohérent comme en DFT, donc en DFPT nous devons linéariser le potentiel de Hartree, le potentiel d'échange et de corrélation et si nous avons des orbitales dans ce cas quadratique, nous devons donc linéariser, donc, afin de résoudre cette équation, nous devons nous baser sur la théorie des perturbations du premier ordre, dans laquelle pour la correction des orbitales occupées implique de connaître tous les états excités.

Étant donné que les degrés de liberté via les perturbations du déplacement atomique, les champs électriques homogènes et les contraintes sont généralement étroitement liés, des techniques de formulation et de calcul pour dériver les caractéristiques de réponse des matériaux dans le contexte du DFPT ont été établies étape par étape. La piézoélectricité, par exemple, a un impact sur les caractéristiques élastiques et diélectriques. Par conséquent, lors du calcul des caractéristiques liées, une plus grande prudence est requise. Hamann et al. ont montré en 2005 qu'en traitant des déformations homogènes dans le cadre de DFPT [133], les tenseurs élastiques et piézoélectriques peuvent être calculés efficacement. Dans cette partie, nous verrons comment les caractéristiques piézoélectriques sont exprimées dans le cadre DFPT. La notation à somme implicite d'Einstein est utilisée dans chaque formulation. Les directions cartésiennes x , y et z sont notées i . La notation Voigt typique est la souscription de j et $k = 1, \dots, 6$. (représente les directions de xx , yy , zz , yz , zx et xy). Les degrés de liberté dans la cellule sont désignés par les indices m et n . Parce que chaque atome a trois degrés de liberté sur les axes x , y et z , ils varient de 1 à $3i$, où i est le nombre d'atomes irréductibles.

L'énergie totale du matériau sous perturbation du déplacement atomique u , du champ électrique σ et de la déformation η , est définie comme suit

$$E(u, \sigma, \eta) = \frac{1}{\Omega_0} [E^0 - \Omega \sigma \cdot P] \quad (3.63)$$

où E^0 est l'énergie totale du matériau sous l'état fondamental, Ω_0 est le volume de la cellule unitaire (plus petite unité de répétition du cristal), Ω est le volume déformé de la cellule unitaire et P est la polarisation électrique. Le tenseur fonctionnel de réponse suivante peut être obtenu par différentielle du second ordre de diagramme 3.4.

3.3.11.1 Propriétés piezoelectrique et la théorie de polarisation

Le coefficient piézoélectrique e peut être calculé dans DFPT en utilisant l'approche Berry-phase suggérée par Bernardini, Fiorentini et Vanderbilt [134]. La théorie moderne de la polarisation est née de la nature contradictoire de la description classique des solides périodiques. Classiquement, la polarisation est comprise comme un déplacement des ions dans un solide, et en additionnant la distribution de charge dans un volume donné, la polarisation totale par unité de volume pourrait être dérivée. Cependant, lorsque l'on considère des solides périodiques, la même structure peut donner une pléthore de valeurs de polarisation valides en fonction de l'unité de volume considérée. Cette approche se concentre sur l'étude de la façon dont la polarisation dans le matériau change lorsqu'une contrainte lui est appliquée. La polarisation totale P est donnée par

$$P = P^{eq} + \delta P \quad (3.64)$$

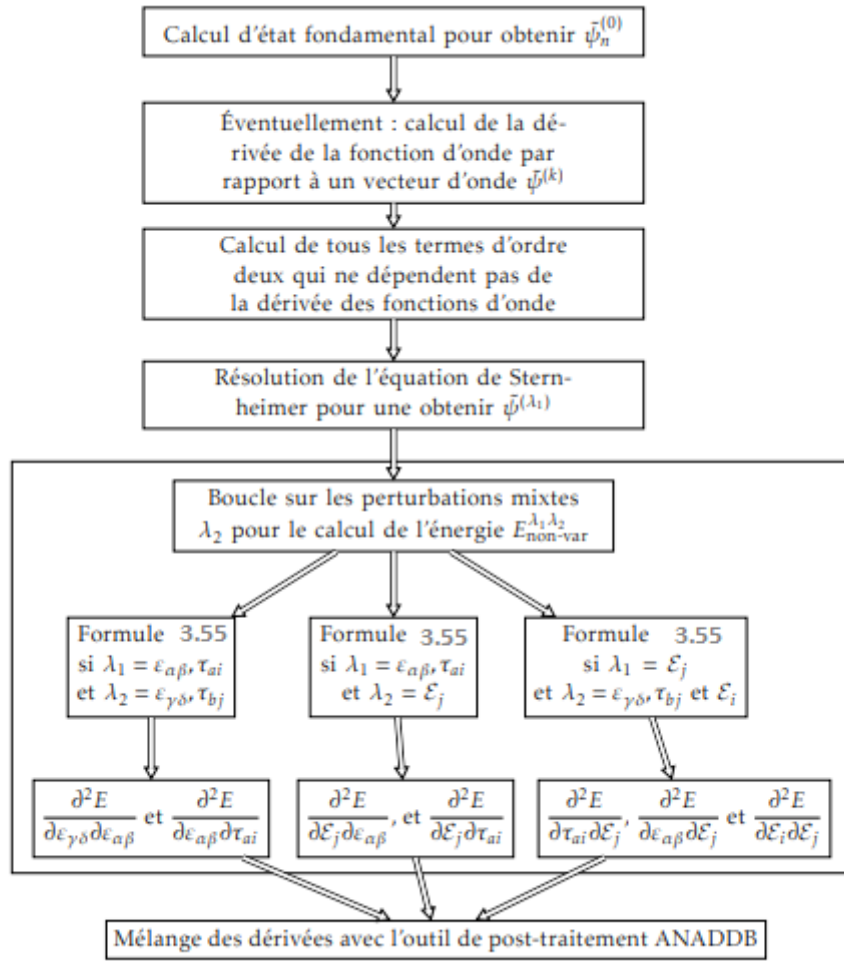


FIGURE 3.2 – diagramme schématisant le calcul DFPT in abinit code.

où $\mathbf{P}^{eq}$ est la polarisation de la structure d'équilibre et $\delta\mathbf{P}$ est la polarisation piézoélectrique. La partie piézoélectrique dans le régime linéaire est donnée par

$$\delta P_i = \sum_j e_{ij} \epsilon_j \quad (3.65)$$

où ϵ_j est la composante de déformation.

La constante piézoélectrique la plus basique et la plus physiologiquement compréhensible est la suivante :

$$e_{\alpha j} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial \eta_j} \quad (3.66)$$

Il ressort clairement de cette formulation que la constante piézoélectrique $e_{\alpha j}$ est une mesure du décalage de polarisation provoqué par la contrainte externe. Les changements de polarisation impliquent à la fois des contributions électroniques (terme d'ions bloqués) et dynamiques lorsque les emplacements atomiques se déplacent en réponse à la contrainte (terme de contrainte interne). Le terme de déformation interne de la constante piézoélectrique s'écrit comme suit :

$$\hat{e}_{\alpha j} = \frac{1}{\Omega_0} Z_{m\alpha} \left(K^{-1} \right)_{mn} \Lambda_{nj} \quad (3.67)$$

le terme ionique est exprimé comme suit :

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma_{\alpha} \partial \eta_j} \right|_u \quad (3.68)$$

la constante piézoélectrique appropriée peut être obtenue par la somme des équations (3.67) et (3.68) :

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \sigma_{\alpha} \partial \eta_j} \right|_u + \frac{1}{\Omega_0} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nj} \quad (3.69)$$

Ici, les premiers et deuxièmes termes du membre de droite dans l'équation (3.69) sont respectivement le terme d'ion bloqué et le terme de déformation interne. Le premier montre la contribution électronique en ignorant l'effet de relaxation atomique, et le second montre la contribution ionique incluant la réponse du déplacement atomique à la $Z_{m\alpha}$, la matrice de constante de force k_{mn} et le tenseur de déformation interne Λ_{nj} sont les dérivées secondes de l'énergie par rapport au déplacement et au champ électrique, aux paires de déplacements, et au déplacement et à la déformation, respectivement. Le terme de déformation interne des constantes de contrainte piézoélectrique peut être encore décomposé en contributions atomiques individuelles lorsque les tenseurs de deuxième dérivée ci-dessus sont complètement obtenus.

La constante piézoélectrique e (Eq.3.66) est communément appelée « constante de déformation piézoélectrique » dans ce contexte. Le contrôle de la contrainte (champ électrique) est en revanche bien plus naturel et simple que le contrôle de la déformation. La constante de déformation piézoélectrique $d_{\alpha j}$ est généralement déterminée dans ce cas. Elle peut être calculée à partir de la constante de déformation piézoélectrique $e_{\alpha j}$ en utilisant la formule :

$$d_{\alpha j} = s_{jk} e_{\alpha k} \quad (3.70)$$

où s_{jk} est la compliance élastique, qui est donnée par la matrice inverse des constantes élastiques c_{jk} .

3.3.11.2 Propriétés élastiques

La première étape du processus de calcul des propriétés piézoélectriques à partir d'une approche théorique consiste à calculer les propriétés élastiques du matériau. Les propriétés élastiques d'un matériau sont un élément clé dans la description de ses propriétés mécaniques, et elles sont particulièrement importantes pour les films minces, car la relation contrainte/déformation entre le substrat et le film détermine si le film adhère ou non au substrat. Si les paramètres de maille diffèrent trop entre le film et le substrat et que le film n'est pas assez élastique, alors le film ne pourra pas adhérer au substrat. L'élasticité est également une propriété importante relative à la réponse piézoélectrique.

Dans l'approche DFPT, le tenseur des constantes élastiques est obtenu analytiquement, en considérant les déformations comme la perturbation. La base théorique a été mise en avant il y a quelques décennies avec d'autres développements et implémentations émergeant récemment. Notamment dans l'implémentation ABINIT la perturbation par rapport aux déformations est décrite en utilisant la métrique du groupe de points. La résolution du développement de perturbation dans un cadre de coordonnées réduit plutôt que cartésien a l'avantage d'être universel et indépendant de la symétrie. La dérivée d'énergie nue du second ordre par rapport à deux

déformations η_i et η_j pour des positions atomiques fixes, à savoir la dérivée sans tenir compte des réarrangements atomiques dus à la déformation elle-même ($s=0$), donne les constantes élastiques des ions clampés :

$$\overline{C}_{ij} = \frac{1}{\Omega} \frac{dE^2}{d\eta_i d\eta_j} \quad (3.71)$$

Les constantes élastiques des ions relaxés sont obtenues en corrigeant les constantes élastiques des ions bloqués ci-dessus comme suit :

$$C_{ij} = \overline{C}_{ij} - \frac{1}{\Omega} \Lambda_{ni} \left(K^{-1} \right)_{nj} \Lambda_{nj} \quad (3.72)$$

C_{ij} peut être plus ou moins simple, car de nombreux composants sont nuls en raison de la symétrie des points dans la structure. Pour les cristaux cubiques, il n'y a que 3 constantes élastiques indépendantes (C_{11}, C_{12} et C_{44}), et pour les cristaux hexagonaux, il y en a 5 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ et C_{44}). La matrice constante élastique pour les cristaux hexagonaux en entier est

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

Et la matrice constante élastique pour les cristaux cubic,

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.74)$$

Ces formulations sont implémentées dans des progiciels de simulation de premier principe spécifiques tels que ABINIT et Vienna ab initio simulation package (VASP) [135], et les constantes piézoélectriques peuvent être calculées quotidiennement. Dans la section suivante, nous montrerons comment le calcul DFPT donne précisément les propriétés piézoélectriques des matériaux ferroélectriques.

3.4 Code ABINIT

Le code ABINIT est un progiciel informatique spécialisé dans les calculs ab initio. Il se compose d'un code principal et d'autres applications utilitaires. C'est le résultat des efforts et de la collaboration d'un groupe d'informaticiens de plusieurs pays qui souhaitent développer un outil robuste et utile pour effectuer des calculs de propriétés physiques. Le logiciel ABINIT est publié sous la licence publique générale GNU et il est disponible sur un site Web public [10,11]. Le programme ABINIT contient divers calculs basés sur la densité fonctionnelle qui couvrent un large éventail de propriétés telles que le calcul des paramètres de cellule d'équilibre et des

positions atomiques, les propriétés vibrationnelles, la prédiction de la (méta)stabilité ou de l'instabilité de phase, les propriétés élastiques, les propriétés diélectriques et piézoélectriques, propriétés optiques non linéaires, comportement thermodynamique (entropie, énergie libre, chaleur spécifique), propriétés électroniques (caractérisation métal/isolant) et bien d'autres.

Voici quelques-uns des calculs les plus importants effectués par ABINIT : (i) calculs électroniques de l'état fondamental qui permettent de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes constitués d'électrons et de noyaux, de molécules et de solides, dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant des pseudopotentiels et une base d'onde plane ; (ii) des calculs liés à la structure qui permettent d'optimiser la géométrie ou d'effectuer une simulation de dynamique moléculaire en utilisant ces forces, en fonction des forces et contraintes DFT. Enfin, (iii) la mise en œuvre du programme de la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) est utilisée pour effectuer des calculs de fonctions de réponse telles que les vibrations et les propriétés diélectriques ou piézoélectriques. Ce type de calcul permet de considérer les réponses aux déplacements atomiques et aux champs électriques statiques homogènes, produisant la génération de matrices dynamiques à des vecteurs d'onde sélectionnés, les charges effectives de Born et la constante diélectrique. Avec ABINIT, il est possible de gérer différentes approximations de la fonctionnelle énergétique d'échange-corrélation telles que plusieurs versions de l'approximation de la densité locale et de l'approximation du gradient généralisé. De plus, il existe une vaste bibliothèque de pseudopotentiels de conservation de norme pour l'ensemble du tableau périodique.

3.5 Modélisation et analyse des propriétés des matériaux

Une fois le matériau découvert et ses différentes propriétés prédites par l'une des méthodes de modélisation comme la méthode quantique, il est nécessaire d'évaluer ces propriétés par un autre processus de modélisation avant de se tourner vers l'expérimentation et la fabrication pour gagner à la fois en effort et en temps.

De plus, des modèles de matériaux et des outils de simulation sont nécessaires pour éliminer le cycle d'essais et d'erreurs lors du développement des matériaux, des composants et des processus de fabrication afin de tenir compte des scénarios de charge complexes et de prédire avec précision le comportement des matériaux et composants existants, ainsi que ceux en développement.

L'une des méthodes utilisées dans cet aspect est la méthode des éléments finis, que nous aborderons brièvement pour modéliser des matériaux piézoélectriques calculés par des méthodes de mécanique quantique.

3.5.1 La méthode des éléments finis (FEM)

FEM : est une solution numérique à un problème difficile qui permet certaines erreurs, développée par des ingénieurs au milieu des années 1950. Il est généralement utilisé lorsqu'une équation mathématique est trop difficile à résoudre à l'aide de méthodes classiques. Imaginez la déconstruction d'un grand problème en une série de problèmes plus petits pour appréhender FEM ("éléments finis"). Cela facilite l'examen de l'ensemble de la situation. Lorsque les ingénieurs ont besoin de construire une conception flexible mais pas idéale pour un objectif donné, ils utilisent FEM.

Ainsi, l'équation de base pour l'analyse par éléments finis est

$$\frac{\partial F}{\partial p} = 0 \quad (3.75)$$

Où F est l'énergie fonctionnelle et p est le potentiel de point de grille inconnu à déterminer (le potentiel en mécanique est le déplacement.). Ceci est basé sur le concept de travail virtuel, qui affirme que si une particule est en équilibre, sous un ensemble de forces, alors le travail virtuel pour tout déplacement est nul. Chaque élément fini aura une fonction énergétique distincte.

En minimisant la fonctionnelle énergétique, la technique des éléments finis obtient la solution appropriée pour chaque modèle d'éléments finis. La définition de la dérivée de la fonctionnelle par rapport au potentiel de point de grille inconnu à zéro donne le minimum de la fonctionnelle.

Prenons le problème des équations piézoélectriques et électromécaniques

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} - e_{kij}E_k, \quad (3.76)$$

$$D_i = e^{ikl}\varepsilon_{kl} + \epsilon_{ik}E_k \quad (3.77)$$

Où C_{ijkl} , ϵ_{kl} et e^{ikl} sont respectivement des constantes élastiques, diélectriques et piézoélectriques. Le tenseur de déformation de Cauchy ε_{kl} est défini comme :

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k}) \quad (3.78)$$

Avec des influences magnétiques négligeables, la composante vectorielle du champ électrique est irrotationnelle et peut être exprimée en termes de potentiel électrique, comme suite :

$$\varepsilon_{ijk}E_iE_j = 0 \Rightarrow E_i = -\phi_{,i} \quad (3.79)$$

L'équilibre mécanique peut être exprimé comme suit en utilisant la notion de travail virtuel pour chaque variable admissible du champ de déplacement u_i et du potentiel :

$$\int_{\Omega} (\sigma_{ij,j} + \rho f_i^B - \rho \ddot{u}_i) \delta u_i d\Omega + \int_{\Omega} D_{i,i} \delta \phi d\Omega = 0. \quad (3.80)$$

L'équation (3.80) peut être réécrite comme suit en utilisant le théorème de divergence et la condition aux limites :

$$-\int_{\Omega} \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} d\Omega + \int_{\Omega} D_i \delta E_i d\Omega - \int_{\Omega} \rho \ddot{u}_i \delta u_i d\Omega + \int_{\Omega} \rho f_i^B \delta u_i d\Omega + \int_{\partial\Omega} f_i^b \delta u_i dS + \int_{\partial\Omega} q^s \delta \phi dS = 0 \quad (3.81)$$

L'équation variationnelle (3.81) peut être exprimée en utilisant des équations constitutives et les hypothèses de charge libre nulle et de potentiel induit nul.

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} (C_{ijkl}\varepsilon_{kl}\delta\varepsilon_{ij} - e_{kij}E_k\delta E_i) d\Omega + \int_{\Omega} \rho \ddot{u}_i \delta u_i d\Omega - \int_{\Omega} \rho f_i^B \delta u_i d\Omega \\ & = \int_{\partial\Omega} f_i^b \delta u_i dS + \int_{\partial\Omega} q^s \delta \phi dS + \int_{\Omega} e_{ijk}E_k\delta\varepsilon_{ij} d\Omega + \int_{\Omega} \epsilon_{ik}E_k(\psi)\delta E_i d\Omega \end{aligned} \quad (3.82)$$

Le champ de déplacement u et le potentiel électrique $\{\varphi\}$ sur l'élément peuvent être définis en termes de déplacements nodaux u_i et de potentiels électriques nodaux $\{\varphi_i\}$ en utilisant des

fonctions de forme correspondantes définies comme $[N_u]$ et $[N_\varphi]$, comme dans les équations (3.83) et (3.84), respectivement.

$$\{u\} = [N_u] \{u_i\} \quad (3.83)$$

$$\{\varphi\} = [N_\varphi] \{\varphi_i\} \quad (3.84)$$

Les équations (3.85) et (3.86), respectivement, relient le vecteur de déformation et le champ électrique E au champ de déplacement u et au potentiel électrique.

$$\{\varepsilon\} = [D]\{u\} \quad (3.85)$$

$$\{E\} = -\nabla\varphi \quad (3.86)$$

Ici, $[D]$ est l'opérateur de dérivation défini comme :

$$[D] = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \end{bmatrix}^T, \quad (3.87)$$

Nous obtenons la formulation électromécanique couplée pour le matériau piézoélectrique exprimée sous forme de matrice discrète en substituant les équations (3.83) et (3.84) pour la déformation et le champ électrique dans les principes variationnels.

$$\begin{bmatrix} [M] & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ddot{u}_i \\ \ddot{\phi}_i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} [K_{uu}] & [K_{u\phi}] \\ [K_{\phi u}] & [K_{\phi\phi}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_i \\ \phi_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_i \\ g_i \end{bmatrix} \quad (3.88)$$

3.6 ONSCALE Code

Onscale est un programme de simulation multiphysique et un solveur d'analyse par éléments finis multiplateforme (<https://onscale.com/>). Avec OnScale, il existe une possibilité de mise en œuvre un grand nombre de simulations multiphysiques 3D complètes en parallèle pour créer de véritables prototypes numériques - des représentations numériques d'appareils physiques de haute technologie qui capturent le comportement complet d'un appareil sur son enveloppe de fonctionnement.

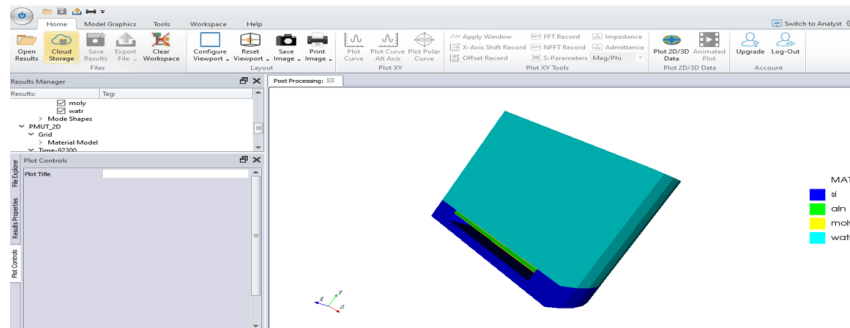


FIGURE 3.3 – Interface graphique du ONSCALE (fenêtre de modèle)

L'aspect physique dépend des équations formatives pour chaque propriété intégrée. Par exemple, les propriétés piézoélectriques dépendent des équations piézoélectriques décrites dans

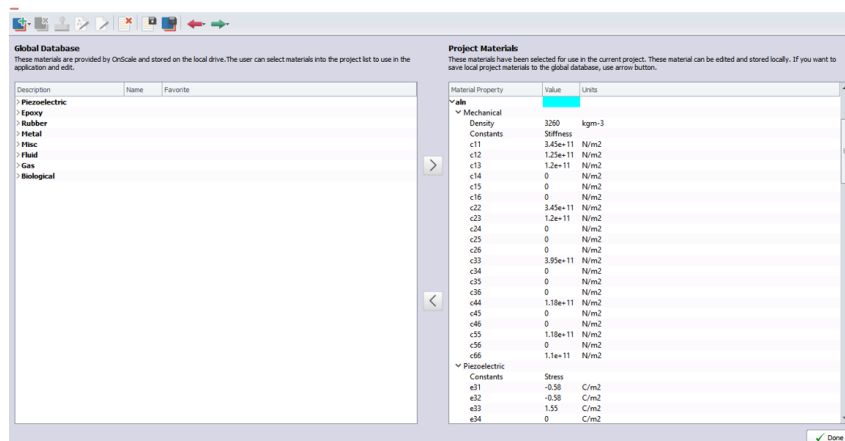


FIGURE 3.4 – Interface graphique du ONSCALE (fenêtre de paramètres).

le premier chapitre, et ainsi de suite avec le reste des propriétés. Le langage de programmation utilisé dans ce programme est Python.

Dans la plate-forme de simulation Onscal, un aspect de simulation spécial est fourni gratuitement à des fins pédagogiques et académiques. Grâce à elle, nous pouvons concevoir un modèle de simulation pour certains appareils utilisés dans la vie, en fonction des propriétés calculées ou testées précédemment.

3.7 Conculsion

Ce chapitre traite du formalisme DFT, qui est basé sur la densité électronique comme variable de base plutôt que sur la fonction d'onde comme dans les méthodes Hartree et Hartree-Fock. Le principe de la DFT nécessitant la connaissance de la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation pour arriver à une densité électronique tout aussi précise ; et le fait que plus la connaissance de l'énergie d'échange et de corrélation est précise, plus les distributions seront précises.

De plus, une approche sophistiquée de la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité a été brièvement décrite. Dans le cadre du calcul des premiers principes, DFPT peut calculer avec succès la dérivée seconde de l'énergie totale en ce qui concerne le déplacement atomique. Nous pouvons prédire les constantes piézoélectriques, les constantes diélectriques, les constantes élastiques et les relations de dispersion des phonons de toute structure cristalline en utilisant l'approche DFPT.

Enfin, la dernière section de ce chapitre se concentre sur une brève explication descriptive des logiciels ABINIT et ONSCALE, qui sont écrits en langages FORTRAN et PYTHON. Le premier est basé sur les formalismes DFT et DFPT, et qui implémente le concept d'ondes planes augmentées linéarisées (PP-PW), avec des potentiels d'échange et de corrélation variés (LDA, GGA, etc.) et donne des résultats probants et très judicieux concernant les différentes propriétés d'un matériau : structurelle, électronique, élastique, piézoélectrique et diélectrique. Le deuxième logiciel est basé sur la méthode des éléments finis et l'équation thermodynamique des propriétés des matériaux.

Résultats et discussion

4.1 Introduction

La capacité des dispositifs piézoélectriques à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa a stimulé des progrès significatifs dans la recherche sur les matériaux piézoélectriques. Cependant, selon la loi de la restriction des substances dangereuses, le plomb doit être retiré des céramiques piézoélectriques actuellement utilisées. Parallèlement à l'augmentation de la part de marché et aux meilleures performances des piézoélectriques sans plomb, la prise de conscience croissante que l'utilisation du plomb dans les matériaux piézoélectriques doit être limitée a accéléré le développement des céramiques piézoélectriques sans plomb. Certains dispositifs hautes performances basés sur des céramiques piézoélectriques sans plomb ont été décrits et leurs applications devraient se développer dans le future.

Ces dernières années, les pérovskites à base de Bi ont suscité un intérêt croissant en tant qu'alternative moins toxique au matériau ferroélectrique le plus largement utilisé, le titanate de zirconate de plomb [64, 65]. Parmi les oxydes de pérovskite de bismuth, BiAlO_3 a été étudié depuis le premier rapport théorique [136], dans lequel une grande polarisation ferroélectrique a été prédite avec la valeur de 151.91 C/cm^2 pour la structure trigonal de l'état fondamental (groupe d'espace $R3c$).

L'aluminate de bismuth (BiAlO_3) appartient à la famille des pérovskites de formule générale ABO_3 et a la structure hexagonale (ou rhomboédrique) à température ambiante de groupe spatial $R3c$ ($n^\circ : 161$). Les oxydes de pérovskite sont des matériaux utiles pour une variété d'applications. La ferroélectricité, la piézoélectricité et la semi-conductivité sont toutes des propriétés uniques des oxydes de type pérovskite. Les pérovskites bi-contenantes et les composés similaires de type pérovskite ont récemment suscité beaucoup d'intérêt en tant que matériaux ferroélectriques et multiferroïques sans plomb [137, 138].

BiAlO_3 a été synthétisé en utilisant une méthode haute pression et haute température à 6 GPa et 1273-1473 K, comme décrit par belik et al. [139]. Ils ont également utilisé la spectroscopie Raman pour étudier les Propriétés vibrationnelles du BiAlO_3 hexagonal. De plus, les composés BiXO_3 avec X magnétique (par exemple, Fe, Mn, Co, Cr, etc.) ont récemment suscité beaucoup d'intérêt en tant que multiferroïques [140]. Seuls BiAlO_3 et BiInO_3 présentent des structures cristallines de pérovskite polaire parmi les composés BiXO_3 simples. À température ambiante, BiAlO_3 a une variété de Propriétés fascinantes et de différentes formations.

BiAlO_3 cristallise dans une structure $R3c$ non centrosymétrique. Les cristaux non centro-

symétriques ont des propriétés importantes telles que la ferroélectricité, la pyroélectricité, la piézoélectricité et des propriétés optiques non linéaires de second ordre. Wang et al. [140] ont étudié la structure, les propriétés électroniques, les modes de phonons à centre de zone et l'instabilité structurale des composés BiXO_3 cubiques. De plus, les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du BiAlO_3 cubique [141] et hexagonal [142] ont été étudiées en utilisant la méthode du premier principe (ou *ab initio*). Cependant, de nombreuses propriétés du rhomboédrique BiAlO_3 ne sont pas étudiées théoriquement.

L'un des groupes importants de matériaux que nous allons étudier également est le nitrure d'aluminium (AlN) de type structure wurtzite. Les films minces à base de nitrure d'aluminium (AlN) offrent des alternatives prometteuses en raison d'une puissance de sortie comparable combinée à un facteur de qualité extrêmement élevé. De plus, sa réponse piézoélectrique a une stabilité à haute température jusqu'à 1150 °C [143]. L'inconvénient majeur de la wurtzite AlN est qu'elle présente un faible module piézoélectrique de $d_{33} = 5.5 \text{ pC/N}$ par rapport à 290 pC/N de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

L'amélioration des propriétés ferroélectriques, à la fois de la polarisation spontanée et de la température de Curie sous pression négative, avait été prédite dans le passé à partir des premiers principes et récemment confirmée expérimentalement [144]. En revanche, les propriétés piézoélectriques devraient augmenter par pression positive, par rotation de polarisation. Étant donné qu'une pression élevée dans la transition de phases modifie les diverses propriétés des matériaux, nous utilisons une pression positive pour améliorer les propriétés piézoélectriques et élastiques.

D'autre part, Une autre grande famille de matériaux est celle des composés ABC demi-Heusler (type de structure MgAgAs , aussi appelée composés semi-Heusler ou Juza-Nowotny). Les composés semi-conducteurs demi-Heusler sont particulièrement intrigants. Ceux-ci peuvent présenter des propriétés fonctionnelles liées à la polarisation électrique en tant qu'isolants, mais ces propriétés ont reçu peu d'attention. Récemment, il a été démontré que les formulations de demi-Heusler ont une propriété piézoélectrique élevée [8]. Certains composés ont un coefficient piézoélectrique inverse plus élevé que le PZT. A cet égard, et compte tenu de la facilité des structures cubiques par rapport au reste des structures, nous continuons à rechercher des matériaux piézoélectriques pouvant être fabriqués dans le futur.

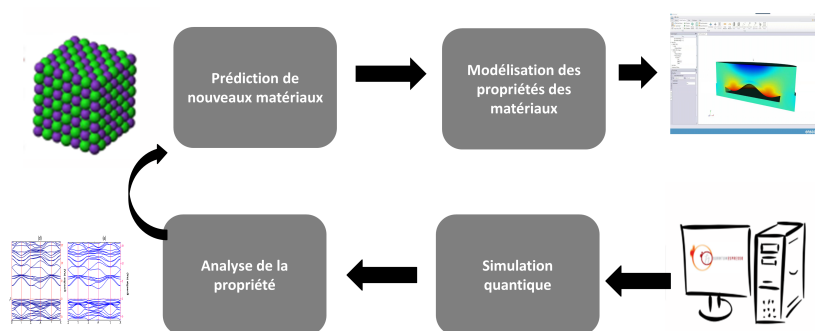


FIGURE 4.1 – Une illustration simplifiée de la méthode de calculs et des résultats de nos travaux

La première section de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques, piézoélectriques, diélectriques et électromécaniques des matériaux BiAlO_3 de type

pervoskite et AlN de type wurtzite sous pression à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la théorie fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) et intégrée dans le code ABINIT.

Dans la deuxième section, des techniques de premiers principes (DFT et DFPT) sont utilisées pour prédire la réponse piézoélectrique et les propriétés associées des composés demi-Heusler. Une étude à moyen débit d'un grand nombre de combinaisons potentielles est réalisée, aboutissant à la découverte de composés performants pour une utilisation pratique.

Dans la dernière section, à l'aide de logiciel ONSCALE (basé sur les équations physiques, électroniques et mécaniques du matériau) nous appliquons nos résultats obtenus sur les propriétés piézoélectriques du composé (BiAlO_3) dans un modèle ultrasonore, ce qui a permis de discuter la possibilité de remplacer les matériaux piézoélectriques contenant du plomb.

4.2 Détails de Calculs

Les calculs des premiers principes dans le cadre de la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT) se sont avérés les plus fiables pour obtenir des propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques (Figure 4.1). C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'utiliser cette méthode. Le potentiel d'échange et de corrélation est évalué en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) et approximation de la densité locale (LDA) en utilisant le schéma de Perdew–Burke–Ernzerhof [128]. Les calculs ont été effectués avec le code ABINIT. Le choix de ce code a été motivé par son développement ouvert et récent dans le domaine des propriétés piézoélectriques et diélectriques. Ce code utilise l'approximation du pseudopotentiel et les ondes planes comme base pour le développement des orbitales de Kohn-Sham. Le pseudopotentiel utilisé est des pseudopotentiels non locaux à conservation de norme (Pseudodojo) générés par Van Setten, M. J., et al. [129].

Dans le système cristallin trigonal, BiAlO_3 peut être structuellement caractérisé par une cellule unitaire hexagonale ou rhomboédrique (primitive). La cellule unitaire rhomboédrique contient deux unités de formule pour un total de dix atomes. Les coordonnées hexagonales, les constantes de réseau et les angles pour BiAlO_3 sont convertis en coordonnées rhomboédriques. Les configurations électroniques Bi : $6s^2 6p^3$, Al : $3s^2 3p$ et O : $s^2 p^2$ ont été considérées comme des états de valence dans la construction des pseudopotentiels. Lors des calculs, nous n'avons pris que les électrons de valence des atomes. Car seuls ces électrons jouent un rôle important dans les propriétés physiques des cristaux. Les atomes sont autorisés à se détendre complètement en fonction de la position atomique et les paramètres de la cellule avec une précision inférieure à 0.005 eV/Å pour les forces. Dans le calcul de champ cohérent, la convergence pour la tolérance maximale sur le résidu au carré de la fonction d'onde est fixée à 1×10^{-20} .

La configuration électronique de AlN est Al : $\text{Ne } 3s^2 3p^1$ et N : $2s^2 2p^3$. Dans le calcul suivant, nous avons distingué les électrons de la couche interne Al ($1s^2 2s^2 2p^6$) et N ($1s^2$) des électrons de la bande de valence des couches Al ($3s^2 3p^1$) et N ($2s^2 2p^3$).

Avant de commencer le calcul des différentes propriétés physiques, il faut commencer par des tests de convergence sur deux paramètres essentiels : le premier est l'énergie critique « Cut-off Energy » E_{cut} , ce paramètre fixe la taille de l'onde plane de base utilisée dans le calcul ; il est donc important de faire un bon choix de ce paramètre. Le deuxième test est fait sur le nombre de k-points [122] pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Après avoir déterminé E_{cut} (60 et 50 Hartree pour BiAlO_3 et AlN respectivement) et le nombre de points k (nkpt $8 \times 8 \times 8$ et $8 \times 8 \times 6$ pour BiAlO_3 et AlN respectivement) qui donne la meilleure

convergence possible de l'énergie totale, ils sont ensuite utilisés pour calculer l'énergie totale pour différentes pressions. Dans notre calcul tout d'abord, nous avons utilisé l'algorithme de minimisation d'énergie de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [145] implémenté dans le code ABINIT pour trouver les paramètres de réseau d'équilibre a et c pour la structure de wurtzite. Ensuite, nous avons utilisé le DFPT pour calculer les paramètres élastiques, piézo-électriques et diélectriques.

4.3 Amélioration des performances piézoélectriques sous haute pression (BiAlO_3 et AlN)

4.3.1 Propriétés structurales

R3c- BiAlO_3

Les propriétés structurales doivent être calculées comme première étape de tout calcul théorique. Comme les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé, cet aspect fondamental est l'étape la plus critique dans le développement des calculs qui suivent. D'autre part, Un solide change de phase cristalline sous pression hydrostatique, et ce changement s'appelle transition de phase. Ce phénomène entraîne un changement dans la structure cristalline du solide (position des atomes, symétrie).

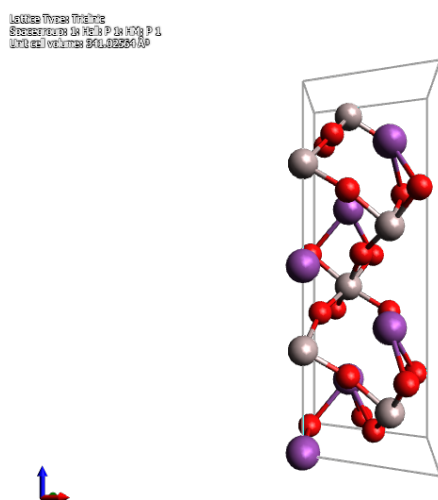


FIGURE 4.2 – Vues du Rhomboédrique R3c- BiAlO_3

Aux conditions ambiantes, BiAlO_3 a une structure de pérovskite trigonale non centrosymétrique (groupe d'espace R3c, paramètre de maille unitaire $a = 5.4327\text{\AA}$, $\alpha = 59.25^\circ$), dont : les ions Bi occupent le site A de 12 coordonnées, l'ion Al occupe le centre octaédrique de 6 coordonnées Site B.

D'un autre côté, les premiers principes de calcul ont été utilisés pour déterminer la nouvelle phase haute pression de BiAlO_3 [146], Où il a trouvé la transformation du composé BiAlO_3 de la phase rhomboédrique (R3c) à la phase orthorhombique (Pnma) à 11.8 GPa.

Les phases	$a(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	Atome, WP ¹	Position	B
R3c-BiAlO ₃	5.4676	59.9898	Bi, 2a	(0.0, 0.0, 0.0)	122.4
			Al, 2a	(0.2321, 0.2321, 0.2321)	
			O, 6 b	(0.5249, 0.4321, 0.9631)	
Expt [142]	5.4372	59.2502	Al, 2a	(0.2222, 0.2222, 0.2222)	121
			O, 6 b	(0.4907, 0.4354, 0.9482)	
Autres calculs [146]	5.4730	59.3800	Al, 2a	(0.2741, 0.2741, 0.2741)	121
			O, 6 b	(0.5462, 0.0746, 0.9865)	
Pnma-BiAlO ₃	5.442		Bi	(0.44, 0.25, 0.92)	128.4
	7.62		Al	(0.00, 0.001, 0.002)	
	5.39		O	(0.221, 0.082, 0.31)	
Autres calculs [146]	5.427		Bi	(0.4618, 0.2500, 0.0060)	
	7.612		Al	(0.00, 0.00, 0.00)	
	5.370		O	(0.21770.03320.2829)	

TABLE 4.1 – Paramètres structuraux calculés de R3c-BiAlO₃

Tout d’abord, Nous avons déterminés les paramètres structuraux BiAlO₃ dans les phases rhomboédrique et orthorombique en relaxant simultanément les cellules unitaires et les positions atomiques. La structure BiAlO₃ dans la cellule unitaire rhomboédrique est illustrée à la figure 4.2. Les calculs ont été effectués en supposant des valeurs convergées pour les constantes de réseau, l’angle et les positions atomiques dans les coordonnées réduites du tableau (4.1). Au cours des optimisations structurales, nous avons maintenu l’atome Bi fixé à l’origine. Les coordonnées des atomes Al et O sont indiquées dans le tableau (4.1). Les coordonnées des autres atomes peuvent être facilement obtenues en utilisant les opérations de symétrie du groupe spatial (R3c). Tous les calculs de BiAlO₃ ont été effectués en utilisant des constantes de réseau optimisées, des angles et des positions atomiques.

Les constantes de réseau d’équilibre calculées et les positions atomiques pour les deux phases R3c et Pnma sont répertoriées dans le tableau (4.1) avec les données expérimentales disponibles [142] et d’autres calculs [146]. Par rapport aux données expérimentales, les paramètres de réseau prédits pour la phase R3c ont une précision avec une erreur de 0.35%, ce qui confirme la fiabilité de l’approche employée.

En termes de calculs théoriques, nos résultats pour a sont en excellent accord avec ceux rapportés dans la référence, [139] et nos résultats GGA sont en bonne cohérence avec l’expérience [147]. Cependant, nous avons constaté que notre résultat pour la constante est supérieur à la valeur calculée par le LDA [148]. Bien sûr, cela n’est pas surprenant car cette approximation est une sous-estimation de la valeur de la constante de réseau, contrairement à l’approximation du gradient généralisé.

La variation des pressions de 0 à 10 GPa dans R3c-BiAlO₃ en fonction du paramètre de maille a , calculée et représentée sur la figure 4.3. Il est évident que lorsque la pression augmente, le rapport a/a_0 diminue, où a est le paramètre de maille d’équilibre à pression nulle. La distance entre les atomes, quant à elle, diminue lorsque la pression augmente. En conséquence, l’interaction répulsive entre les atomes est renforcée, ce qui rend la compression du cristal sous pression plus difficile. D’autre part, les constantes structurales pour différentes pressions, aucune donnée n’est disponible à notre connaissance et nos résultats sont prédictifs. En ce qui concerne le module de masse B , nos résultats sont plus proches de la valeur expérimentale [139] à pression

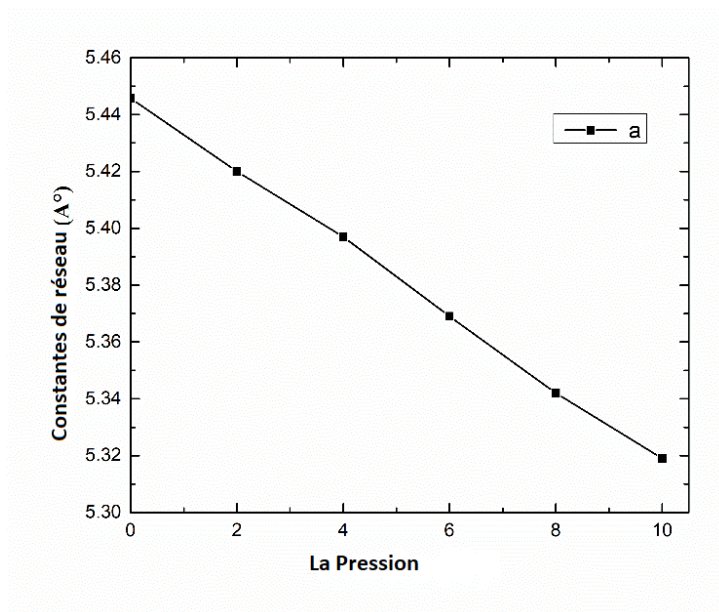


FIGURE 4.3 – Les variations des paramètres de maille dans la structure R3c-BiAlO₃ en fonction de la pression

nulle, et se sont avérés plus petits par rapport au résultat de LDA-DFT [148]. Cependant, il est très proche des valeurs de GGA-DFT.

wz-AIN

Les géométries optimales des cellules unitaires AIN ont été calculées à des valeurs constantes de différence de pression appliquée, où une optimisation complète du paramètre de réseau est effectuée à chaque pression. Le résultat des constantes de réseau d'optimisation a et

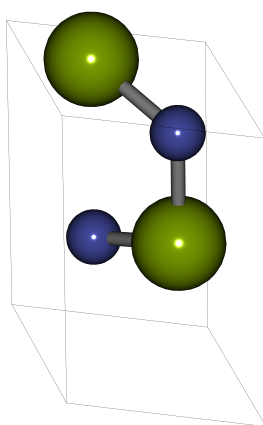


FIGURE 4.4 – Les cellules cristallines du wz-AIN

c, le rapport c/a , le paramètre interne u à pression nulle de la wurtzite AIN sont indiqués dans le tableau 1 avec l'approximation GGA. Les positions atomiques et les constantes de réseau ont

été optimisées en présence de la pression hydrostatique et en obtenant les pressions en fonction du volume pour calculer le module de compression B et la dérivée de pression du module de compression B' . De plus, les résultats empiriques et théoriques antérieurs présentés dans la littérature sont également cités à titre de comparaison.

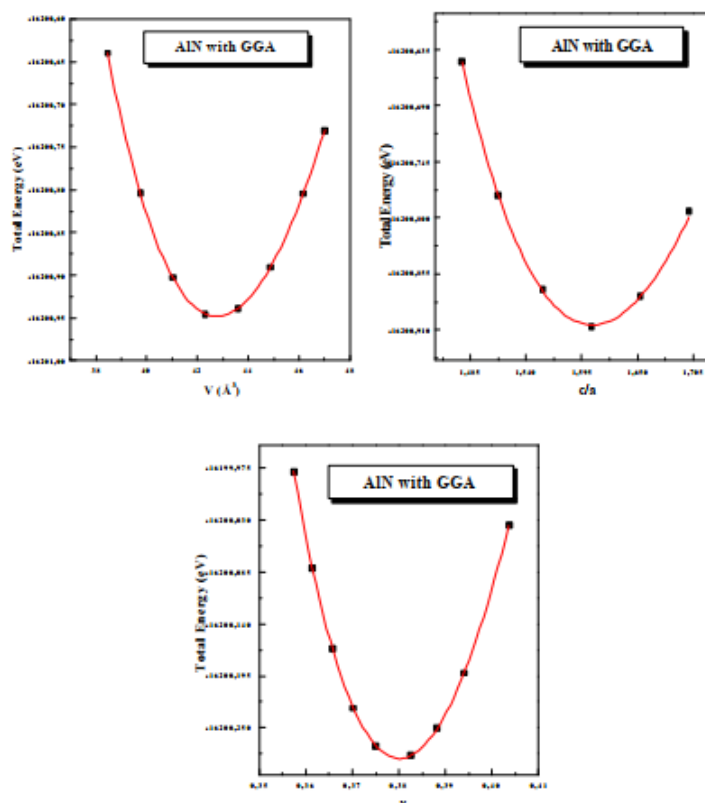


FIGURE 4.5 – Energie totale en fonction du volume, rapport c/a et u pour wurtzite AlN avec calcul GGA

Les énergies totales actuelles calculées en fonction des volumes de cellules unitaires $E(V)$ avec GGA sont tracées sur la figure 4.5. A partir de la figure 4.5, nous notons que les valeurs de calcul du volume optimal de GGA sont supérieures à celui de LDA [149] car le gradient de densité électronique est pris en compte. Par conséquent, nous trouvons que l'approximation GGA surestime par rapport à la référence [150].

AlN se transforme de la structure WZ en structure de sel gemme (RS) ($\text{Fm}\bar{3}m$) avec l'application de pression [151, 152]. Cette transition de phase affiche une hystérésis assez importante, avec persistance de l'état RS [151]. Ce comportement rend très difficile la localisation de la pression de coexistence des deux phases. Les constantes de réseau d'équilibre calculées et le module de compressibilité et sa dérivée pour les deux phases sont répertoriés dans le tableau 4.2 avec les données expérimentales disponibles [145] et d'autres calculs [150, 153].

D'après le tableau 4.2, on peut remarquer que la valeur de a , c et u a été sous-estimée à la lumière du LDA par rapport à l'expérience [145], et inversement, lorsque l'on utilise le GGA, où il apparaît surestimé. Les résultats de l'étude sont satisfaisants des résultats réels des méthodes DFT-LDA et DFT-GGA [150, 153]. En termes de calculs théoriques par rapport à ceux rapportés dans [154] en utilisant des approches d'ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel

Les phases	a	c	c/a	u	B	B'
Ce travail (phase wz)	3.128	5.008	1.603	0.3807	193.45	3.84
Exp. [145]	3.11	4.98	1.601	0.3812	210	—
Calc. LDA [150]	3.13	5.017	1.602	0.3812	—	—
Calc. GGA [153]	3.125	5.009	1.603	0.3817	190.47	3.8291
Ce travail (phase RS)	3.99				209	3.7
Exp. [145]	3.92				212	3.12
Calc. LDA [156]	3.92				210	3.17

TABLE 4.2 – Les paramètres structuraux de wurtzite AlN

tout électron, notre GGA donne une bonne cohérence avec l'expérience [155]. Afin d'analyser les propriétés structurales, et plus tard les propriétés mécaniques dérivées sous compression, les paramètres cellulaires et les volumes correspondants du composé wurtzite AlN à des pressions allant jusqu'à 40 GPa ont été analysés. En outre, Un excellent accord des paramètres cellulaires calculés et des volumes correspondants avec les données expérimentales dans des conditions normales pour la structure de la wurtzite (tableau 4.2) est une indication du bon choix de la méthode de calcul PBE.

Pour des pressions comprises entre 0 et 40 GPa, nos valeurs GGA pour a et c sont comparées à celles de [154] où elles apparaissent proches.

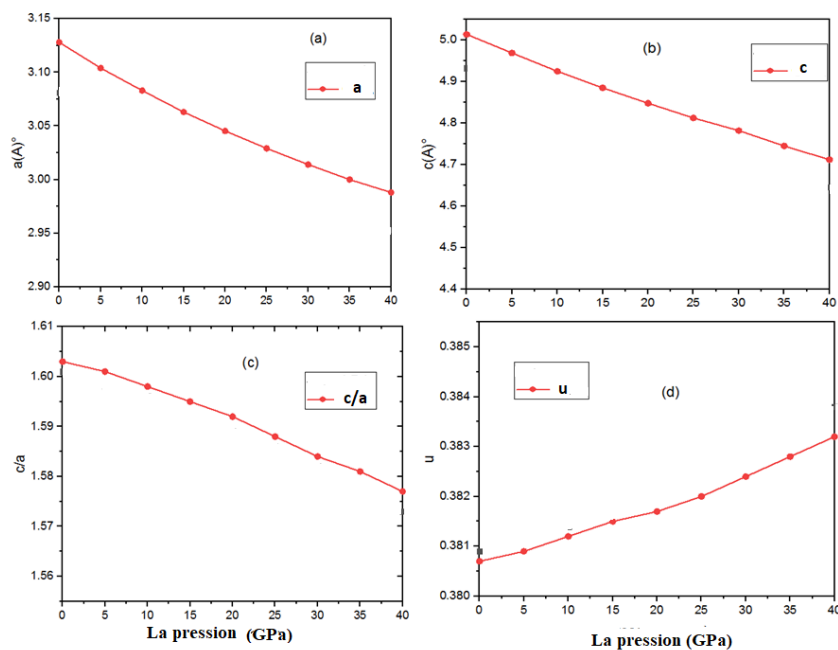


FIGURE 4.6 – La prerssion en fonction du constat a pour la wurtzite AlN avec calcul GGA

Tous les paramètres a, c, c/a et u sont représentés sur la Figure 4.6. Il convient cependant de noter que les résultats rapportés de notre GGA sont en bon accord avec ceux de [157]. Nos résultats GGA sont plus proches de l'expérience pour le module de masse à P=0 et se sont avérés plus petits en utilisant l'approche LDA plutôt que l'approche GGA. Nos valeurs pour c/a et u comparées à la structure idéale (c/a = 8/3 et u = 3/8), décrite dans le tableau 4.2 pour l'approche

GGA. Dans le travail actuel, le u calculé est en fort alignement avec celui expérimental décrit dans [145]. La figure 1 indique la dépendance à la pression du rapport (c/a) et u pour AlN , respectivement. Notez que le rapport c/a diminue également pour le composé d'intérêt à mesure que la pression augmente, tandis que u augmente.

4.3.2 Propriétés électronique

La théorie des bandes d'énergie des solides est un modèle scientifique qui permet la modélisation des niveaux d'énergie et est essentiel pour déterminer les propriétés électroniques et interpréter les multiples événements physiques qui se produisent dans les cristaux.

R3c- BiAlO_3

Les structures de bandes électroniques utilisant l'approximation (GGA-PBE) de la structure BiAlO_3 sous différentes pressions (0 et 10 GPa) le long des directions de symétrie sont présentées sur la figure 4.7.

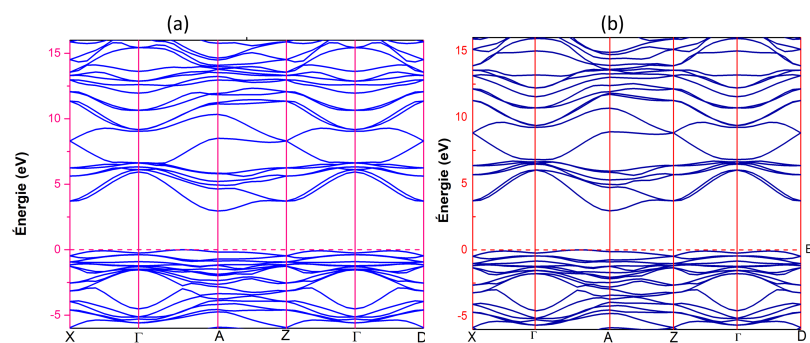


FIGURE 4.7 – Band structure de BiAlO_3 à (a) zéro et (b) 10 GPa

D'après la figure, 4.7, les structures de bande sont tracées avec les k points de haute symétrie choisis afin de générer les k points dans les k trajets souhaités. À partir des figures, on peut constater que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) se situent au point de symétrie A pour la structure BiAlO_3 . Fait intéressant, lorsque la pression a été augmentée à 10 GPa, le sommet de VB aux points de symétrie s'est déplacé vers le niveau de Fermi. D'autre part, les points de symétrie A et Γ se sont éloignés du niveau de Fermi, transformant le matériau en un semi-conducteur à bande interdite directe au point de symétrie A. Comme le montre la figure 4.7, la bande interdite E_g dérivée de la densité d'états (DOS) à pression ambiante et à 10 GPa est de 2.94 eV et 3.006 eV, respectivement. Ici, la bande de valence supérieure représente les états 2p de l'oxygène avec le mélange des états 6s du bismuth. La bande inférieure est constituée des états d'oxygène 2s tandis que la bande de conduction, quant à elle, comprend les états de bismuth 6p, d'oxygène 2p et d'aluminium 6p. Ce travail de structure de bande, en général, est en bon accord par rapport à la littérature précédente [142]. La bande de valence supérieure, comprise entre 0 eV et -6 eV, représente l'oxygène 2p avec un mélange d'états bismuth (6s, 6p, 3d) et aluminium (3s, 3p). Il y a un pic étroit autour de -8

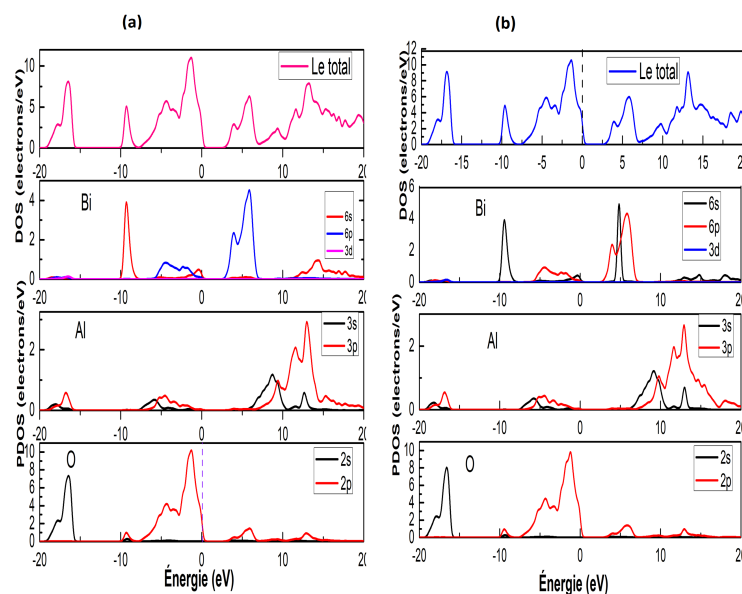


FIGURE 4.8 – Densité d'états calculée pour R3c-BiAlO₃ à (a) zéro et (b) 10 GPa

eV en raison des états de bismuth avec la faible contribution de l'oxygène avec les états s, p et aluminium s. La bande inférieure est constituée d'un mélange d'état s provenant d'oxygène et d'état s, p provenant d'aluminium. Celui-ci se situe quelque part entre -20.3 eV et -17 eV. Le bas de la bande de conduction est constitué d'états Bi p mélangés à l'oxygène dans les états p.

Pour mieux comprendre et clarifier la structure électronique de BiAlO₃ sous l'effet de la pression, nous avons calculé la densité d'état totale et partielle (DOS et PDOS) pour 0 et 10 GPa, qui sont représentées dans le Figure 4.8. On peut trouver à partir cette figure que dans la bande de valence (VB) dans la gamme du niveau d'énergie de Fermi à -8 eV est principalement occupée par des états O 2p. Dans la gamme de -19.8 à -16.2 eV, la VB est domine par les états O 2s. Les états Bi 6s sont situés à environ -10 eV en dessous du niveau d'énergie de Fermi et présentent le caractère local en raison de la seule paire d'électrons des états occupés par Bi 6s. À -20.00 eV en dessous du niveau d'énergie de Fermi, il existe un état électronique local. Par rapport à la densité partielle d'états, elle peut être affectée aux états Bi 5d. Les atomes O se lient aux états Bi 6s, 6p et 5d. Au-dessus du niveau d'énergie de Fermi, la bande de conduction dans la plage de 6.7 eV au niveau d'énergie de Fermi se compose des états Bi 6p mélangés aux états O 2p, ce qui signifie que l'interaction de liaison entre les atomes Bi et O est principalement attribuée au état Bi 6p et O 2p.

wz-AIN

La structure de bande d'énergie calculée d'AIN dans la phase wurtzite est illustrée à la Figure 4.9. Le haut de la bande de valence et le bas de bande de conduction sont séparés par une bande interdite directe de 4.006 eV au point de symétrie élevée, ce qui est inférieur à la valeur rapportée empiriquement de 4.34 eV [158]. Cependant, notre calcul a abouti à la même conclusion que Vogel et al., [159]. La figure 4.10 montre les calculs DOS et PDOS totaux pour la phase wurtzite. D'après calcul du DOS total, l'atome N contribue davantage à la bande de valence que l'atome Al. Il n'y a pas d'orbitales au-dessus du niveau de Fermi, de 0 à 5.6

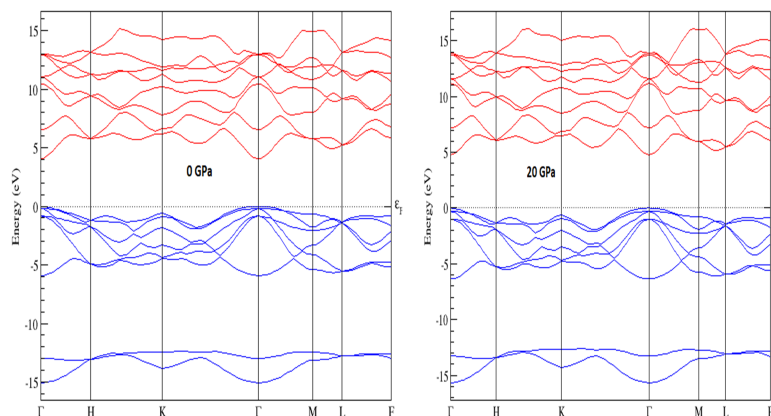


FIGURE 4.9 – Structure de band calculée pour R3c- BiAlO_3 à (a) zéro et (b) 10 GPa

eV, indiquant la bande interdite du composé. Le calcul PDOS révèle la contribution due aux orbitales partielles s et p des atomes Al et N, l'orbitale N-p contribuant plus que l'orbitale Al-p dans la bande de valence, mais l'orbitale s contribue légèrement.

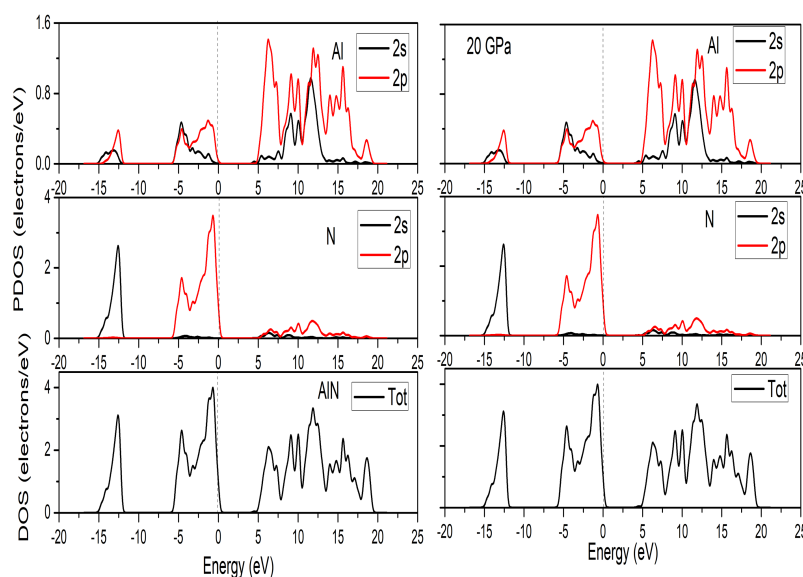


FIGURE 4.10 – Densité d'états calculée pour wz- AlN à (a) zéro et (b) 20 GPa

4.3.3 Transition de phase

R3c- BiAlO_3

Comme d'autres ferroélectriques de type pérovskite, tels que le KNbO_3 isostructural et le PbTiO_3 , la transition de phase induite par la pression fournit un exemple représentatif pour

l'étude de la transition ferroélectrique-à-paraélectrique, qui fournira un moyen efficace de comprendre la force motrice de la pérovskite-type ferroélectrique sous pression.

Les paramètres de maille expérimentale [139] ont été utilisés comme structures initiales, puis ils ont réalisé les optimisations des positions atomiques. Après optimisation de la géométrie, les paramètres de réseau d'équilibre pour la phase rhomboédriques, ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour notre comparaison ont été obtenus (Tableau 4.1).

D'après le modèle de Debye quasi-harmonique, on peut obtenir une pression de transition entre les phases de BiAlO_3 à 0 K. Dans le modèle de Debye quasi-harmonique, l'énergie de Gibbs hors équilibre sous pression p et température T s'écrit :

$$G^*(V; p : T) = E(V) + pV + A_{vib}(\Theta_D(V); T) \quad (4.1)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal, pV correspond à la condition de pression hydrostatique constante, A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle et Θ_D est la température de Debye. Pour obtenir des données de volume d'énergie, les procédures suivantes sont effectuées : tout d'abord, pour un volume de cellule unitaire fixe, l'énergie E_{min} la plus faible est obtenue. Deuxièmement, la procédure est répétée sur une large plage de volume de 0.5 à 1.5 V_0 , où V_0 est le volume de cellule unitaire d'équilibre de BiAlO_3 à 0 K et 0 GPa. Enfin, en ajustant les données énergie-volume au modèle de Debye quasi-harmonique, les résultats pour notre étude ultérieure sont obtenus. Pour étudier la stabilité de la phase structurale du BiAlO_3 sous pression, nous avons considéré deux structures potentielles apparentées : (rhomboédrique :R3c) et CaTiO_3 (orthorhombique :Pnma).

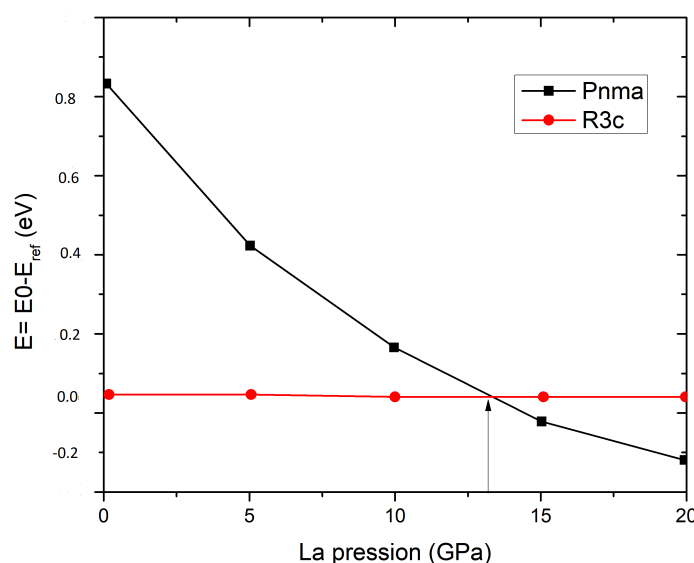


FIGURE 4.11 – Les variations des paramètres de maille dans la structure R3c- BiAlO_3 en fonction de la pression

Comme on le sait, l'énergie libre de Gibbs est définie comme $G = U + PV - TS$, où U est l'énergie interne, PV est le volume de travail et TS représente l'énergie de la contribution vibrationnelle. Lorsque la température est nulle, l'énergie libre de Gibbs est égale à l'enthalpie $H = U + PV$. Les pressions de transition de BiAlO_3 de la phase rhomboédrique à la phase orthorhombique à 0 K peuvent être obtenues en calculant leur enthalpie, à savoir les enthalpies

dans les deux phases sont équivalentes à la même pression. Les enthalpies calculées avec une pression P à 0 K pour les phases orthorhombique et rhomboédrique de BiAlO_3 sont présentées sur la Figure 4.11. On constate que la pression de transition de BiAlO_3 de la phase orthorhombique à la phase rhomboédrique à 0 K est de 12.6 GPa, correspondant à les 11.8 GPa calculés théoriquement.

L'enthalpie de la phase R3c s'avère inférieure à celle des autres dans la plage de pression de 0 à 12.6 GPa. Les transitions $\text{R3c} \rightarrow \text{R3m}$ et $\text{R3m} \rightarrow \text{Amm2}$ (à 3 et 7 GPa, respectivement) supposées par Yusa et al. [160] ne sont pas observés, et mérite donc une attention expérimentale supplémentaire.

La structure Pnma devient énergétiquement stable pour BiAlO_3 lorsque la pression augmente au-dessus de 12.6 GPa, indiquant que BiAlO_3 subit une transition de phase des phases R3c à Pnma à environ 12.6 GPa. La transformation structurale peut également être définie comme une transition de phase ferroélectrique à paraélectrique puisque la phase R3c a une polarisation spontanée et la phase Pnma a un groupe ponctuel centrosymétrique mmm. En d'autres termes, la ferroélectricité dans BiAlO_3 est altérée par une pression modérée.

wz-AlN

Dans des conditions normales, l' AlN cristallise sous la forme d'une structure hexagonale de wurtzite (wz) [161, 162], et en utilisant des calculs de premiers principes, Serrano et al. [163] ont prouvé que la phase ZB est métastable, bien que son enthalpie soit proche de celle de la forme WZ stable. Sous pression hydrostatique, des investigations théoriques basées sur des calculs

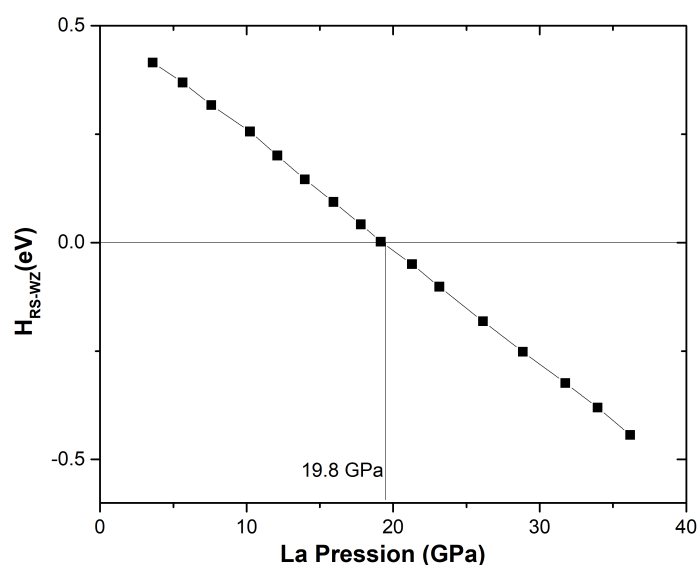


FIGURE 4.12 – Les variations des paramètres de maille dans la structure AlN fonction de la pression

d'énergie totale [151, 152] anticipent un changement de phase de premier ordre de la structure wz à la structure de sel gemme (RS). Des expériences utilisant des pressions de transition de 16.7 GPa [155] et 20 GPa [164] ont corroboré cela.

La condition typique d'enthalpie égale peut être utilisée pour estimer la pression de transition à température nulle des structures wurtzite (wz) aux structures Sel gemme (RS) d' AlN . Les

pressions de transition de phase sont ensuite déterminées en calculant les changements d'enthalpie $H_{\text{RS-WZ}} (= H_{\text{RS}} - H_{\text{WZ}})$ à différentes pressions. Les variations d'enthalpie $H_{\text{RS-WZ}}$ en fonction de la pression pour l'AlN sont illustrées à la Fig 4.12. La pression de transition de la structure WZ à la structure RS est estimée à environ 19.8 GPa. Les résultats de nos calculs sont en bon accord avec les calculs expérimentaux et théoriques disponibles [164].

4.3.4 Propriétés élastique et mécanique

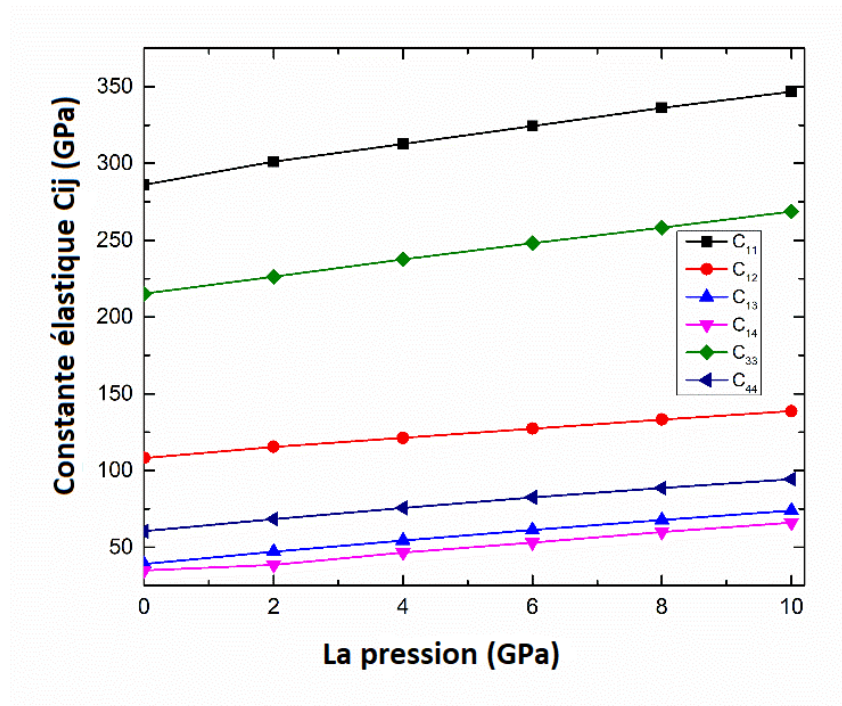
Les propriétés élastiques d'un matériau à haute pression peuvent fournir une connaissance plus approfondie de certains détails physiques, y compris les forces interatomiques, les propriétés mécaniques, les transitions de phase, etc. Cependant, les mesures des propriétés élastiques sous pression sont généralement très difficiles et les méthodes de calcul peuvent atténuer ce problème de données expérimentales [165]. Généralement, les modules d'élasticité isotropes sont inaccessibles par des calculs ab-initio directs. La seule façon d'évaluer ces paramètres est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} , puis de transformer ces données en quantités macroscopiques à l'aide de méthodes basées sur la mécanique mathématique.

R3c-BiAlO₃

La structure R3c-BiAlO₃ contient six constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} et C_{44} . Les constantes élastiques à 0 GPa sont calculées dans le tableau (4.3). Le tableau (4.3) répertorie également les constantes élastiques de BiAlO₃ à 0 GPa calculées par beki et al. [139] en utilisant la théorie DFT. On constate par comparaison que la valeur calculée par DFPT est cohérente avec d'autres méthodes, ce qui montre qu'il est possible d'utiliser la méthode DFPT pour calculer la constante élastique. De plus, le tableau (4.3) répertorie les valeurs de constantes élastiques du cristal de BiAlO₃ à 0 GPa calculées par Qiang Li [146] et U. Koroglu et al. [148].

En comparaison, nous trouvons que nos résultats concordent très bien avec les résultats précédents en utilisant l'approximation du gradient généralisé du PBE. De plus, on constate que C_{11} , C_{33} , C_{44} , et C_{14} sont fondamentalement cohérents avec les valeurs rapportées par C.Li [146], cependant, nos résultats sont assez différents des valeurs précédentes [148]. L'explication la plus proche est que les méthodes de calcul précises sont la clé pour obtenir les constantes élastiques précises des cristaux de BiAlO₃ ; également, en raison de défauts théoriques tels que l'étude de la convergence et le type d'approximation utilisée dans le calcul. La description de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation surestimera la valeur de la constante élastique du matériau, qui a été rapportée dans de nombreux travaux antérieurs, [147] mais la méthode GGA est précise et efficace pour étudier la tendance changeante de la constante élastique cristalline à différentes pressions.

L'utilisation de la méthode DFPT pour prédire les valeurs de constantes élastiques des cristaux de BiAlO₃ à différentes pressions est d'une grande importance pour comprendre la tendance des changements dans les propriétés élastiques des cristaux de BiAlO₃. Étant donné que la méthode DFPT prédit la valeur de la constante élastique du matériau cristallin à différentes pressions, elle attribue l'effet des pressions sur la constante élastique à l'effet des pressions sur le volume du cristal. La structure cristalline de pression dans différentes conditions de pression est optimisée et toutes les constantes élastiques du cristal dans la plage de pression de 0 à 10 GPa sont calculées à l'aide de GGA, comme le montre la figure 4.13.


 FIGURE 4.13 – Constantes élastiques en fonction de la pression de Rhomboédrique R3c-BiAlO₃

En regardant en profondeur, nous remarquons le type de changement causé lorsque la pression augmente, où la figure indique que l'augmentation de la pression conduit à une augmentation des valeurs de toutes les constantes relatives au R3c-BiAlO₃ de manière monotone. De plus, nous trouvons que la structure R3c-BiAlO₃ de toutes les constantes est plus sensible à la pression appliquée à l'exception de la constante C_{44} , qui augmente moins que toutes les constantes. Les deux constantes C_{11} et C_{33} , sont très importantes pour le R3c-BiAlO₃ car elles sont associées aux propriétés de liaison atomique ainsi qu'au comportement de déformation. Les critères de stabilité mécanique du système cristallin trigonal est [166] :

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (4.2)$$

$$(C_{11} - C_{12}) C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \quad (4.3)$$

$$(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (4.4)$$

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}
Ce travail	282.17	108.17	32.06	34.91	212.16	59.5
Ref [139]	280.89	107.28	31.27	33.91	210.14	57.32
Ref [146]	366.44	112.00	88.00	19.0	374.00	124.00
Ref [146]	301.66	118.85	34.85		300.86	68.54

 TABLE 4.3 – Constantes élastiques de Rhomboédrique R3c-BiAlO₃ sous la pression zéro

Comme le montre le tableau (4.3), il est clair que les constantes élastiques calculées satisfont aux critères ci-dessus, indiquant que les R3c-BiAlO₃ sont mécaniquement stables. En dehors

des constantes élastiques, le volume, le cisaillement et le module de Young et le coefficient de Poisson ont été largement utilisés pour décrire le comportement mécanique des matériaux. Ces paramètres pour les cristaux peuvent être déterminés en utilisant les constantes élastiques obtenues dans les calculs des premiers principes. Dans les applications réelles, les propriétés mécaniques des monocristaux de grande taille ne sont normalement pas représentatives. Par conséquent, les propriétés polycristallines doivent être étudiées pour fournir des informations utiles et précieuses dans les applications actuelles de BiAlO_3 .

Les propriétés mécaniques du matériau polycristallin peuvent être déterminées à partir des constantes élastiques monocristallines en utilisant deux méthodes principales. Il s'agit des méthodes de Voight [167] et de Reuss [168], qui conduisent respectivement aux paramètres élastiques asymptotiquement maximum et minimum. Le module d'élasticité (B_V, B_R) et le module de cisaillement (G_V, G_R) peuvent être calculés comme :

$$B_V = \frac{1}{9} (2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}) \quad (4.5)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (4.6)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (4.7)$$

$$G_R = \frac{5}{3} \frac{[(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2]^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + [(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2]^2 (C_{44} + C_{66})} \quad (4.8)$$

Pour calculer le module polycristallin, la moyenne des limites de Voigt et de Reuss est fréquemment utilisée. les modules de volume et de cisaillement peuvent être écrits comme suite :

$$B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (4.9)$$

et

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (4.10)$$

Le coefficient de Poisson (V) et le module de Young (E) sont des paramètres élastiques fréquemment utilisés des matériaux polycristallins lors de l'étude de la dureté des solides.

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.11)$$

$$V = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (4.12)$$

Dans le tableau (4.4), nous décrivons toutes les valeurs liées au volume (B), au cisaillement (G) et au module de Young (E) et en comparaison avec les résultats disponibles. Notre calculs de volume (B), de cisaillement (G) et du module de Young E utilisant GGA-PBE sont en bon accord avec les résultats théoriques [146]. La valeur calculée du rapport de pugh de R3c-BiAlO_3 est inférieure à 1.75, le matériau est donc de nature fragile et toutes les autres concentrations de Bi le matériau sont de nature ductile, car la valeur calculée du rapport de Pugh est > 1.75 . Sous haute pression, ces propriétés mécaniques majeures peuvent être étudiées plus avant. Lorsque l'on constate que B augmente considérablement avec une augmentation correspondante de la

pression, voir la figure 4.14. Néanmoins, il a été constaté qu'avec l'augmentation de la pression (jusqu'à 8 GPa en G et 10 en E) avec nos approximations GGA, G et le module E augmente progressivement. Aussi, on peut remarquer que l'anisotropie élastique (A) passe de 0 à 10 GPa pour la structure R3C selon les directions [1 0 0] et [0 0 1].

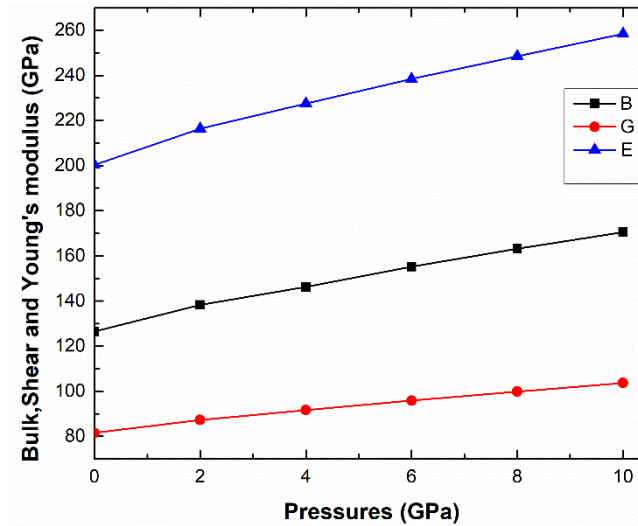


FIGURE 4.14 – Les variations du module de compression B, du module de cisaillement G et du module d'Young E en fonction des pressions dans R3c-BiAlO₃

En général, toutes les modules augmentent de façon monotone avec l'augmentation des pressions appliquées. Le coefficient de Poisson, qui lorsqu'il est compris entre -1 et +0.5, le matériau est dit covalent à caractère anionique. Nos résultats sont supérieurs à 0.2 à des pressions nulles et il augmente linéairement avec l'augmentation des pressions. Tous décrits dans le tableau (4.3) à des pressions nulles par rapport aux données disponibles et illustrés dans la figure 4.14 pour différentes pressions.

BiAlO ₃	B	G	E	A1	A2	V	B/G
Ce travail	126.45	81.5	200.30	1	0.542	0.238	1.532
Calc [146]	120	68	227.55	1	0.685	0.245	1.60
Calc [147]	187	129					

TABLE 4.4 – le module de masse B, module de cisaillement G et module d'Young E calculés de R3c-BiAlO₃

De nombreuses propriétés physiques des solides sont affectées par la température de Debye du matériau. En utilisant l'approche de la vitesse moyenne du son, nous pouvons calculer la température de Debye de R3c-BiAlO₃ sur la base des B et G obtenus :

$$\Theta = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (4.13)$$

$$v_m = \left[\left(2/v_t^3 + 1/v_l^3 \right) / 3 \right]^{-1/3} \quad (4.14)$$

$$v_l = [(B + 4G/3)/\rho]^{1/2} \quad (4.15)$$

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Ce travail	374.65	126.63	96.63	355.54	122.77
Ref [154]	399.97	141.73	109.77	374.26	117.89
Ref [157]	375.25	128.33	96.53	355.54	126.87
Ref [169]	378.32	126.42	98.23	358.25	129.77

TABLE 4.5 – Constantes eleastiques de Rhomboédrique wz-AlN sous la pression zero

$$v_t = (G/\rho)^{1/2} \quad (4.16)$$

Où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité, M est l'unité de masse formelle et n représente le nombre d'atomes dans la molécule. La température de Debye prédite pour R3c-BiAlO₃ au volume d'équilibre est de 494 K.

wz-AlN

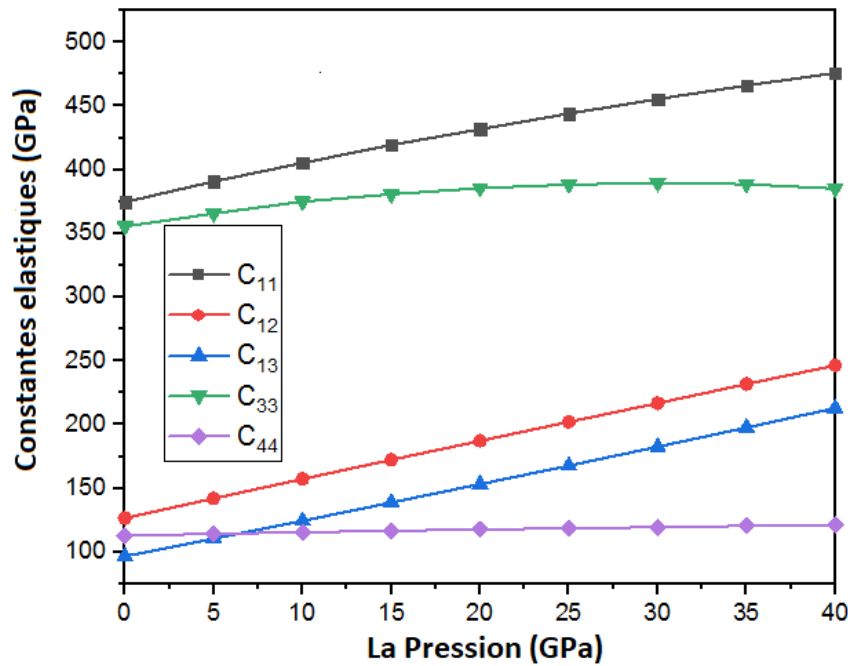
Il existe cinq constantes élastiques distinctes pour un système hexagonal : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} and C_{44} . Dans le présent travail, les constantes élastiques du matériau sont données dans le tableau 4.5. À titre de comparaison, les résultats expérimentaux et les résultats théoriques antérieurs rapportés dans la littérature sont également présentés. Notre calculs par GGA pour les constantes élastiques déterminées pour WZ-AlN sont en bon accord avec les données mesurées et déterminées disponibles à partir de Refs [157, 169] et notre resultat s'est avérée inférieure à [154] calculé par LDA. D'après le tableau 4.5, nous pouvons estimer que la raison en est que les constantes élastiques au sein de la théorie DFPT sont inversement proportionnelles au volume d'une maille unitaire. Et comme nous savons que l'approximation LDA diminue l'estimation, augmentant ainsi la quantité des constantes élastiques par rapport à l'approximation GGA.

Nous décrivons β comme la variation relative entre la déformation de l'axe c et de l'axe a , donc $1/\beta$ indique une anisotropie de compressibilité linéaire le long de l'axe c par rapport à l'axe a et une valeur de $1/\beta$ égale à 1.0 indique une compressibilité isotrope. Il s'écrit sous la forme ci-dessous :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}} \quad (4.17)$$

D'après nos résultats (voir tableau 4.5), les anisotropies de compressibilité linéaire sont inférieures à 1. Cependant, on peut noter que notre calcul par GGA, l'anisotropie de compressibilité linéaire est inférieure à celle calculée par Ref [157].

Pour w-AlN, les constantes élastiques C_{ij} satisfont aux conditions de stabilité mécanique [166], à savoir $C_{44} > 0$, $C_{11}^2 > C_{12}^2$ et $(C_{11} + 2C_{12}) C_{33} > 2C_{12}^2$ indique que w-AlN est stable dans les équations mentionnées ci-dessus pour les approximations. Les données de constantes élastiques nous permettent de déterminer le module de cisaillement (G), le module de compression (B), le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (ν), qui sont des paramètres importants dans les applications techniques et offrent une description fondamentale du comportement mécanique d'un Matériau. Si les constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$ sont toutes obtenues, avec la méthode de Voigt et Reuss, le module polycristallin peut être obtenu. [167, 168].

FIGURE 4.15 – Constantes élastiques de la wurtzite AlN avec calcul GGA

	B_V	B_R	G_V	G_R	B	G	E	A	ν
Ce travail	193.48	193.19	122.24	147.65	193.52	134.94	334.49	0.909	0.22
Ref [154]	210.70	209.84	118.62	127.13	210.27	140.57	344.68	0.913	0.226
Ref [157]					190.38	136.31	330.14	1.09	0.24

TABLE 4.6 – Paramètres mécaniques de wz- AlN

Les variations de C_{ij} (constantes élastiques) d' AlN dans les structures wurtzites en fonction de la pression sont illustrées dans la figure 4.15. En regardant cette figure, nous remarquons le type de changement causé lorsque la pression augmente, où la figure indique que l'augmentation de la pression conduit à une augmentation de la quantité de toutes les constantes par rapport à la structure wurtzite d'une manière monotone. Ainsi, on constate que la structure wurtzite de toutes les constantes est plus sensible à la pression appliquée à l'exception de la constante C_{44} , qui augmente imperçue. Les deux constantes C_{33} et C_{44} sont importantes pour la structure de la wurtzite car elles sont associées aux propriétés de liaison atomique ainsi qu'au comportement de déformation.

Dans le tableau 4.6, nous décrivons toutes les valeurs liées au volume B , au cisaillement G et au module de Young E et les comparons avec les résultats disponibles. Tous les résultats de B , G et E sont en bon accord avec les théories disponibles [154, 157, 169] dans la structure wurtzite.

Les variations de C_{ij} (constantes élastiques) d' AlN dans les structures wurtzites en fonction de la pression sont illustrées dans la figure 4.16. D'après la figure, On note que B augmente linéairement avec une augmentation correspondante de la pression 4.16 et le même comportement pour G . En général, toutes les modules augmentent de façon monotone avec l'augmentation des pressions appliquées.

À partir de la figure 4.16, notre valeur calculée pour wz se comporte de manière fragile

à pression nulle, et se comportent de manière ductile chaque fois que la pression appliquée augmente. A cela s'ajoute le coefficient de Poisson, qui lorsqu'il est compris entre -1 et +0.5, le matériau est dit covalent avec un caractère ionique. Notre coefficient de Poisson calculé à la

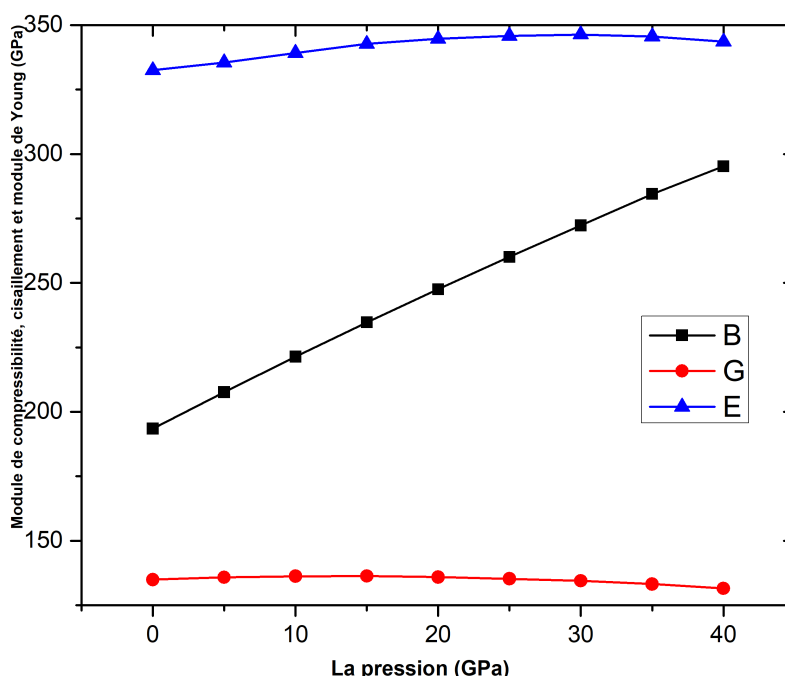


FIGURE 4.16 – Les variations du module de masse B, du module de cisaillement G et du module d'Young E en fonction des pressions dans AlN

pression est cohérent avec les calculs théoriques disponibles pour la phase wurtzite. De plus, la valeur calculée de l'anisotropie de cisaillement (A) à pression nulle est donnée dans le tableau 4.6 de wz.AIN et semble être affectée par la pression wz de la phase d'intérêt.

4.3.5 Propriétés piézoélectriques et ferroélectriques

L'effet piézoélectrique est une propriété de certains cristaux qui acquièrent une polarisation sous l'effet de forces mécaniques, telles que la compression ou la traction. La propriété inverse existe également : l'application d'un champ électrique provoque des tensions et donc des déformations internes. Les études les plus couramment réalisées sont d'un point de vue macroscopique. Ces études, à l'échelle microscopique, commencent à donner des résultats. Le DFPT a pour but de déterminer à l'échelle de la structure atomique du mécanisme responsable de l'effet piézoélectrique. Ceci doit permettre une optimisation des matériaux pour les applications, notamment les transducteurs.

Rrc-BiAlO₃

Dans cette partie, nous discuterons l'effet piézoélectrique possible du composé BiAlO₃ (Figure 4.17) en utilisant l'approche d'onde plane pseudo-potentielle (DFT) et (DFPT) (PP-PW)

avec la corrélation d'échange d'énergie fonctionnelle GGA. Le composé BiAlO₃ a quatre co-

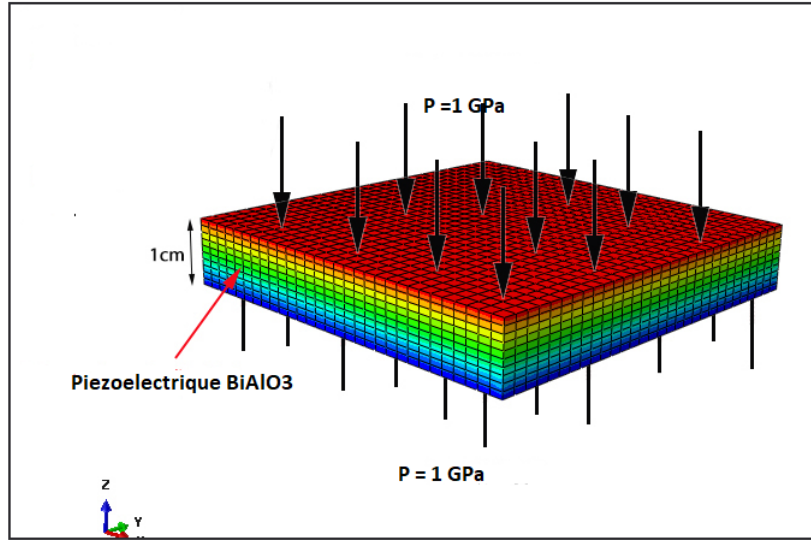


FIGURE 4.17 – Resultat du l'effet piézoélectrique sur BiAlO₃

efficients piézoélectriques indépendants. Le tenseur piézoélectrique direct du groupe de points 161 a la forme suivante [170] :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & -e_{22} \\ -e_{22} & e_{22} & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Et les coefficients piézoélectriques inverses décrits comme :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

La matrice piézoélectrique de BiAlO₃ dans l'équation (4.18) indique quels sont les différents effets piézoélectriques selon les orientations du champ électrique. Chaque coefficient d_{ij} de cette matrice se rapporte à une composante du champ électrique appliqué à l'échantillon à une composante de son tenseur de déformation. La première rangée correspond aux électrodes placées selon l'axe x de la structure cristalline, la deuxième à l'axe y et la troisième à l'axe z. Les colonnes indiquent l'axe de déformation concerné. Les trois premiers correspondent à des déformations longitudinales selon les trois axes du cristal tandis que les trois derniers sont associés à des déformations de cisaillement selon ces mêmes axes. Nos résultats concernant chacune des constantes piézoélectriques à pression nulle sont présentés dans le tableau (4.7) avec les résultats expérimentaux [171] et théoriques disponibles [172] à des fins de comparaison. On retrouve la constante piézoélectrique directe (e_{33}) avec une valeur élevée ($(e_{33}) = 4.55 \text{ C/m}^2$ à $P = 0 \text{ GPa}$) qui peut être comparée à la valeur de PZT. De plus, on observe que le coefficient d_{15} est élevé par rapport aux autres matériaux piézoélectriques à pression nulle, sa valeur maximale atteint 78.45 pC/N. Le coefficient d_{22} est également intéressant, car le mode de déformation associé permet de générer des ondes de compression, ce qui permet d'envisager

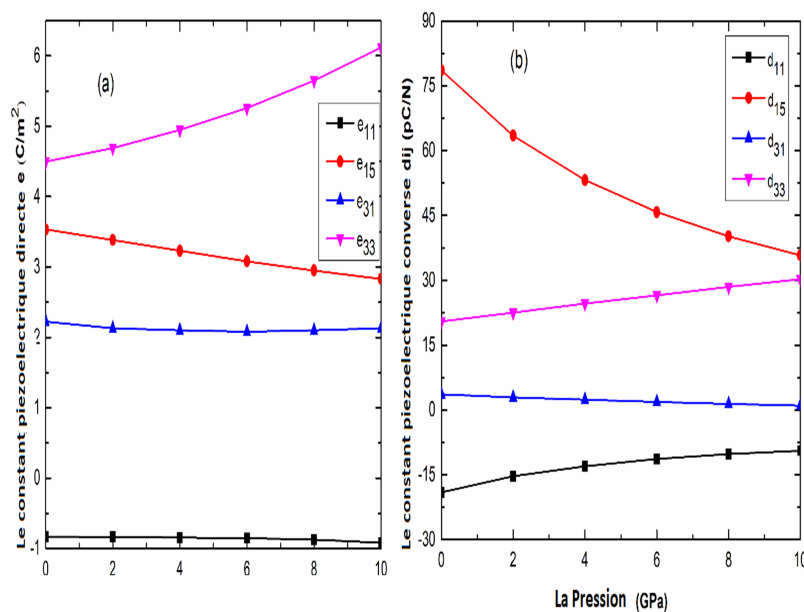


FIGURE 4.18 – la variation de la constante piézoélectrique inverse (pC/N) e_{ij} en fonction de la pression

l'utilisation de ce mode de déformation dans un transducteur. L'effet de la pression appliquée aux constantes piézoélectriques est représenté sur la figure 4.18.

Les coefficients piézoélectriques direct et inverse e_{22} , e_{33} , d_{22} et d_{33} augmentent linéament avec la pression; alors que le reste des constantes diminue moins avec une augmentation de la pression jusqu'à 10 GPa. Les constantes e_{22} et e_{33} se sont avérés être -0.82 et 4.48 C/m^2 à pression nulle et atteignent une valeur d'environ -0.90 et 6.12 C/m^2 à une pression de 10 GPa respectivement, tandis que d_{22} et d_{33} commencent par -19.04 et 22.3 pC/N à pression nulle et atteint une valeur d'environ -15.6 et 29.3 pC/N à la même pression. Les ajustements d'équation donnés sont utilisés pour les relations de pression (présentées en GPa) des coefficients piézoélectriques directs R3c-BiAlO₃ :

$$e_{22} = -0.0011 + 0.0035P - 0.8372P^2 \quad (4.20)$$

$$e_{15} = 0.0011 - 0.0820P + 3.5381P^2 \quad (4.21)$$

$$e_{31} = 0.0037 - 0.0452P + 2.2184P^2 \quad (4.22)$$

$$e_{33} = 0.0085 + 0.07622P + 4.5012P^2 \quad (4.23)$$

L'influence de la pression totale sur les constantes piézoélectriques de R3c-BiAlO₃ est la suivante : la structure BiAlO₃ devient beaucoup plus rigide le long de la direction z, l'effet piézoélectrique direct est amélioré le long de la même direction; et les constantes inverses sont plus influencées par la pression que par la quantité directe. Pour la pression $0 < P < 10$ GPa, nos résultats sont des prédictions et peuvent constituer une sorte de perspective pour des études futures. Cette amélioration de la valeur piézoélectrique conduit à une valeur plus élevée des facteurs de couplage électromécanique.

4.3. Amélioration des performances piézoélectriques sous haute pression (BiAlO₃ et AlN)

R3c-BiAlO ₃	e_{22}	e_{15}	e_{31}	e_{33}	d_{22}	d_{15}	d_{31}	d_{33}
Ce travail	-0.8338	3.534	2.225	4.498	-19.045	78.575	36.633	22.8
Exp [171]								28.0
Autre [172]	-0.809	3.046	1.99	4.116				

TABLE 4.7 – Coefficients piézoélectriques de R3c-BiAlO₃ à 0 GPa

D'après le tableau (4.7) et les équations (4.19-4.22), nous constatons que les ions qui ont une grande contribution au tenseur piézoélectrique jouent également un rôle important dans la réponse diélectrique. Le tenseur piézoélectrique de BiAlO₃ avec la phase rhomboédrique est également principalement déterminé par la liaison des ions Bi-O et la configuration de l'octaèdre Al-O.

Les matériaux ferroélectriques se distinguent par une direction de polarisation qui peut être décalée en réponse à un champ électrique externe, résultant en une large gamme d'utilisations techniques. En outre, pour les utilisations théoriques et pratiques, les pérovskites ferroélectriques ont été la forme la plus importante de ferroélectrique. La formule chimique de ces composés est ABO₃, où A est un cation métallique monovalent ou divalent et B est un atome de métal de transition pentavalent ou tétravalent.

D'après nos calculs, nous voyons qu'à 0 GPa, la polarisation cartésienne est maximale selon la direction z avec une valeur de (154 C/cm²). Cela suggère que BiAlO₃ présente certaines propriétés ferroélectriques. Cependant, lorsqu'une contrainte de compression est appliquée le long de l'axe z, la contrainte de compression le long de l'axe z et la contrainte de traction le long des axes x et y sont clairement notées. Le changement de cette structure avec la pression déforme fortement le nuage d'électrons négatifs autour du noyau positif. Cette légère séparation crée un champ électrique entre eux, ce qui crée une polarisation, qui peut être manipulée pour fournir de nouvelles propriétés piézoélectriques.

Les résultats de nos calculs de polarisation sont en excellent accord avec le seul calcul précédent. Concernant l'effet de la pression, nos résultats sont prédictifs [136]. Par ailleurs, la valeur de polarisation du composé BiAlO₃ (154 C/cm²) est bien supérieure à celle du composé de référence PZT (48 C/cm²). Le changement structurel des paramètres par pression appliquée s'accompagne d'un changement significatif de la polarisation Ps (4.19). Plus précisément, les déplacements atomiques accrus associés à l'augmentation de la ratio (c/a) ont tendance à augmenter la polarisation; pour 10 pression, la polarisation augmente de près d'un facteur deux. Ces résultats sont cohérents avec une précédente étude des premiers principes, dans laquelle une forte dépendance de la polarisation sur le paramètre p a été observée pour LiNbO₃.

wz-AlN

Le wz-AlN a trois coefficients piézoélectriques indépendants. Le tenseur piézoélectrique direct du groupe de points 186 a la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

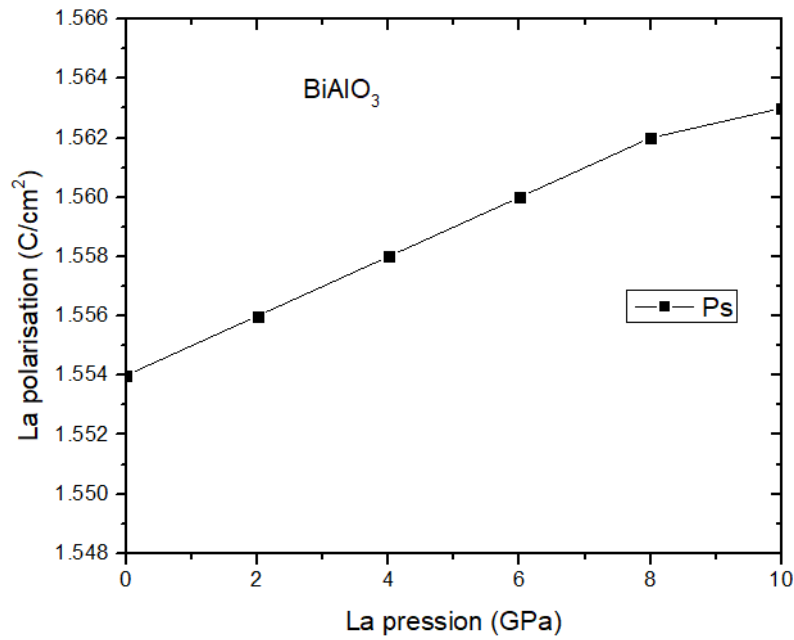


FIGURE 4.19 – la variation de la polarisation en fonction de la pression

De même, les constantes inverses peuvent être décrites comme suit :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Les coefficients e_{ij} calculés sont répertoriés dans le tableau 4.8 et comparés aux données précédentes, qui ne sont disponibles que pour la wurtzite à pression nulle [173, 174]. Notez que notre e_{31} calculé en utilisant le GGA est en accord étroit avec celui enregistré dans [173] pour la wurtzite AlN. En outre, l'accord entre le e_{15} déterminé de notre GGA et celui énoncé dans [173] est juste. Une différence encore significative entre notre e_{33} GGA calculée et celle de [173] peut cependant être notée. De plus, on peut déduire que nos résultats GGA sont en bon accord avec l'expérience [173], compte tenu d'une incertitude expérimentale bien connue dans le calcul des constantes piézoélectriques. De plus, nos résultats pour la constante e_{33} sont en accord avec les résultats calculés ab initio en utilisant l'approche de la phase de Berry [134].

Les variations des constantes piézoélectriques (e_{ij} et d_{ij}) de l'AlN dans la structure WZ en fonction de la pression sont présentées sur la figure 4.20. À travers la figure illustrée, nous trouvons l'effet de différentes pressions sur les constantes piézoélectriques, de sorte que nous constatons que les deux constantes e_{33} et e_{15} augmentent avec l'augmentation de la pression appliquée pour la structure wurtzite. On retrouve aussi une amélioration notable de la valeur de la constante e_{33} à une pression de 20 GPa pour atteindre 1.65 dont cette valeur est compétitive avec la valeur de la constante piézoélectrique de ZnO [175]. De Lui-même, la constante piézoélectrique inverse d_{33} augmente alors que les constantes d_{15} et d_{31} diminuent en fonction de la pression. En général, la plupart des constantes piézoélectriques sont améliorées sous pression : ainsi, lorsque la pression est appliquée le long du même axe, le résultat des constantes piézoélectriques (e_{33} et e_{31}) le long de la direction z a un pic, tandis que la réponse piézoélectrique d_{15} apparaît chaque fois que le champ est appliqué à travers le yz , générant une déformation dans le

wz-AlN	e_{33}	e_{31}	e_{15}	d_{33}	d_{31}	d_{15}
Ce travail	1.498	-0.685	-0.327	5.443	-2.757	-2.908
Ref [173]	1.67	-0.66	-0.36	6.14	-2.32	-3.41
Exp [174]	1.55	-0.58	-0.48	5.53	-1.88	-2.42
Ref [176]	1.70	-0.643	-0.362	6.022	-2.401	-3.234

TABLE 4.8 – Coefficients piézoélectriques de wz-AlN

même axe. De plus, l'amélioration des constantes piézoélectriques pour la structure wz le long de la direction z est liée au paramètre interne u, cela dépend donc des positions de direction z de Al et N. Il n'y a pas d'études sur l'effet des pressions sur le piézoélectrique propriétés, et notre étude peut être utile comme référence pour de futures études expérimentales.

Toutes les constantes piézoélectriques ont un comportement monotone et non linéaire. La constante piézoélectrique obtenue (d_{33}) pour le système AlN est de 8.70 pC/N, étant environ le double de la valeur de la constante piézoélectrique d_{33} pour AlN à pression nulle.

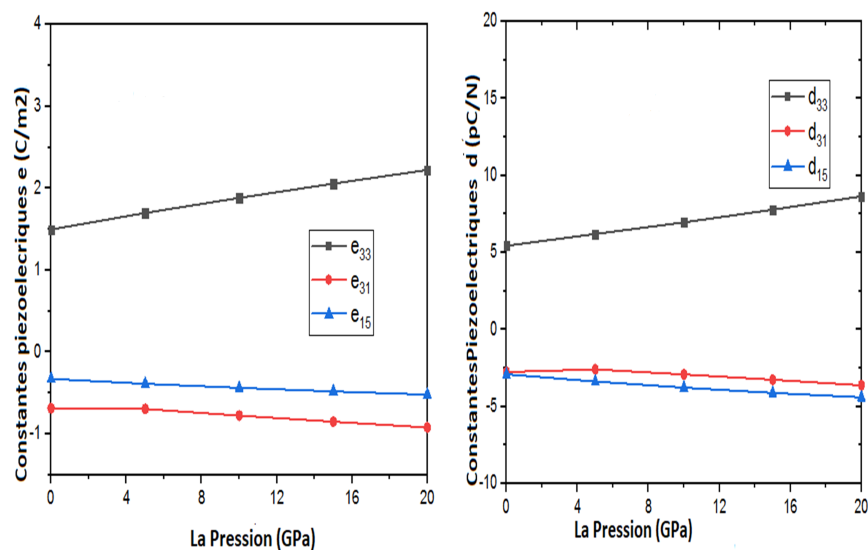


FIGURE 4.20 – Les constantes piézoélectriques de wurtzite AlN

Les figures 4.6 et 4.20 représentent un schéma clair dans lequel la valeur de e_{33} augmente à mesure que la valeur de c/a diminue, soulignant que le paramètre structural pourrait être un indicateur crucial pour caractériser la piézoélectricité des matériaux wurtzites. La valeur de u augmente à mesure que c/a diminue, indiquant une forte relation entre les paramètres structuraux. De plus, de nombreuses études théoriques antérieures ont montré que la valeur élevée de la constante piézoélectrique est liée à la faible valeur de la constante de réseau [174, 176]. Nos résultats sont en bien accord avec cela, car ils indiquent qu'en augmentant la pression appliquée, la valeur de la constante de réseau diminue, ce qui augmente à son tour la valeur de la constante piézoélectrique directe. L'explication microscopique de ce mécanisme est illustrée par la relation mathématique suivante :

$$e_{33} = \left. \frac{\partial p_3}{\partial s_3} \right|_u + \frac{qc}{V} Z_{33}^* \frac{\partial u}{\partial s_3} \quad (4.26)$$

Où q est la charge électronique, p_3 et ε_3 sont respectivement la polarisation électrique et la déformation externe le long de l'axe c . De plus, l'amélioration des constantes piézoélectriques le long de la direction z est liée au paramètre interne u , cela dépend donc des positions de direction z de Al et N.

4.3.6 Propriétés diélectriques

R3c-BiAlO₃

Un matériau diélectrique idéal est celui qui n'a pas de charges libres. or, tous les milieux matériels sont constitués de molécules, elles-mêmes constituées d'entités chargées (noyaux atomiques et électrons), et les molécules diélectriques sont en effet affectées par la présence d'un champ électrique. Le concept de comportement diélectrique solide est ancien et s'applique à de nombreuses propriétés des dispositifs électroniques. La réponse à la perturbation du champ électrique est utilisée pour traiter des cas de matériaux isolants. Il est possible, grâce à cette réponse, de calculer le tenseur diélectrique ($\varepsilon(\infty)$) et les charges effectives nées ($Z^{B(k)}$).

BiAlO₃ se compose de deux composants séparés dans la structure rhomboédrique, l'un qui correspond à la direction parallèle à l'axe c , $\varepsilon_i(\infty) = \varepsilon_{zz}(\infty)$, l'autre est le plan hexagonal qui est perpendiculaire à l'axe c , $\varepsilon_i(\infty)$ et $\varepsilon_j(\infty)$. Les deux coefficients diélectriques indépendants $\varepsilon_{33}(\infty) = \varepsilon_{zz}(\infty)$, décrits comme :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

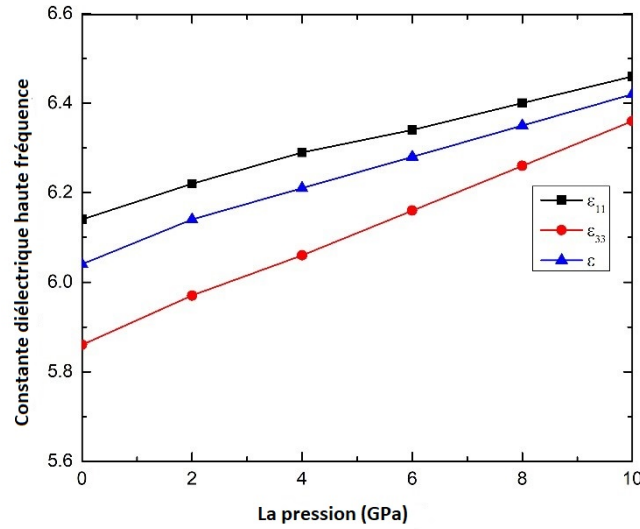
BiAlO ₃	ε_{11}	ε_{33}	ε^-
Tenseur électronique	6.18	5.86	19.65
Ref [172]	6.20	5.80	19.41
Tenseur ionique	48.80	25.40	42.00
Ref [172]	49.70	26.10	41.50
Le total [172]	54.90	31.26	47.02
Ref [172]	60.00		
Ref [172]	55.40	31.90	47.60

TABLE 4.9 – Constantes diélectriques de BiAlO₃ à 0 GPa

Le tableau (4.9) liste les constantes diélectriques issues de la contribution électronique et ionique pour R3c-BiAlO₃. Le tenseur diélectrique total peut être écrit comme la somme de la contribution électronique et de la contribution ionique

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{\text{elect } ij} + \varepsilon_{\text{ion, } ij} \quad (4.28)$$

Le tenseur diélectrique des électrons et des ions pour la phase BiAlO₃ avec R3c est répertorié dans le tableau (4.9). Afin de comparer les résultats théoriques [172] avec les données


 FIGURE 4.21 – La variation de la constante diélectrique inverse ϵ_{ij} en fonction de la pression

expérimentales de manière pratique, le tenseur diélectrique total est également indiqué. De plus, la constante diélectrique moyenne $\bar{\epsilon} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \epsilon_{ii}$ est également calculé.

D'après le tableau, la contribution électronique diélectrique est comprise entre 6.1 et 6.4 et les valeurs moyennes électronique $\bar{\epsilon}_{\infty}$ et ionique $\bar{\epsilon}_{\text{ion}}$ sont respectivement de 6.1 et 41.5. Les constantes diélectriques moyennes sont de 47.6, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux.

Concernant l'effet de la pression appliquée sur les propriétés diélectriques, nous avons constaté qu'il existe un effet relatif sur les coefficients, car nous avons noté que les deux paramètres augmentent relativement peu, comme le montre la figure 4.21. À notre connaissance, il n'y a pas de résultats antérieurs pour ceci, car nos résultats sont prédictifs en attendant de faire leur travail expérimentalement.

D'autre part, la nature de la liaison peut en outre être corrélée avec les charges effectives de Born (Z^*) [10, 11]. Ces charges sont des quantités importantes pour élucider la compréhension physique des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques puisqu'elles décrivent le couplage entre les déplacements du réseau et le champ électrique.

De plus, la charge effective de Born Z joue un rôle crucial dans la dynamique du réseau cristallin dans les isolants. L'amplitude de l'interaction coulombienne à longue distance entre les noyaux, ainsi que la séparation entre les modes de phonons optiques longitudinal (LO) et transversal (TO), est régie par la charge effective de Born. La charge effective de Born est un tenseur calculé par DFPT pour chaque atome (code ABINIT). Ils sont déterminés comme la dérivée première de la polarisation (P_{α}) avec le déplacement atomique et décrits comme le changement de polarisation électronique produit par les petits déplacements générés pour le calcul des constantes de force (u)

$$Z_{k,\alpha\beta}^* = \frac{V_0}{e} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial u_{k,\beta}} \bigg|_{q=0} \quad (4.29)$$

où V_0 est le volume de cellule unitaire et e est la charge d'un électron. Comme discuté précédemment dans la littérature, Z^* est une quantité dynamique, effectuant l'hybridation orbitale induite par les déplacements atomiques.

Nous déterminons les tenseurs de charge effective née R3c-BiAlO₃ comme indiqué dans le tableau 6 à zéro GPa et 10 GPa le long des directions [1 0 0], [0 1 0] et [0 0 1]. La force de liaison entre les atomes est souvent observée dans le changement principalement de la charge effective de Born (CEB). Dans R3c-BiAlO₃, la charge effective moyenne d'Al a tendance à être équitable par rapport à sa charge ionique nominale (+3), indiquant que la liaison de O-Al est principalement ionique. La charge effective de Born, qui contient la seule paire d'électrons 6S2, permet aux tenseurs moyens de Bi d'être bien supérieurs à leur charge ionique minimale (+3). Néanmoins, comme lorsque la pression monte à 10 GPa, le tenseur effectif de charge né de Bi dans R3c-BiAlO₃ est plus petit que son état d'oxydation, suggérant une liaison covalente hybride observée entre les atomes Bi et O. Le plus grand module de masse se trouve dans les matériaux liés par covalence, c'est-à-dire le diamant. De plus, notre GGA (Tableau 4.10) a calculé Z are en parfaite conformité avec [146] en utilisant l'approche DFT.

P	Atome	Tenseur de charge effective			
		100	010	001	La moyenne
Ce travail (P = 0)	Bi	5.09	5.09	4.69	4.96
	Al	3.04	3.04	2.95	3.01
	O	-2.63	-2.86	-2.55	-2.68
Ref [146]	Bi	5.10	5.11	4.70	4.97
	Al	3.07	3.07	2.96	3.04
	O	-2.65	-2.83	-2.59	-2.69
Present (P = 10)	Bi	5.39	5.39	5.06	5.28
	Al	2.99	2.99	2.88	2.95
	O	-2.61	-2.98	-2.65	-2.74

TABLE 4.10 – Les charges effectives de Born calculées pour le R3c-BiAlO₃ à zéro GPa et 10 GPa le long de différentes directions cristallines

wz-AlN

Il y a deux composants séparés du système wurtzite, l'un correspondant à l'orientation parallèle à l'axe c, $\varepsilon_{\perp}(\infty) = \varepsilon_{xx}(\infty) = \varepsilon_{yy}(\infty)$ et l'autre étant perpendiculaire à l'axe c, $\varepsilon_{\parallel}(\infty) = \varepsilon_{zz}(\infty)$.

La propriété diélectrique du w-AlN est presque isotrope, les valeurs de constantes diélectriques de 4.35 et 4.65 correspondant respectivement aux valeurs parallèles et perpendiculaires à l'axe c. Les valeurs expérimentales correspondantes se réfèrent à la parallèle et à la perpendiculaire à l'axe c sont respectivement de 4.30 et 4.70 [177]. En comparant nos résultats avec les résultats précédemment disponibles, nous trouvons que nos valeurs à la fois pour $\varepsilon_{\parallel}(\infty) = \varepsilon_{zz}(\infty)$ se rapprochent bien des résultats expérimentaux. On le trouve également en excellent accord des valeurs 4.33 et 4.67 en utilisant la méthode des perturbations en champ fini et ab initio [177, 178].

Quant aux variations des constantes en termes de pression, nous constatons que les deux paramètres diminuent significativement avec l'augmentation de la pression même appliquée 20 GP. La variation de $\varepsilon_{\perp}(\infty)$ and $\varepsilon_1(\infty)$ en fonction des pressions tracées sur la figure 4.22.

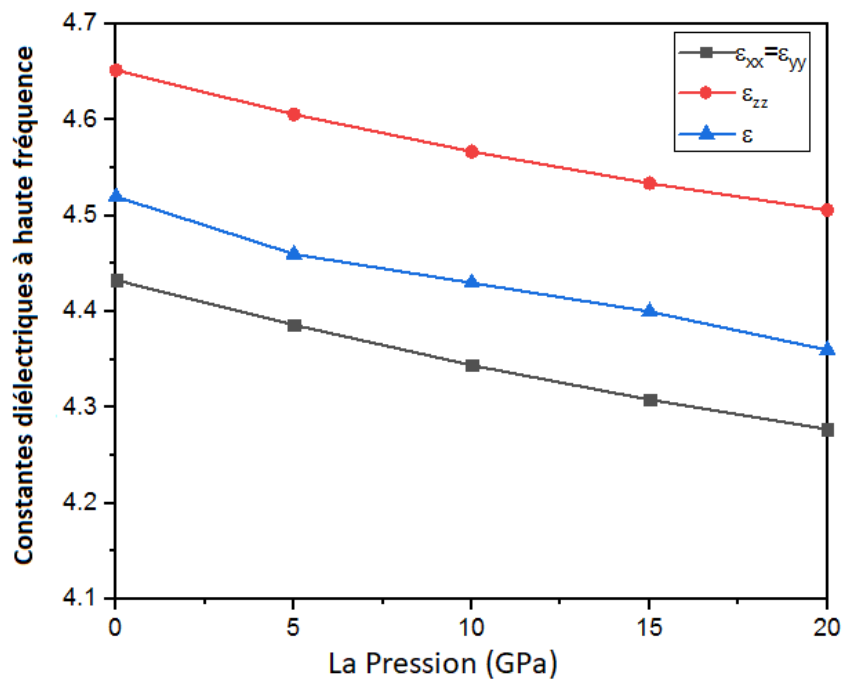


FIGURE 4.22 – Constantes diélectriques haute fréquence de wurtzite AlN avec calcul LDA and GGA

Par la suite, les dérivées secondes de E sont calculées par rapport au déplacement d'un atome et par rapport à l'une des composantes de ϵ , cela forme le tenseur de charge efficace dynamique (charge effective de Born) $Z^{B(k)}$. Un tenseur de charges effectives nées à deux composantes distinctes doit en effet être considéré dans la structure wurtzite $Z_{\perp}^B = (Z^B)_{xx} = (Z^B)_{yy}$ et $Z_{II}^B = (Z^B)_{zz}$.

Nos résultats pour les deux constantes sont de 1.79 et 1.85, ce qui correspond parfaitement aux résultats calculés dans [177]. De plus, notez que lorsqu'une pression augmente jusqu'à 20 GPa pour wz-AlN, les constantes diélectriques et les charges effectives nées diminuent progressivement.

4.3.6.1 Le facteur de couplage électromécanique (k_{ij})

Le facteur de couplage électromécanique, k_{ij} , est une mesure de la façon dont un matériau piézoélectrique transfère de l'énergie électrique à l'énergie mécanique ou de l'énergie mécanique à l'énergie électrique. Le premier indice i à " k " spécifie la direction d'application de l'électrode; le second " j " désigne la direction d'application ou de développement de l'énergie mécanique. Dans la plupart des cas, les valeurs k répertoriées dans les spécifications des fournisseurs piézoélectriques sont des valeurs maximales théoriques. À de faibles fréquences d'entrée, une céramique piézoélectrique typique peut convertir 30-75% (jusqu'à 84% pour les matériaux monocristallins PMN-PT) de l'énergie fournie à lui sous une forme dans l'autre forme, selon la formulation de la céramique et les directions des forces impliquées. Un k élevé est généralement souhaitable pour une conversion d'énergie efficace, mais k ne tient pas compte des pertes diélectriques ou des pertes mécaniques, ni de la récupération de l'énergie non convertie.

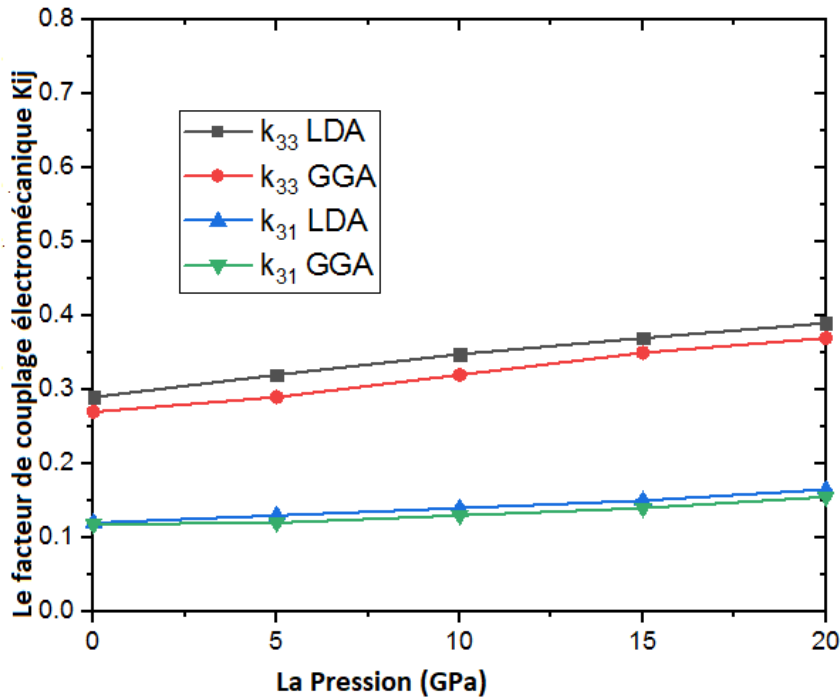


FIGURE 4.23 – Variation des paramètres de couplage électromécanique en fonction des pressions pour wz-AlN

Le coefficient de couplage est défini pour chaque mode de vibration, en fonction de la direction de polarisation et de la forme de l'échantillon. Ces facteurs sont des paramètres essentiels dans la nature des applications des transducteurs de captage et de détection d'énergie. Pour les applications comprenant les capteurs de pression, les transducteurs à ultrasons et les gyroscopes, le milieu piézoélectrique est généralement nécessaire pour fonctionner en mode longitudinal, dont le coefficient de couplage associé est :

$$K_{33}^2 = \frac{e_{33}^2}{\varepsilon_{33}C_{33} + e_{33}^2} \quad (4.30)$$

Le facteur de couplage k_{33} élevé contribue à une résolution axiale plus élevée, une bande passante plus large et des transducteurs avec une plus grande sensibilité [20]. Les actionneurs en porte-à-faux fonctionnent dans le mode de longueur transversale (flexion) dont le coefficient de couplage associé est :

$$K_{31}^2 = \frac{e_{31}^2}{\varepsilon_{33}C_{11} + e_{31}^2} \quad (4.31)$$

Nos valeurs concernant k_{33} et k_{31} pour AlN à $P = \text{zéro}$ s'avèrent être 0.26 et 0.12 avec l'approximation GGA. De plus, Notre calculs par GGA est bien conforme à la théorie [20] pour k_{33} et bien conforme à la valeur expérimentale de 0.3 [179].

La variation des coefficients de couplage électromécanique en fonction de la pression est représentée sur la figure 4.23. D'après la figure, on note que les coefficients de couplage k_{33} et k_{31} augmentent à mesure que la pression augmente. En outre, le facteur k_{33} a atteint une valeur de 0.38 et 0.40 avec GGA à $P=20$ GPa ce qui est comparable avec ZnO, BaTiO3 et LiNbO3 [180] comme composé candidat pour des considérations pratiques.

4.4 Propriétés piézoélectriques des composés demi-heluser ABC

Dans cette section, nous nous en tenons au thème de l'étude des propriétés électromécaniques *ab initio*, mais nous nous concentrons sur une classe différente de composés, appelés composés demi-Heusler. Ils ont une cellule unitaire simple comme les pérovskites, bien qu'ils soient constitués de trois atomes, disons A, B et C. Le composé ABC demi-Heusler a une structure comme MgAgAs , et ils sont également connus sous le nom de composés semi-Heusler ou Juza-Nowotny [181] dans la littérature.

La composition fondamentale des composés HH est 1 : 1 : 1, avec la formule générale ABC (4.24), où A est l'élément le moins électronégatif à partir de la gauche. Il est largement admis que les exceptions sont principalement pertinentes dans la situation où B est l'élément de terre rare le plus électronégatif pour créer la formule chimique BAC. Les éléments A et B sont composés de métaux de transition, de métaux de terres rares du bloc d, B comprenant en outre des métaux de terres rares du bloc f. Enfin, C est composé d'éléments du groupe principal du bloc P. Cette nomenclature, cependant, peut ne pas s'appliquer à tous les composés HH, et des précautions doivent être prises lors du calcul des paramètres atomiques et des positions de réseau pour les prédictions théoriques. En général, la formule obtenue fournit un résumé complet des interactions métavalentes entre les atomes A, B et C.

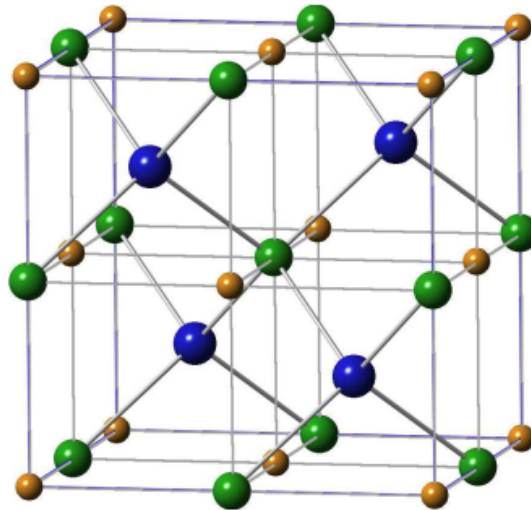


FIGURE 4.24 – Le type de structure ABC demi-Heusler : A (vert) et B (orange) sont disposés dans un réseau de sel gemme, avec la coordination tétraédrique de C (bleu).

Dans cette section, nous nous concentrons sur l'étude et la découverte des propriétés électromécaniques des composés demi-Heusler, y compris les propriétés diélectriques élastiques, piézoélectriques et d'urée. De plus, nous discutons les résultats obtenus, les présentons et les comparons avec les résultats précédents et de référence, en particulier les résultats piézoélectriques.

4.4.1 Procédure

Dans un premier temps, nous avons filtré et collecté des composés demi-Heusler, qui ne sont pas étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques et électromécaniques, à partir de la base de données l'ICSD (Inorganic Crystal Structural Database) [182, 183]. Tous les composés ont été vérifiés sous l'algorithme, indiqué ci-dessous 4.25.

Dans notre calcul tout d'abord, nous avons utilisé l'algorithme de minimisation d'énergie de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) implémenté dans le code ABINIT pour trouver les paramètres de réseau d'équilibre a pour les composants ABC et nous calculons l'énergie de formation et l'énergie de cohésion pour assurer la stabilité thermodynamique. Les structures

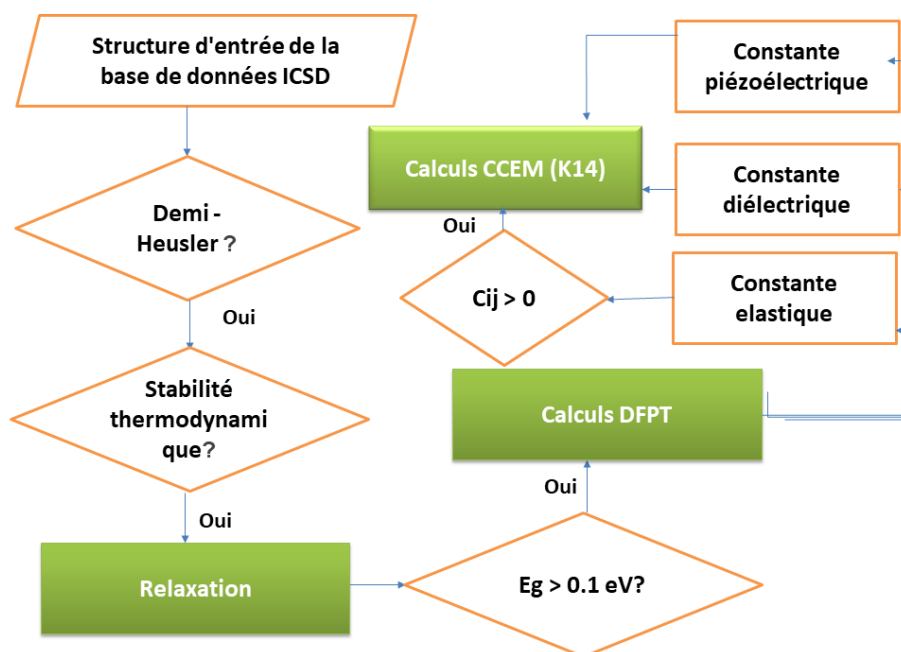


FIGURE 4.25 – Algorithme guidé pour le criblage et la détection de matériaux demi-Heusler à propriétés piézoélectriques

relaxées sont tirées de la base de données ICSD et utilisées comme entrée pour le calcul DFPT des constantes élastiques, piézoélectriques et diélectriques pour ces composés sélectionnés. De plus, les paramètres de convergence DFT utilisés pour les relaxations structurales, tels que la densité k-point et l'énergie la coupure des ondes planes, qui sont optimisés pour l'énergie totale, sont en général suffisants pour estimer les constantes piézoélectriques à l'aide de DFPT. En conséquence, des paramètres de convergence plus sévères sont utilisés dans les calculs DFPT, comme requis par la technique de la phase de Berry.

En outre, Les matériaux à propriétés piézoélectriques doivent satisfaire aux conditions des semi-conducteurs ou des isolants, et il est nécessaire d'étudier d'abord les bande interdites des matériaux ABC (la bande interdite DFT calculée > 0.1 eV). A partir des conditions précédentes réalisées, il est possible de compléter les calculs élastiques piézoélectriques.

Le tenseur piézoélectrique e_{ij} en classe de symétrie de site -43m contient une seule constante e_{14} dans l'effet piézoélectrique direct de la structure cubique, qui représente la proportionnalité

entre la charge et la déformation à champ nul ou constant, elle s'exprime en (C/m²) .

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

Ces coefficients déterminent le coefficient piézoélectrique inverse d_{14} en (pC/N) qui représente la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul en, est lié à la constante élastique (C_{44}) et au coefficient piézoélectrique direct (e_{14}) par le formule suivante est donnée ci-dessous :

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

Nous pouvons extraire tous les nombres des fichiers de sortie ABINIT à l'aide du programme de post-traitement ANADDB. Pour vérifier la stabilité élastique locale, nous utilisons les constantes élastiques C_{11} et C_{12} , ainsi que C_{44} . Selon Karki et al. [166] et les références qui s'y trouvent, les constantes élastiques pour les composés stables doivent respecter :

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{44} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (4.34)$$

Dans notre recherche, le facteur de couplage électromécanique (k_{14} pour le type de piézoélectrique nous sommes intéressé) est crucial. De plus, le coefcient piézoélectrique inverse d_{14} il est généralement exprimé en pC/N (unité de charge/Newton), est lié à la constante élastique C_{44} et au coefcient piézoélectrique direct e_{14} , par la formule suivante donnée ci-dessous :

$$d_{14} = e_{14}/C_{44} \quad (4.35)$$

Les calculs de constante diélectrique statique (ions détendus) au moyen de calculs de réponse linéaire sont définis comme la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport au déplacement atomique, à partir de laquelle on obtient la constante diélectrique statique sans contrainte. Ainsi, ces résultats déterminent le facteur de mérite conventionnel pour les performances piézoélectriques k_{14} en utilisant la formule suivante donnée ci-dessous :

$$k_{14} = |e_{14}| / \sqrt{C_{44}\epsilon_{fs}\epsilon_0} \quad (4.36)$$

Les résultats des premiers principes présentés dans ce travail sont réalisés en utilisant la méthode des ondes planes pseudo-potentielles (PP-PW) telle qu'implémentée dans l'ABINIT. Dans tous les calculs, nous utilisons l'approximation de gradient généralisée (GGA) de Perdew, Becke et Ernzerhof (PBE) pour la fonction de corrélation d'échange. Une énergie de coupure pour les ondes planes de 1000 eV est utilisée et une densité de points k uniforme d'environ 2000 par atome réciproque (pra) est utilisée, ce qui signifie que le nombre d'atomes par cellule multiplié par le nombre de points k est égal à environ 2000.

L'objectif fondamental de cette recherche est d'augmenter le pool de matériaux piézoélectriques actuels avec des ensembles variés d'autres propriétés, avec une concentration sur un grand module piézoélectrique, plutôt que de trouver un seul matériau piézoélectrique qui remplacerait tous les autres [8]. Cela orienterait efficacement les utilisateurs vers les nouveaux matériaux qui répondent le mieux à leurs besoins.

ABC	a	E_{gap}	e_{14}	d_{14}	C_{44}	ϵ_0	k_{14}	E_F	E_c
TaRhSn	6.19	1.16	0.69	9.41	73.6	29.52	0.16	-0.395	-5.040
TaCoSn	5.96	1.14	1.176	15.61	75.38	32.10	0.26	-0.300	-5.752
TaIrSn	5.96	1.33	0.82	10.11	50.23	15.10	0.12	-0.473	-8.412
LiCuS	6.16	1.33	0.22	4.04	0.55	10	0.10	-0.320	-4.332
LiScN	6.16	0.12	0.11	2.04	0.54	24	0.08	-0.340	-4.662
KScSn	7.32	0.45	1.22	235.20	0.033	26	0.77	-0.223	-2.441
HfIrSb	6.33	0.47	0.17	5.08	84.65	22.12	0.06	-0.212	-3.458
RhHfSb	6.30	0.65	0.22	3.45	71.65	22.43	0.08	-0.112	-2.658
RhTiSb	6.13	0.85	0.76	14.12	60.85	24.43	0.11	-0.232	-2.754
RhZrSb	6.32	0.31	0.66	4.96	67.74	23.33	0.04	-0.232	-2.754
NaZnP	6.20	0.42	1.55	320.52	3.5	18.20	0.72	-0.542	-3.214
NaMgP	6.34	1.42	1.45	32.12	27.20	12.11	0.44	-0.431	-2.211
LiCaP	6.33	1.77	1.22	125.22	8.20	11.10	0.71	-0.331	-2.322
LiCaSb	6.32	1.35	1.23	128.12	8.20	11.10	0.81	-0.231	-2.425
ZrInAu	6.52	0.50	0.30	23.42	8.20	27.64	0.42	-0.465	-3.422

TABLE 4.11 – Propriétés piézoélectriques et électromécaniques calculées du demi heusler, extraites de l'ICSD. Sont également présentés la constante de réseau optimisée a (en Å), la bande interdite E_{gap} (eV), le coefficient piézoélectrique e_{14} (C/m²) et d_{14} (pC/N), la constante élastique C_{44} (GPa), la constante diélectrique statique de contrainte libre ϵ_0 , le coefficient de couplage électromécanique k_{14} , l'énergie de formation E_F et de cohésion E_c (eV/atom)

Nous avons utilisé la relation entre d et c décrite dans l'équation (4.35) pour montrer que le module piézoélectrique d est inversement lié à son c . Cela signifie que les matériaux plus mous avec un e similaire ont un module piézoélectrique plus élevé que les matériaux plus rigides avec le même e . Même si le e est inintéressant, la douceur du matériau peut se traduire par un d important dans le sens le plus doux (s).

Grâce à nos efforts de recherche, nous avons ciblé 50 composés cubique de type demi-Heusler, où nous avons trouvé 30 composés qui ont été publiés dans ICSD en tant que structures théoriquement obtenues. Nous avons examiné la stabilité dynamique en calculant l'énergie de formation et l'ionisation pour chaque composition, et nous avons trouvé 25 composés remplissant cette condition. En outre, une relaxation pour chacune d'elles pour déterminer laquelle des trois structures est la plus stable en énergie, puis on a calculé la bande Gap et on a trouvé que 20 d'entre elles, sont des isolants et ont une bande étroite supérieure à 0.1, comme indiqué dans le tableau 4.11. lors du calcul des propriétés élastiques et mécaniques, on a trouvé 15 composés remplissant toutes les conditions pour être candidat comme matériau piézoélectrique pouvant être appliqué expérimentalement puis fabriqué

En général, tous les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessus. La première colonne répertorie les groupes les plus actifs tels que déterminés par nos analyses. La deuxième colonne définit la valeur de la constante du réseau après relaxation pour chaque composition. La troisième colonne précise la valeur de la plage étroite et les quatrième et cinquième colonnes nous trouvons le résultat de la constante piézoélectrique directe et de la constante inverse. La sixième colonne identifie la constante élastique qui est la plus importante pour l'estimation de la constante piézoélectrique inverse. Septième et huitième à la suite du calcul de la constante diélectrique électromécanique pour déterminer la capacité du matériau à convertir l'énergie méca-

nique en énergie électrique et vice versa. La dernière des neuvième et dixième colonnes calcule les valeurs de stabilité thermodynamique en calculant la l'énergie de formation et cohésion.

En général, nos résultats concordent bien avec les études théoriques et expérimentales précédentes pour la plupart des composants [8]. La majorité des constantes de réseau estimées dans le tableau 4.11 sont extrêmement proches de celles trouvées dans les expériences. Les écarts calculés vont de 0.31 eV pour RhZrSb à 1.34 eV pour TiIrSn. D'après ce calcul, les constantes piézoélectriques d_{14} varient de 2.7 à 235 pC/N. Tous ont une valeur d_{14} supérieure à 2.6 pC/N, la valeur d_{14} déterminée expérimentalement de GaAs. KScSn et TaCoSn présentent ici les valeurs les plus élevées, ce qui peut être attribué à leur faible bande interdite, leur grand d_{14} et leur faible constante élastique c_{44} . Sans surprise, ces deux composés ont également les valeurs les plus élevées de couplage électromécanique k_{14} , comme indiqué dans le tableau 4.11, résultant de leur grand d_{14} et de leur faible constante élastique, bien que limités par un ϵ_0 relativement grand.

D'autre part, la bande interdite du matériau est un autre facteur pouvant affecter la réponse piézoélectrique. Les bandes interdites sont estimées au niveau DFT dans cette étude. Seulement environ un tiers des matériaux étudiés ont des bandes interdites DFT inférieures à 1 eV. Compte tenu de la sous-estimation bien connue des bandes interdites dans les approches basées sur la DFT, nous ne pensons pas que les matériaux avec des bandes interdites DFT supérieures à 1 eV auraient des difficultés avec les porteurs de charge gratuits en raison des fluctuations thermiques. La fluctuation thermique, d'autre part, peut créer une quantité importante de porteurs de charge gratuits dans ceux avec des espaces plus petits, abaissant la polarisation lorsque ces matériaux sont tendus malgré des modules piézoélectriques élevés. Bien sûr, cela suppose que la bande interdite réelle est suffisamment proche de celle de la DFT. Avant que ces matériaux ne soient évalués pour des applications, une évaluation plus précise de leur structure électronique peut être requise.

En conclusion, les matériaux avec un grand d_{14} peuvent être utilisés dans une variété d'applications, notamment : capteurs, actionneurs, accéléromètre, contrôle de la santé structurelle des tests de matériaux, tests non destructifs et évaluation non destructive (NDE). Les composantes de d_{ij} apparaissant comme d_{max} coïncident généralement avec les composantes de e_{ij} apparaissant comme e_{max} .

En termes de composition chimique et de toxicité, il convient également de noter que le matériau piézoélectrique le plus utilisé actuellement est le titanate de zircone de plomb (PZT). Cependant, du fait de sa forte concentration en plomb, le PZT pose des problèmes environnementaux majeurs. En conséquence, beaucoup d'efforts ont été consacrés au développement de matériaux piézoélectriques sans plomb. Nous avons prédit 15 composantes dans nos recherches qui ne contiennent aucun métal nocif, y compris le plomb et 3 des 15 possibilités avaient un module piézoélectrique supérieur à PZT.

4.5 Modélisation par éléments finis des transducteurs ultrasoniques

Dans cette section, nous présentons une modélisation un transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT) pour l'imagerie médicale pour évaluer les propriétés élastiques, mécaniques, piézoélectriques et diélectriques de notre matériau BiAlO₃ théoriquement étudié, et le matériau de référence PZT à des fins de comparaison en tenant compte des facteurs contri-

buant à l'amélioration des propriétés piézoélectriques et la possibilité de remplacer le composé PZT par notre composé BiAlO_3 étudié dans diverses applications biomédicales pour éviter les effets toxiques et nocifs.

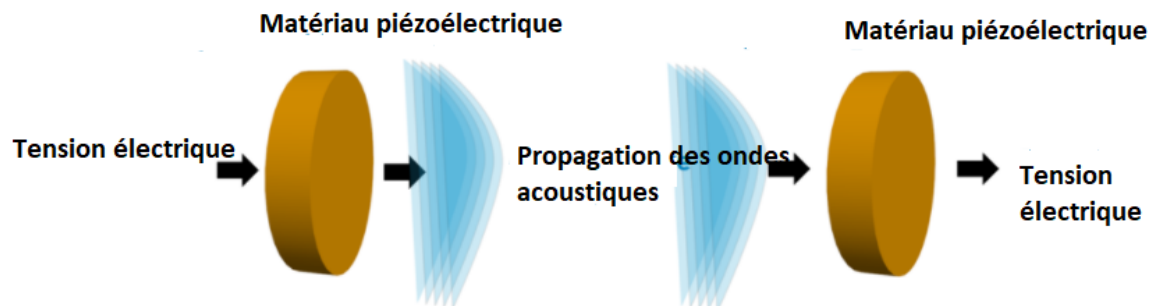


FIGURE 4.26 – Transducteur à ultrasons piézoélectrique

Le transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT) est une alternative prometteuse aux transducteurs à ultrasons traditionnels en termes de dépassement de leurs limites. L'une des principales motivations de cette étude est la flexibilité et la simplicité fournies par PMUT. PMUT a une faible impédance acoustique, une faible tension de fonctionnement et des procédures de fabrication faciles, comme indiqué dans le deuxième chapitre, ce qui en fait un choix prometteur pour la technologie d'imagerie médicale.

La génération des ondes ultrasonores 4.26 est due au déplacement d'une membrane constituée d'une couche piézoélectrique, prise en sandwich entre deux électrodes, et d'une couche structurale, le tout suspendu au-dessus d'une cavité creusée sur la plaquette de manipulation. La membrane se déplace en raison de l'effet piézoélectrique inverse activé par le champ électrique d'un signal de tension alternative appliqué entre les deux électrodes. Plus la tension est élevée, plus le déplacement de la membrane, et donc la pression de sortie générée par le PMUT, est élevée. Ces appareils peuvent être utilisés pour une grande variété d'applications, telles que les capteurs d'empreintes digitales, les télémètres, le transfert de puissance, l'imagerie médicale, et plus récemment, pour la communication intra-corps et sous-marine [184].

4.5.1 Onscale – Simulations électriques

Dans cette section, le logiciel ONSCALE est utilisé pour effectuer des simulations et des analyses 2D de PMUT. Les paramètres critiques du PMUT sont étudiés en détail dans ce chapitre. Onscale propose de nombreux solveurs physiques et la possibilité de coupler plusieurs modules d'interface physique tels que l'acoustique, l'électromécanique, l'écoulement des fluides et le transfert de chaleur. D'une part, Les modules acoustiques piézoélectrique et de pression ont été liés en utilisant l'accélération à la surface de la membrane comme source acoustique du sous-domaine de pression et la pression acoustique comme charges du sous-domaine piézoélectrique. La frontière du domaine de pression a été configurée comme une onde de rayonnement sphérique, ce qui implique qu'il n'y a pas de réflexion mais juste une transmission sur celle-ci. D'autre part, un modèle 2D a été utilisé dans la simulation en raison de la symétrie géométrique, ce qui a considérablement réduit le temps de calcul. Les conditions aux limites électriques et la détermination de la fréquence de résonance pour les géométries

proposées du PMUT sont discutées sous leurs géométries respectives. En termes de matériel et logiciel, le logiciel fonctionne sur une machine Windows composée de 2.5 GHz, 8 cœurs Intel avec une RAM de 16 Go. Pour plus de détails, la modélisation dans ce travail est basée sur la méthode des éléments finis (FEM), et l'aspect théorique de la modélisation des propriétés piézo-électriques a été expliqué dans le troisième chapitre. Vous trouverez ci-dessous un bref schéma de la méthode de simulation pour notre module de PMUT (Figure 4.27).

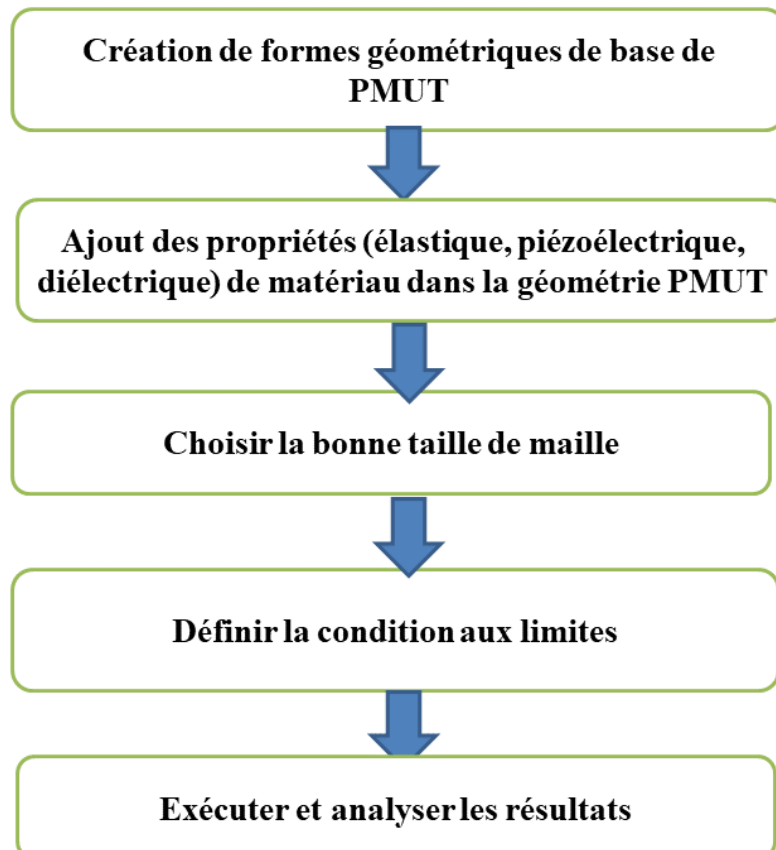


FIGURE 4.27 – Schema de modélisation de PMUT a base de BiAlO_3

4.5.2 Modélisation de la geometrie

La géométrie et les propriétés physiques des PMUT sont définies dans cette partie de la simulation; la figure 4.28 présente un schéma de la structure PMUT qui se compose d'une couche unique de matériau piézoélectrique actif pris en sandwich entre deux couches métalliques minces, et une partie passive qui se compose de dioxyde de silicium (SiO_2) et de couches de silicium. Dans un premier temps, nous avons conçu deux modèles en utilisant à la fois des couches piézoélectriques de titanate de zirconium de plomb (PZT) et d'aluminate de bismuth (BiAlO_3) pour permettre de comparer les performances de ces deux types de PMUT. En outre, les deux modèles conservent la même forme géométrique et les mêmes dimensions utilisées dans la modélisation. En suite, Les propriétés du matériau tel que les piezoélectriques mécaniques et diélectriques sont intégrés dans les deux modèles. Les valeurs des paramètres utilisées dans la simulation sont répertoriées dans le tableau 4.12.

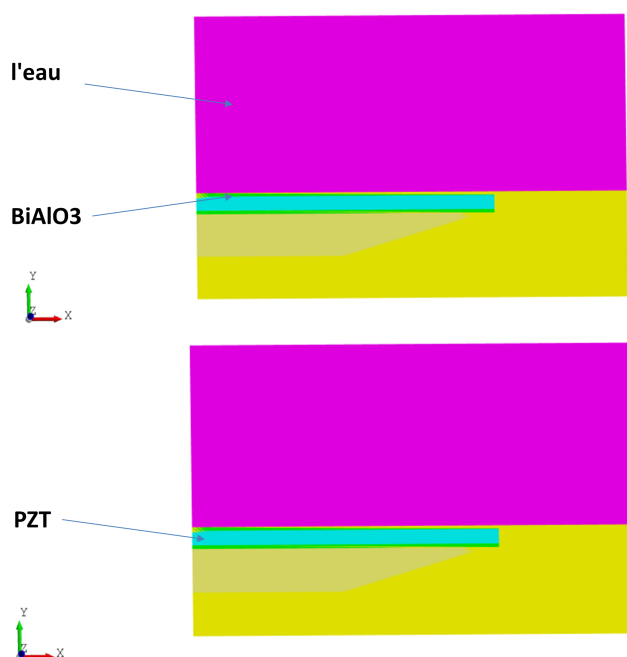


FIGURE 4.28 – Geometrie structurés du transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)

Propriété	Symbole	BiAlO ₃	PZT	Si	Mo	SiO ₂
Densité (kg/m ³)	ρ	8300	720	2339	10.200	2200
Coefficient de Poisson	ν	0.31	0.32	0.064	0.3	0.17
Le module d'Young	E	200.30	280.3	170	312	70
Constant élastique (GPa)	c_{11}	282.17	139	195		
Constant élastique (GPa)	c_{12}	108.17	78	36		
Constant élastique (GPa)	c_{13}	32.066	74.32	64		
Constant élastique (GPa)	c_{33}	212.16	115.4	136		
Constant élastique (GPa)	c_{44}	59.5	26.5	80		
Constant élastique (GPa)	c_{66}	20.32	30.60	51		
Constante piézoélectrique (C/m ²)	e_{15}	3.53	11.3			
Constante piézoélectrique (C/m ²)	e_{31}	2.12	-5.4			
Constante piézoélectrique (C/m ²)	e_{33}	6.12	12.4			
Constante diélectrique	ε_{11}	55.11	900			
Constante diélectrique	ε_{33}	32	900			

TABLE 4.12 – Parametres physique de simulation de BiAlO₃ et PZT

4.5.3 Les maillages

Les maillages structurés sont des maillages à connectivité implicite dont la structure permet une identification aisée des éléments et des nœuds. Souvent, les maillages structurés ont des éléments quadrilatères orthogonaux (2D) ou hexaédriques (3D). Le type de maillage doit être déterminé avant que le PMUT puisse être modélisé. Lorsque la structure comprend des couches d'épaisseurs d'ordre variable, un maillage est nécessaire. En conséquence, une configuration

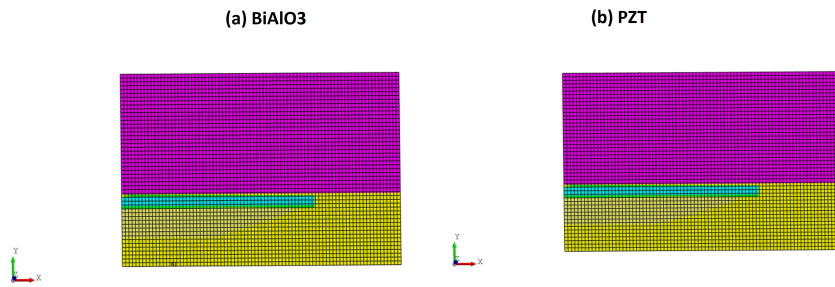


FIGURE 4.29 – Maillages structurés du transducteur à ultrasons piézoélectrique micro-usiné (PMUT)

de maillage appropriée doit être réalisée en tenant compte de toutes les plages d'épaisseur de la structure. Dans le code ONSCALE fournit un maillage automatique, qui est utilisé pour décomposer une grande structure en domaines plus petits appelés points de données résolus. Ces composants sont ensuite subdivisés en domaines plus petits.

La figure (4.29) montre une augmentation du nombre d'éléments pour chaque type de maillage. Cependant, le maillage plus dense a tendance à augmenter le temps de calcul et la taille de la mémoire. Par conséquent, un type de maillage approprié est requis pour une simulation efficace.

4.5.4 Analyses paramétriques de la couche Piezo

La couche piézo illustrée sur la figure (4.29) est analysée en modifiant l'épaisseur, le rayon (lorsque on applique forme rectangulaire et circulaire) de la couche piézoélectrique et la tension appliquée et en examinant l'effet sur la fréquence de résonance.

4.5.4.1 Conditions aux limites

L'impact des conditions aux limites de la membrane sur les performances du PMUT est une préoccupation majeure dans la conception. Les conditions suivantes ont été prises en compte : (1) serrer à la fois les couches piézoélectrique et de support, (2) fixer la couche de support mais libérer la couche piézoélectrique, (3) libérer à la fois les couches de support et piézoélectrique tout en diminuant progressivement la taille d' BiAlO_3 et PZT. Pour trouver des conditions aux limites appropriées qui sont cruciales pour que les équations complexes soient correctement résolues pour obtenir les solutions analytiques pour la déformation de la membrane. On a choisi la deuxième condition où un substrat de silicium est ajouté sous la couche piézo.

Comme le montre la figure 4.30, la tension alternative est transmise aux surfaces supérieure et inférieure de la couche piézo. Les bords de la couche piézo et du substrat de silicium sont fixes et les surfaces supérieure et inférieure des deux couches sont sélectionnées comme domaine libre pour rééchantillonner le mouvement de Microsystème électromécanique (MEMS).

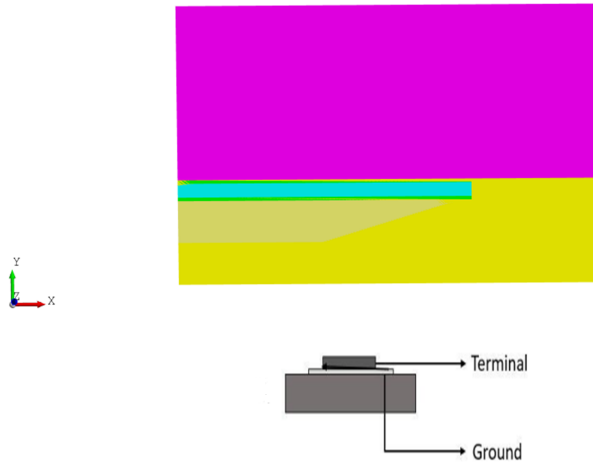


FIGURE 4.30 – Les conditions aux limites de la conception proposée, PMUT rectangulaire

4.5.4.2 Influence de l'épaisseur

L'épaisseur est l'un des éléments qui influence la fréquence de résonance du PMUT. La structure est modélisée et simulée comme illustré à la figure 4.30 pour évaluer l'influence de l'épaisseur sur les performances du PMUT proposé. Dans un premier temps, pour analyser les valeurs d'épaisseur, la fréquence de résonance est calculée à l'aide de l'équation Suivante :

$$f_n = \sqrt{(3.2/a)^4 \frac{D}{\rho}} / 2\pi \quad (4.37)$$

où a est le rayon, ρ est la densité de masse surfacique et D est la rigidité en flexion de la plaque. D peut être obtenu en intégrant de la surface inférieure de la couche de dispositif Si à l'électrode supérieure :

$$D = \int_{\text{Bottom}}^{\text{Top}} \frac{E(z)z^2}{1 - v(z)^2} dz \quad (4.38)$$

où $E(z)$ est le module de Young et $v(z)$ est le coefficient de Poisson du matériau à une distance z de l'axe neutre.

Dans un deuxième temps, les matériaux BiAlO_3 et PZT avec des modules d'Young de 200.30 et 76 et GPa et des densités de 8200 et 7200 kg/m^3 sont sélectionnés. En suite, pour examiner et comprendre l'influence sur la fréquence de résonance, une large gamme de valeurs de la couche piézo est mesurée par incréments de $1\mu\text{m}$ à $6\mu\text{m}$. En outre, le rayon de la couche piézo est de $50\mu\text{m}$ et la tension alternative appliquée est de 50 V, qui sont fixés et définies pour les analyses. D'une part, l'épaisseur de la couche piézo est précisément proportionnelle à la fréquence de résonance, comme la montre dans la figure 4.31, où, lorsque l'épaisseur de la structure augmente, la fréquence de résonance augmente également. De plus, Parce que la construction plus épaisse inhibe le moment de flexion, la fréquence de résonance est affectée.

D'une autre part, en référence à tableau (4.12), parce que le PZT a un module de Young plus petit ($E_{\text{PZT}} = 76\text{ GPa}$, $E_{\text{BiAlO}_3} = 200\text{ GPa}$) et une densité presque egau ($\rho_{\text{PZT}} = 7.7\text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{BiAlO}_3} = 8.2\text{ g/cm}^3$) que celui de l' BiAlO_3 , les PMUT du PZT montrent une fréquence de résonance $\sim 5\%$ inférieure à celle des PMUT BiAlO_3 de même diamètre.

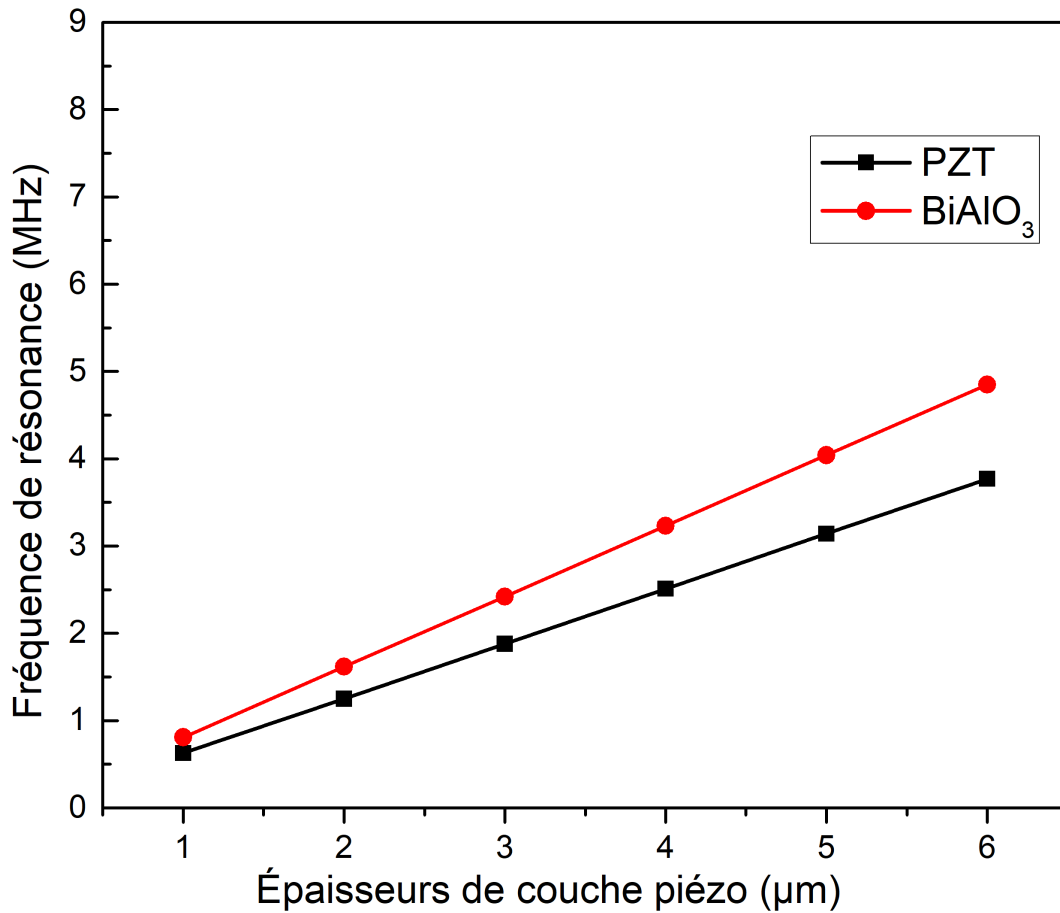


FIGURE 4.31 – La variation des valeurs de fréquence de résonance simulées en fonction les épaisseurs de couche piézo.

4.5.4.3 Influence de le rayon

Pour étudier l'effet du rayon sur la fréquence de vibration, nous effectuons les mêmes étapes précédentes liées à l'épaisseur à la différence de changer le rayon et de fixer l'épaisseur. D'après la figure 4.32, il est clair que la fréquence de résonance diminue avec l'augmentation du rayon de la couche piézo. Afin de corroborer les résultats de la simulation, la fréquence de résonance est calculée avec les propriétés et les rayons du matériau susmentionnés. De plus, L'aire de la couche est inversement proportionnelle à la fréquence de résonance, selon l'équation (4.37). En comparant les deux couches piézoélectriques BA et PZT, nous constatons que leur comportement est similaire et que les valeurs de fréquence sont quelque peu similaires avec l'augmentation du rayon appliqué. D'autre part, nous trouvons que la valeur idéale pour les deux couches est à un rayon de $50\ \mu\text{m}$ et $5\ \mu\text{m}$ comme épaisseur appliquée.

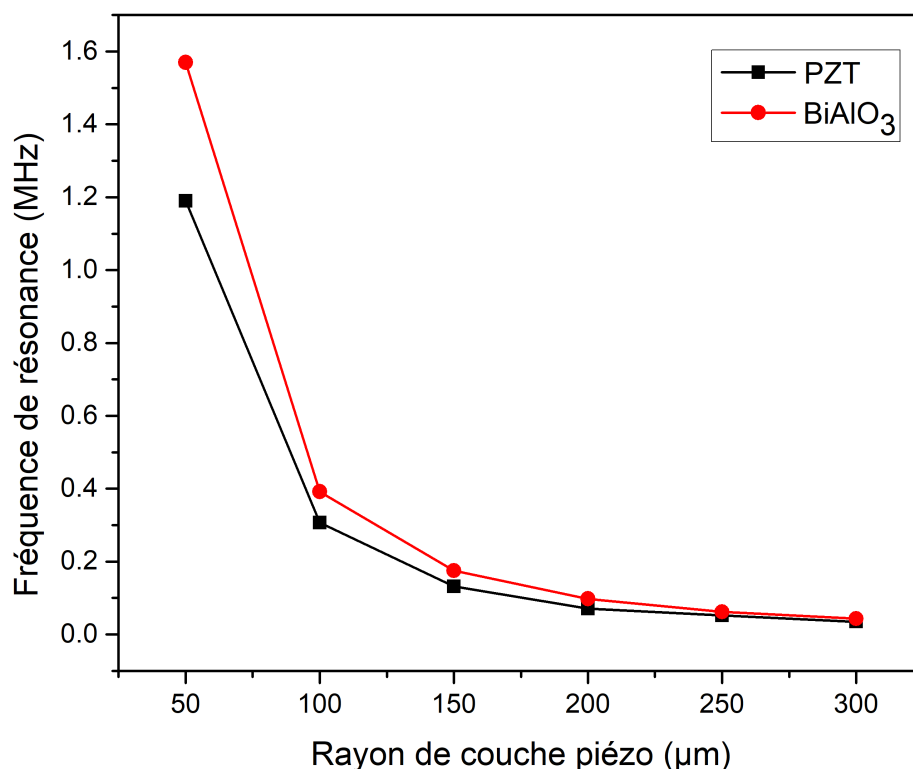


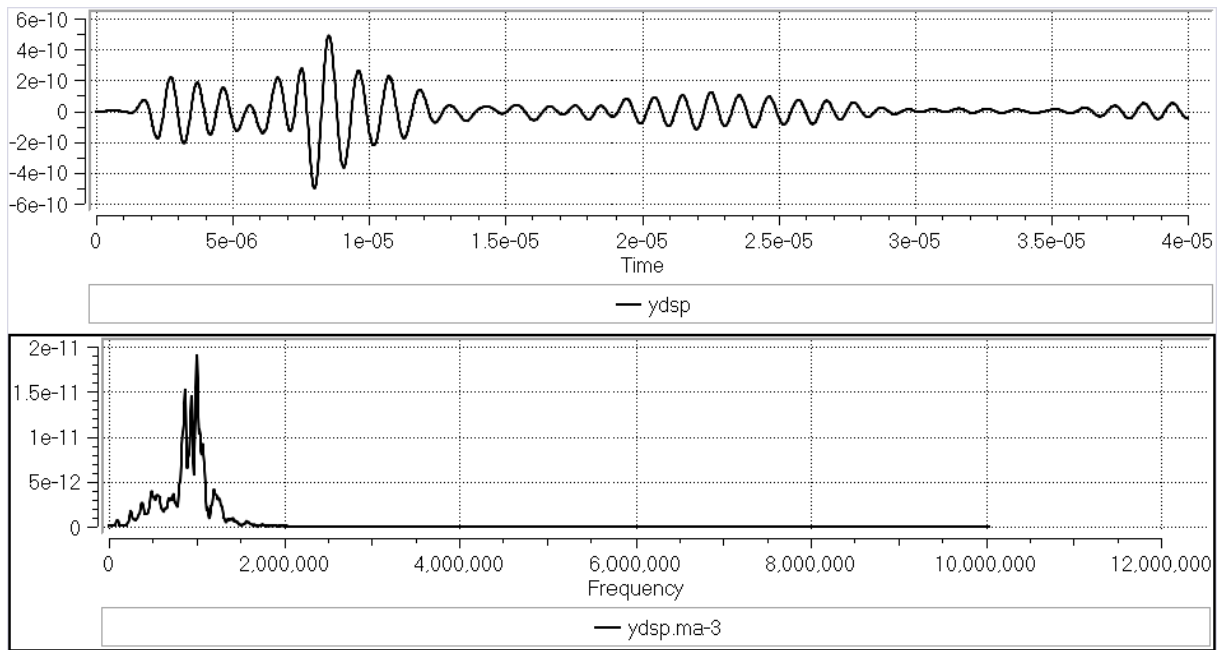
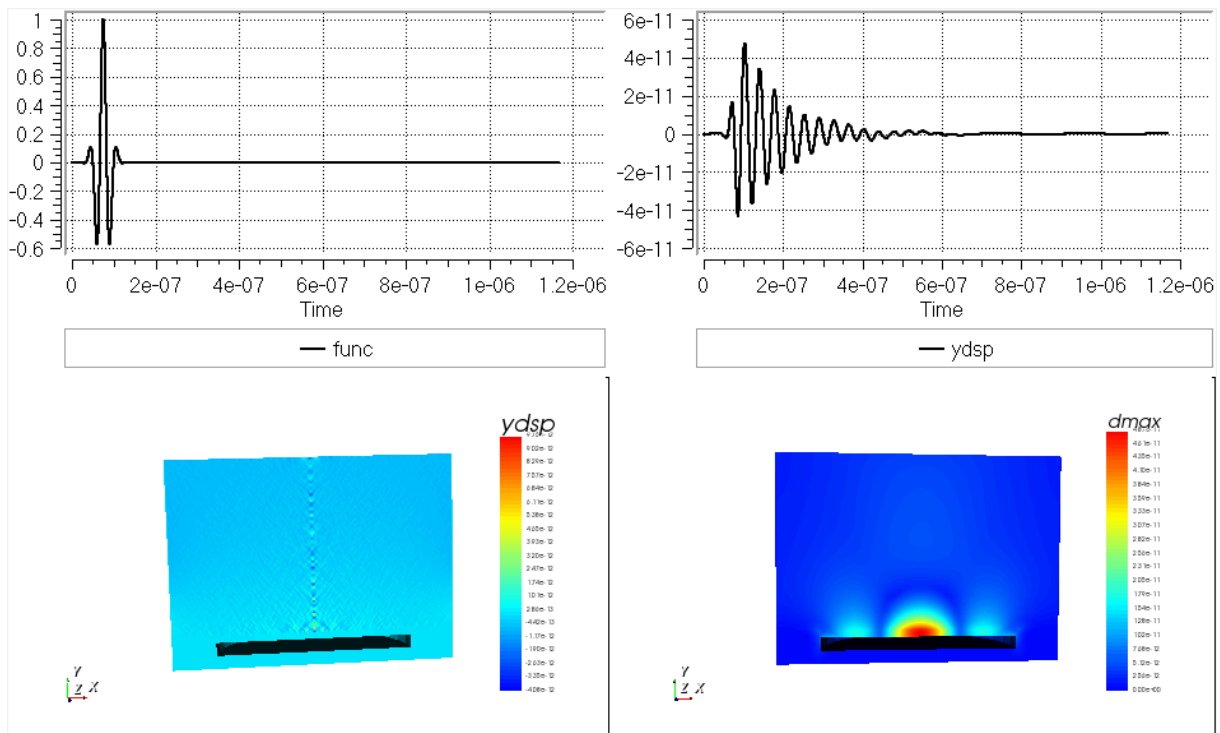
FIGURE 4.32 – La variation des valeurs de fréquence de résonance simulées en fonction des rayons de couche piézo.

4.5.4.4 La pression acoustique

L'eau constitue une grande partie de la constitution des tissus. En conséquence, les ondes dans un milieu liquide ont été modélisées pour évaluer et évaluer l'influence du milieu sur la propagation des ultrasons. Tout au long des analyses, la vitesse du son dans l'eau est spécifiée à 1530 m/s. Pour les PMUT rectangulaires dans le liquide, des analyses de champ de pression acoustique totale (Pa) sont effectuées. De plus, les conceptions PMUT suggérées sont testées pour le niveau de pression acoustique (dB).

Pour obtenir une pression de sortie dans la plage de fréquences prévue, des facteurs essentiels tels que le rayon, l'épaisseur, la tension appliquée, le milieu et la distance sont recherchés et évalués. De plus, le PMUT doit fonctionner à sa fréquence de vibration naturelle, la fréquence de résonance, afin d'atteindre une pression de sortie maximale.

En outre, une analyse transitoire a été utilisée pour simuler la pression, avec un signal d'entraînement sinusoïdal délivré à l'électrode supérieure de la membrane. La pression de sortie a été calculée pour BA et PZT comme la pression moyenne sur la surface de la cellule. À une tension de commande de 100 V et une membrane d'un rayon de 50 μm la pression acoustique crête à crête est de 66 KPa à 1.5 MHz (fréquence de résonance) avec une symétrie parfaite sur ses pressions de compression et de fractionnement (voir Figure 4.34). Pour obtenir une sortie de pression constante, il faut normalement 5 à 6 cycles. Bien que les PZT puissent fournir une sortie de 40 KPa à 600 MHz (fréquence de résonance), leur rayon énorme (50 μm) et leur tension d'entraînement élevée (100 V) (voir Figure 4.36) peuvent être suffisants pour surmonter notre construction PMUT innovante.


FIGURE 4.33 – Le fréquence de résonance de BiAlO_3

FIGURE 4.34 – La pression acoustique de BiAlO_3

L'effet des conditions aux limites de la membrane sur les performances du PMUT est une préoccupation importante dans la conception. La condition suivante a été considérée : libérer à la fois la couche support et la couche piézoélectrique en réduisant progressivement la taille de l' BiAlO_3 .

La figure (4.35) montre clairement la propagation des ondes acoustiques émises du trans-

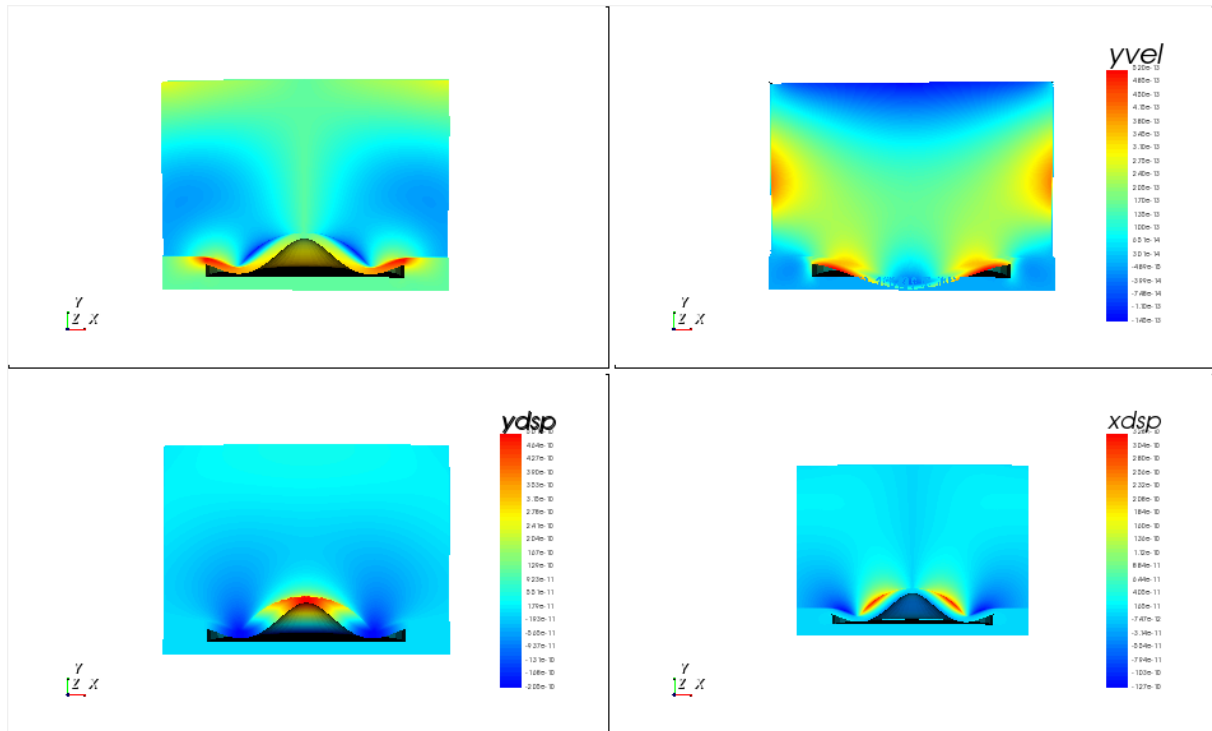


FIGURE 4.35 – La pression acoustique de BiAlO_3

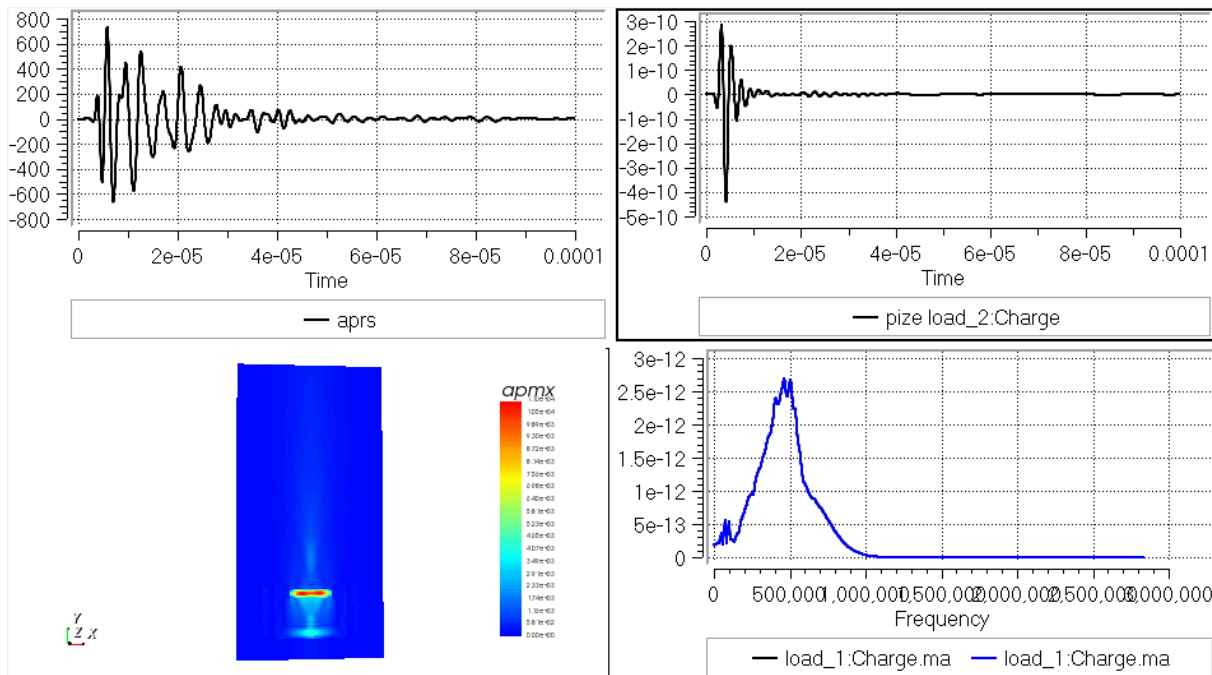


FIGURE 4.36 – Le fréquence de résonance de PZT.

ducteur piézoélectrique construit de haut au bas : Couche protectrice, et le matériau BiAlO_3 . L'échelle de couleur de la figure (4.37) permet de montrer la différence de pression acoustique dans la structure, ainsi on remarque que les ondes et la pression acoustique sont maximales au niveau de l'élément BiAlO_3 (couleur rouge) et après s'atténuent au fur et à mesure que l'on

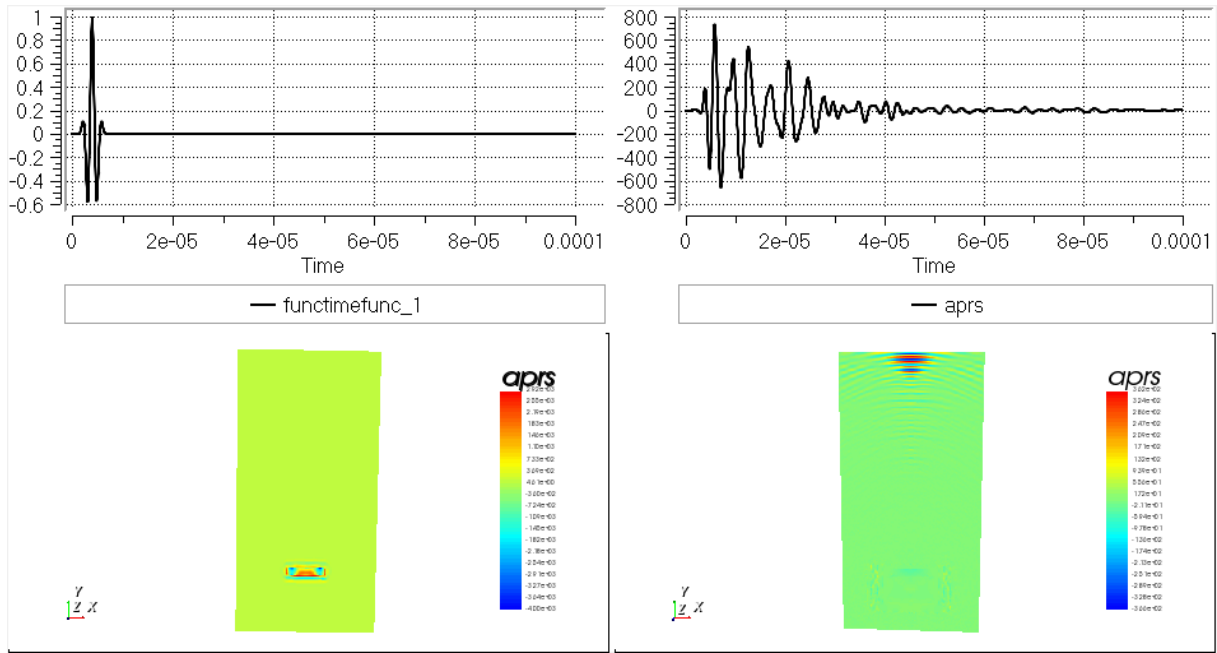


FIGURE 4.37 – La pression acoustique de PZT.

s'éloigne de ce dernier.

4.6 Conclusion

Les conclusions tirées des résultats obtenus tout au long de ce chapitre sont présentées ci-dessous :

Pour répondre à la problématique de notre travail, nous avons opté pour une démarche méthodologique s'appuyant sur trois stratégies. Dans la première partie, Nous avons effectué une étude de première principe des deux matériaux BiAlO_3 et AlN . Pour notre résultat de paramètre structural, nous optimisons les structures cristallines de nos composants, où la phase rhomboédrique est la plus stable pour le matériau BiAlO_3 et hexagonal pour AlN . Les deux matériaux présentent des comportements semi-conducteurs à bande interdite directe, selon l'étude des propriétés électroniques. Les performances piézoélectriques ont été calculées et nous avons trouvé des valeurs élevées de la coefficient e_{33} sous l'effet d'une haute pression de BiAlO_3 qui pourrait promettre un excellent candidat pour des applications ultrasonore. La valeur de la constante directe e_{33} atteint 6.13 C/m^2 à $P = 10 \text{ GPa}$ et il s'agit d'une valeur concurrente pour la constante e_{33} de référence PZT ($e_{33} = 9.8 \text{ C/m}^2$). Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons effectué une évaluation informatique à grande échelle (par premiers principes) des propriétés piézoélectriques en vrac des matériaux demi-heusler ABC. Dans l'ensemble, sur vingt composés de type MgAgAs non centrosymétriques de l'ICSD nous avons trouvé dix matériaux avec une réponse piézoélectrique supérieure à celle de AlN et 3 supérieures au PZT. Dans la dernière partie, nous confirmons les résultats obtenus par calcul avec les théories DFT et DFPT en représentant un modèle du transducteur ultrasonore utilisé dans le diagnostic médical. Les résultats ont indiqué que la fréquence de résonance de 1.5 MHz pour le modèle BA par rapport à 600 kHz pour le modèle de référence PZT.

Conclusion générale et perspectives

Le travail effectué lors de la présente thèse s'est concentré sur l'investigation et modélisation par premiers principes (ou *ab-initio*) de l'effet piézoélectrique dans quelques matériaux sans-plomb, qui ont été exploités pour conception et modélisation par la méthode des éléments finis, dans le but d'être, à terme, intégré dans un transducteur ultrason (échographique ou thérapeutique), comme élément actif compétitifs avec le (zirconate-titanate de plomb) PZT.

Le PZT (Zirconate-Titanate de Plomb), jusqu'à présent est un matériau essentiel dans les applications allouées à ces matériaux, est remis en cause pour des raisons sanitaires et environnementales. Le défi de l'art est de remplacer ce type de matériau par une composition sans-plomb dont les propriétés s'en approcheraient. L'imagerie médicale à haute résolution utilise très souvent des films épais piézoélectriques de PZT pour sonder le corps humain, elle est donc au cœur de cette problématique.

Les matériaux choisis pour cette étude sont le bismuth aluminate (BiAlO_3) dans la phase rhomboédrique, le nitrure d'aluminium (AlN) avec la structure wurtzite et quinze composés de la famille half-Heusler ABX de type (MgAgAs), cubique de groupe d'espace F-43m, pour pouvoir comparer leurs propriétés avec le (PZT) (Zirconate-Titanate de Plomb) matériau de référence utilisé jusqu'à présent.

Nous avons effectué des calculs détaillés de premier principe dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, diélectriques et piézoélectriques. Pour ce faire, nous avons utilisé le développement de la réponse à une déformation, au déplacement atomique et à la perturbation du champ électrique. En effet, l'applicabilité de cette méthode se prolonge au-delà de l'étude des propriétés vibratoires. Nous effectuons ce développement dans l'approche pseudo-potentiel dans les approximations de la densité gradient généralisé (GGA) implémentée dans le code ABINIT qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans un premier temps nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales (l'optimisation de la maille, Bulk modulus (B) et sa dérivé (B')) des différents composés proposés. Nos résultats obtenus pour la géométrie optimisée (valeurs du paramètre de réseau, positions atomiques), sont en très bon accord avec les données expérimentales et théorique trouvées dans littérature. Les calculs des structures des bandes d'énergie montrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs à gap indirect, ainsi que l'analyse des spectres des densités d'états électroniques totales et partielles (TDOS et PDOS), illustrent la nature du transfert de charge entre les atomes.

En deuxième partie, le calcul des propriétés de la réponse suite à une déformation ou à la perturbation d'un système constitué de noyaux et d'électrons implique le calcul de l'énergie de

l'état fondamental, ainsi que ses dérivées par rapport à ces différentes perturbations par l'analyseur ANADDB (Analysis of Derivative Data Base). Cette dernière possède une puissance de calcul énorme et donne les éléments de la matrice dynamique directement du système (donnant accès aux modes de vibration) en utilisant la dérivée par rapport à deux déplacements atomiques, le tenseur élastique (C_{ij}) en calculant la dérivée seconde par rapport à deux déformations ainsi que le tenseur diélectrique (ϵ) qui est la réponse au second ordre au champ électrique. Il est possible de mélanger deux perturbations pour obtenir les coefficients de couplage force-déformation, les charges effectives de Born et le tenseur piézoélectrique (d_{ij} , e_{ij}). Toutes ces dérivées devront être utilisées pour reconstruire le tenseur élastique complet. Par ces approches, ce travail de thèse permet d'identifier plusieurs axes d'amélioration des performances d'un matériau piézoélectrique par exemple l'application des hautes pressions sur les propriétés structurales, il conduit à une amélioration significative du coefficient électromécanique dans le cas de nitrure d'aluminium (AlN).

Parallèlement, en analysant les constantes piézoélectriques et le coefficient de couplage électromécanique, Nous avons prédit par des calculs *ab initio* que dans l'ensemble des quinze composés half-Heusler de la famille (ABX), dix matériaux avaient une réponse piézoélectrique supérieure à celle du nitrure d'aluminium (AlN), et trois composés supérieurs au (PZT). Nos résultats théoriques pourraient être utiles pour orienter de manière prometteuse des recherches expérimentales.

Finalement, nous avons utilisé une excellente plateforme de simulation d'ingénierie "OnScale" basée sur la méthode des éléments finis (FEM). Nous avons réalisé une étude comparative d'un modèle du transducteur ultrasonore à base de bismuth aluminate (BA) et à base de (PZT). L'étude a prouvé la relation proportionnelle entre l'augmentation de l'épaisseur et l'augmentation de la fréquence pour les deux modèles avec une convergence de la valeur de la fréquence de résonance à $50\mu m$ d'épaisseur.

D'autre part, nous avons trouvé une relation linéaire entre l'épaisseur et la fréquence de résonance. Enfin, l'épaisseur de $2\mu m$ pour la couche rectangulaire et le rayon de $50\mu m$ pour la couche circulaire ont été fixés. Les résultats ont indiqué que la fréquence d'oscillation de 1.5 MHz pour le modèle bismuth aluminate (BA) et 600 kHz pour le modèle de référence PZT.

Cette étude reste toutefois incomplète pour certaines propriétés, en raison de la vibration des réseaux cristallins parfois nommés «phonons acoustiques». De futurs travaux pourront donc être envisagés pour compléter ce travail, nous visons de faire une étude comparative entre la DFPT et la méthode Berry phase et essayé d'améliorer la performance des matériaux sans plomb pour la transduction ultrasonore par pression, dopage ou substitution.

Bibliographie

- [1] W. Wersing, K. Lubitz, and J. Mohaupt, “Dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous pzt ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 68, no. 1, pp. 77–97, 1986.
- [2] P. Panda and B. Sahoo, “Pzt to lead free piezo ceramics : a review,” *Ferroelectrics*, vol. 474, no. 1, pp. 128–143, 2015.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, “Lead-free piezoceramics,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 84–87, 2004.
- [4] S. Wada, K. Yamato, P. Pulpan, N. Kumada, B.-Y. Lee, T. Iijima, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, “Piezoelectric properties of high curie temperature barium titanate–bismuth perovskite-type oxide system ceramics,” *Journal of applied physics*, vol. 108, no. 9, p. 094114, 2010.
- [5] N. Noor, M. Hassan, M. Rashid, S. Alay-e Abbas, and A. Laref, “Systematic study of elastic, electronic, optical and thermoelectric properties of cubic bibo₃ and bialo₃ compounds at different pressure by using ab-initio calculations,” *Materials Research Bulletin*, vol. 97, pp. 436–443, 2018.
- [6] Y. Liu, H. Cong, W. Wang, C. Sun, and H. Cheng, “Aln nanoparticle-reinforced nanocrystalline al matrix composites : Fabrication and mechanical properties,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 505, no. 1-2, pp. 151–156, 2009.
- [7] Y. Lu, H.-Y. Tang, S. Fung, B. E. Boser, and D. A. Horsley, “Pulse-echo ultrasound imaging using an aln piezoelectric micromachined ultrasonic transducer array with transmit beam-forming,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 25, no. 1, pp. 179–187, 2015.
- [8] A. Roy, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Half-heusler semiconductors as piezoelectrics,” *Physical review letters*, vol. 109, no. 3, p. 037602, 2012.
- [9] H. Nowotny and K. Bachmayer, “Die verbindungen limgp, liznp und liznas,” *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 81, no. 4, pp. 488–496, 1950.
- [10] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, “Green’s-function approach to linear response in solids,” *Physical review letters*, vol. 58, no. 18, p. 1861, 1987.
- [11] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, *et al.*, “First-principles computation of material properties : the abinit software project,” *Computational Materials Science*, vol. 25, no. 3, pp. 478–492, 2002.

- [12] X. Gonze and C. Lee, “Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 16, p. 10355, 1997.
- [13] K. Uchino, “The development of piezoelectric materials and the new perspective,” in *Advanced Piezoelectric Materials*, pp. 1–92, Elsevier, 2017.
- [14] T. King, M. Preston, B. Murphy, and D. Cannell, “Piezoelectric ceramic actuators : A review of machinery applications,” *Precision Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 131–136, 1990.
- [15] G. H. Haertling, “Ferroelectric ceramics : history and technology,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 1999.
- [16] J. A. Gonzalo and B. Jiménez, *Ferroelectricity : the fundamentals collection*. John Wiley & Sons, 2008.
- [17] G. Shirane, F. Jona, and R. Pepinsky, “Some aspects of ferroelectricity,” *Proceedings of the IRE*, vol. 43, no. 12, pp. 1738–1793, 1955.
- [18] A. Meitzler, H. Tiersten, A. Warner, D. Berlincourt, G. Couquin, and F. Welsh III, “Ieee standard on piezoelectricity “ansi/ieee std 176–1987”,” *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc*, 1987.
- [19] B. Jaffe, W. Cook Jr, and H. Jaffe, “Chapter 7/solid solutions of pb (ti, zr, sn, hf) o₃,” *Piezoelectric Ceramics*, pp. 135–183, 1971.
- [20] S. Chang, N. Rogacheva, and C. Chou, “Analysis of methods for determining electromechanical coupling coefficients of piezoelectric elements,” *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 42, no. 4, pp. 630–640, 1995.
- [21] S. Takahashi and M. Takahashi, “Effects of impurities on the mechanical quality factor of lead zirconate titanate ceramics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 11, no. 1, p. 31, 1972.
- [22] J. B. Allen, “Measurement of eardrum acoustic impedance,” in *Peripheral auditory mechanisms*, pp. 44–51, Springer, 1986.
- [23] A. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, “The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology,” *Materials research innovations*, vol. 4, no. 1, pp. 3–26, 2000.
- [24] S. C. Tidrow, “Mapping comparison of goldschmidt’s tolerance factor with perovskite structural conditions,” *Ferroelectrics*, vol. 470, no. 1, pp. 13–27, 2014.
- [25] K. Mastronardi, D. Young, C.-C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, and A. Ramirez, “Antimonides with the half-heusler structure : New thermoelectric materials,” *Applied physics letters*, vol. 74, no. 10, pp. 1415–1417, 1999.
- [26] B. Nanda and I. Dasgupta, “Electronic structure and magnetism in half-heusler compounds,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 43, p. 7307, 2003.
- [27] R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, T. O. Sunde, D. Chon, K. R. Poeppelmeier, and A. Zunger, “Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron abx compounds,” *Nature chemistry*, vol. 7, no. 4, pp. 308–316, 2015.
- [28] S. Mabud and A. Glazer, “Lattice parameters and birefringence in pbtio₃ single crystals,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 12, no. 1, pp. 49–53, 1979.

- [29] R. Nelmes, R. Piltz, W. Kuhs, Z. Tun, and R. Restori, "Order-disorder behaviour in the transition of pbtio3," *Ferroelectrics*, vol. 108, no. 1, pp. 165–170, 1990.
- [30] R. E. Cohen and H. Krakauer, "Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of batio3 and pbtio3," *Ferroelectrics*, vol. 136, no. 1, pp. 65–83, 1992.
- [31] Z. Li, M. Grimsditch, X. Xu, and S.-K. Chan, "The elastic, piezoelectric and dielectric constants of tetragonal pbtio3 single crystals," *Ferroelectrics*, vol. 141, no. 1, pp. 313–325, 1993.
- [32] M. J. Haun, E. Furman, S. Jang, H. McKinstry, and L. Cross, "Thermodynamic theory of pbtio3," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 8, pp. 3331–3338, 1987.
- [33] K. Kushida and H. Takeuchi, "Piezoelectricity of c-axis oriented pbtio3 thin films," *Applied physics letters*, vol. 50, no. 25, pp. 1800–1801, 1987.
- [34] Z. Wu and R. E. Cohen, "Pressure-induced anomalous phase transitions and colossal enhancement of piezoelectricity in pbtio 3," *Physical review letters*, vol. 95, no. 3, p. 037601, 2005.
- [35] M. McQuarrie and F. W. Behnke, "Structural and dielectric studies in the system (ba, ca)(ti, zr) o3," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, no. 11, pp. 539–543, 1954.
- [36] T.-Y. TIEN, E. Subbarao, and J. Hrizo, "Ferroelectric phase transitions in the system pbtio3,-knbo3," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, no. 12, pp. 572–575, 1962.
- [37] I. Ueda and S. Ikegami, "Piezoelectric properties of modified pbtio3 ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 7, no. 3, p. 236, 1968.
- [38] Y. Yamashita, K. Yokoyama, H. Honda, and T. Takahashi, "(pb, ca)((co1/2w1/2), ti) o3 piezoelectric ceramics and their applications," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 20, no. S4, p. 183, 1981.
- [39] H. Takeuchi, S. Jyomura, and C. Nakaya, "New piezoelectric materials for ultrasonic transducers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 24, no. S2, p. 36, 1985.
- [40] L. M. Troilo, D. Damjanovic, and R. E. Newnham, "Modified lead calcium titanate ceramics with a relatively large dielectric constant for hydrophone applications," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 3, pp. 857–859, 1994.
- [41] J. Bernard, "Piezoelectric transducers using lead titanate and lead zirconate," May 10 1955. US Patent 2,708,244.
- [42] D. Audigier, C. Richard, C. Descamps, M. Troccaz, and L. Eyraud, "Pzt uniaxial stress dependence : experimental results," *Ferroelectrics*, vol. 154, no. 1, pp. 219–224, 1994.
- [43] S. Wang, Y. Wang, T. Mahalingam, J. Chu, and K. Lin, "Characterization of hydrothermally synthesized lead zirconate titanate (pzt) ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 87, no. 1, pp. 53–58, 2004.
- [44] M. Sayer, G. Yi, and M. Sedlar, "Comparative sol gel processing of pzt thin films," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 7, no. 1-4, pp. 247–258, 1995.
- [45] M. Yasseri, H. Abdizadeh, A. Shakeri, and M. R. Golobostanfard, "Low temperature synthesis of barium titanate powder by a modified sol-gel method," in *Advanced Materials Research*, vol. 829, pp. 727–731, Trans Tech Publ, 2014.

- [46] S. Dash, H. Mohanty, A. Kumar, S. Sen, and D. K. Pradhan, "Polar nature of (1-x) ba (zr_{0.2}ti_{0.8}) o₃-x (ba_{0.7}ca_{0.3}) tio₃ ceramic near morphotropic phase boundary," 2016.
- [47] X. Wang, H. Yamada, and C.-N. Xu, "Large electrostriction near the solubility limit in ba ti o₃-ca ti o₃ ceramics," *Applied physics letters*, vol. 86, no. 2, p. 022905, 2005.
- [48] J. Shieh, Y.-C. Lin, and C.-S. Chen, "Strain behaviors of manganese-doped (bi_{0.5}na_{0.5}) tio₃-batio₃-(bi_{0.5}ko_{0.5}) tio₃ lead-free ferroelectric ceramics," in *Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*, vol. 48968, pp. 253–258, 2009.
- [49] L. Zhang, M. Zhang, L. Wang, C. Zhou, Z. Zhang, Y. Yao, L. Zhang, D. Xue, X. Lou, and X. Ren, "Phase transitions and the piezoelectricity around morphotropic phase boundary in ba (zr_{0.2}ti_{0.8}) o₃-x (ba_{0.7}ca_{0.3}) tio₃ lead-free solid solution," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 16, p. 162908, 2014.
- [50] L.-F. Zhu, B.-P. Zhang, S. Li, L. Zhao, N. Wang, and X.-C. Shi, "Enhanced piezoelectric properties of bi (mg_{1/2}ti_{1/2}) o₃ modified bifeo₃-batio₃ ceramics near the morphotropic phase boundary," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 664, pp. 602–608, 2016.
- [51] E. A. Wood, "Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other abo₃ compounds," *Acta Crystallographica*, vol. 4, no. 4, pp. 353–362, 1951.
- [52] M. Feizpour, "Barzegar bafrooei, h. hayati, r. and ebadzadeh, t., "microwave assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead free piezoelectric ceramics"," *Ceram. Int*, vol. 40, pp. 871–877, 2014.
- [53] C.-W. Ahn, H.-Y. Lee, G. Han, S. Zhang, S.-Y. Choi, J.-J. Choi, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, D.-S. Park, *et al.*, "Self-growth of centimeter-scale single crystals by normal sintering process in modified potassium sodium niobate ceramics," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 2015.
- [54] S. Bai, J. Zhang, Z. Chen, Y. Wang, L. Dong, C. Chen, Y. Yan, and M. Hong, "Wet-chemical synthesis of hexagonal plate-like niobate particles for lead-free piezoceramics," *Ceramics International*, vol. 44, no. 8, pp. 9794–9800, 2018.
- [55] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, "Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials," *Progress in materials science*, vol. 98, pp. 552–624, 2018.
- [56] D. Lin, S. Zhang, C. Cai, and W. Liu, "Domain size engineering in 0.5% mno₂-(k_{0.5}na_{0.5}) nbo₃ lead free piezoelectric crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 7, p. 074103, 2015.
- [57] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, "Piezoelectric properties of li- and ta-modified (k_{0.5}na_{0.5}) nb o₃ ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 18, p. 182905, 2005.
- [58] L. Zheng, X. Huo, R. Wang, J. Wang, W. Jiang, and W. Cao, "Large size lead-free (na, k)(nb, ta) o₃ piezoelectric single crystal : growth and full tensor properties," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 38, pp. 7718–7722, 2013.
- [59] M. Cernea, E. Andronescu, R. Radu, F. Fochi, and C. Galassi, "Sol–gel synthesis and characterization of batio₃-doped (bi_{0.5}na_{0.5}) tio₃ piezoelectric ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, no. 1-2, pp. 690–694, 2010.
- [60] M. Chandrasekhar, P. Kumar, *et al.*, "Synthesis and characterizations of nanbo₃ modified bnt–bt–bkt ceramics for energy storage applications," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 497, pp. 59–66, 2016.

- [61] C. P. Cheng, W. Z. Xiao, M. H. Tang, and J. Sun, "Electric properties of $\text{Bi}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_{0.12}\text{BiFeO}_3$ composite thin films derived by a sol-gel process," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 219, no. 1, pp. 299–306, 2021.
- [62] C. Jiang, X. Zhou, K. Zhou, M. Wu, and D. Zhang, "Synthesis of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ whiskers and their nanoscale piezoelectricity," *Ceramics International*, vol. 43, no. 14, pp. 11274–11280, 2017.
- [63] W. Bai, J. Xi, J. Zhang, B. Shen, J. Zhai, and H. Yan, "Effect of different templates on structure evolution and large strain response under a low electric field in $\langle 001 \rangle$ -textured lead-free bnt-based piezoelectric ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 9, pp. 2489–2499, 2015.
- [64] G. Catalan, K. Sardar, N. S. Church, J. F. Scott, R. J. Harrison, and S. A. T. Redfern, "Effect of chemical substitution on the Néel temperature of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 212415, Jun 2009.
- [65] N. Liu, R. Liang, X. Zhao, Y. Zhang, Z. Zhou, X. Tang, and X. Dong, "Tailoring domain structure through manganese to modify the ferroelectricity, strain and magnetic properties of lead-free BiFeO_3 -based multiferroic ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 740, pp. 470–476, 2018.
- [66] F. Ghomrani, A. Aissat, H. Arbouz, and A. Benkouider, "Al concentration effect on ZnO based thin films : For photovoltaic applications," *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 491–498, 2015. The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability –TMREES15.
- [67] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays," *Science*, vol. 312, no. 5771, pp. 242–246, 2006.
- [68] M. J. Sampaio, J. W. Oliveira, C. I. Sombrio, D. L. Baptista, S. R. Teixeira, S. A. Carabineiro, C. G. Silva, and J. L. Faria, "Photocatalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for hydrogen production from ethanol," *Applied Catalysis A : General*, vol. 518, pp. 198–205, 2016. Hydrogen from Oxygenated Molecules.
- [69] V. Cauda, R. Gazia, S. Porro, S. Stassi, G. Canavese, I. Roppolo, and A. Chiolerio, "Nanostructured ZnO materials : synthesis, properties and applications," in *Handbook of Nanomaterials Properties*, pp. 137–177, Springer, 2014.
- [70] A. Moezzi, A. M. McDonagh, and M. B. Cortie, "Zinc oxide particles : Synthesis, properties and applications," *Chemical engineering journal*, vol. 185, pp. 1–22, 2012.
- [71] H.-C. Hsu, C.-S. Cheng, C.-C. Chang, S. Yang, C.-S. Chang, and W.-F. Hsieh, "Orientation-enhanced growth and optical properties of ZnO nanowires grown on porous silicon substrates," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 2, p. 297, 2005.
- [72] Z. Cheng, Y. R. Koh, A. Mamun, J. Shi, T. Bai, K. Huynh, L. Yates, Z. Liu, R. Li, E. Lee, *et al.*, "Experimental observation of high intrinsic thermal conductivity of AlN," *Physical Review Materials*, vol. 4, no. 4, p. 044602, 2020.
- [73] J. Li, K.-B. Nam, M. L. Nakarmi, J.-Y. Lin, H. Jiang, P. Carrier, and S.-H. Wei, "Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 25, pp. 5163–5165, 2003.
- [74] B. Chen, F. Chu, X. Liu, Y. Li, J. Rong, and H. Jiang, "AlN-based piezoelectric micro-machined ultrasonic transducer for photoacoustic imaging," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 3, p. 031118, 2013.

- [75] F. Guido, A. Qualtieri, L. Algieri, E. D. Lemma, M. De Vittorio, and M. T. Todaro, "Aln-based flexible piezoelectric skin for energy harvesting from human motion," *Microelectronic Engineering*, vol. 159, pp. 174–178, 2016.
- [76] M. Signore, G. Rescio, C. De Pascali, V. Iacovacci, P. Dario, A. Leone, F. Quaranta, A. Taurino, P. Siciliano, and L. Francioso, "Fabrication and characterization of aln-based flexible piezoelectric pressure sensor integrated into an implantable artificial pancreas," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019.
- [77] O. Ambacher, B. Christian, N. Feil, D. Urban, C. Elsässer, M. Prescher, and L. Kirste, "Wurtzite scaln, inaln, and gaaln crystals, a comparison of structural, elastic, dielectric, and piezoelectric properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 130, no. 4, p. 045102, 2021.
- [78] K. Hirata, Y. Mori, H. Yamada, M. Uehara, S. Anggraini, and M. Akiyama, "Significant enhancement of piezoelectric response in aln by yb addition. materials 2021, 14, 309," 2021.
- [79] S. Ishaq, F. Kanwal, S. Atiq, M. Moussa, U. Azhar, M. Imran, and D. Losic, "Advancing dielectric and ferroelectric properties of piezoelectric polymers by combining graphene and ferroelectric ceramic additives for energy storage applications," *Materials*, vol. 11, no. 9, p. 1553, 2018.
- [80] H. Kawai, "The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride)," *Japanese journal of applied physics*, vol. 8, no. 7, p. 975, 1969.
- [81] R. L. Eisenberg, *Radiology : an illustrated history*. Mosby Incorporated, 1992.
- [82] J.-P. Lefebvre, P. Lasaygue, C. Potel, and J.-F. de Belleval, "L'acoustique ultrasonore et ses applications (1re partie)," *Acoustique & techniques*, vol. 36, pp. 4–11, 2004.
- [83] P. G. Newman and G. S. Rozycki, "The history of ultrasound," *Surgical clinics of north America*, vol. 78, no. 2, pp. 179–195, 1998.
- [84] S. R. Ghorayeb, C. A. Bertoncini, and M. K. Hinders, "Ultrasonography in dentistry," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 55, no. 6, pp. 1256–1266, 2008.
- [85] M. Culjat, R. S. Singh, D. Yoon, and E. R. Brown, "Imaging of human tooth enamel using ultrasound," *IEEE transactions on medical imaging*, vol. 22, no. 4, pp. 526–529, 2003.
- [86] C. S. Desilets, J. D. Fraser, and G. S. Kino, "The design of efficient broad-band piezoelectric transducers," *IEEE Transactions on sonics and ultrasonics*, vol. 25, no. 3, pp. 115–125, 1978.
- [87] J. W. Sliwa Jr, S. Ayter, C. G. Sridhar, J. P. Mohr III, S. M. Howard, and M. H. Ikeda, "Ultrasound transducer with improved rigid backing," Mar. 29 1994. US Patent 5,297,553.
- [88] L. E. Kinsler, A. R. Frey, A. B. Coppens, and J. V. Sanders, *Fundamentals of acoustics*. John Wiley & sons, 2000.
- [89] W. Lee and Y. Roh, "Ultrasonic transducers for medical diagnostic imaging," *Biomedical engineering letters*, vol. 7, no. 2, pp. 91–97, 2017.
- [90] J. A. Ketterling, O. Aristizabal, D. H. Turnbull, and F. L. Lizzi, "Design and fabrication of a 40-mhz annular array transducer," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 52, no. 4, pp. 672–681, 2005.

-
- [91] R. Ahmad, T. Kundu, and D. Placko, "Modeling of phased array transducers," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 117, no. 4, pp. 1762–1776, 2005.
 - [92] C. Y. Park, J. H. Sung, and J. S. Jeong, "Design and fabrication of ultrasound linear array transducer based on polarization inversion technique," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 280, pp. 484–494, 2018.
 - [93] A. Bulavinov, R. Pinchuk, S. Pudovikov, K. Reddy, and F. Walte, "Industrial application of real-time 3d imaging by sampling phased array," in *European Conference for Non-destructive Testing, Moscow*, pp. 1–9, 2010.
 - [94] M. Zubair and R. J. Dickinson, "3d synthetic aperture imaging with a therapeutic spherical random phased array for transcostal applications," *Physics in Medicine & Biology*, vol. 66, no. 3, p. 035024, 2021.
 - [95] O. T. von Ramm, "2-d arrays," *Ultrasound in Medicine and Biology*, vol. 26, pp. S10–S12, 2000.
 - [96] J. D. N. Cheeke, *Fundamentals and applications of ultrasonic waves*. CRC press, 2010.
 - [97] Y. Qiu, J. V. Gigliotti, M. Wallace, F. Griggio, C. E. Demore, S. Cochran, and S. Trolier-McKinstry, "Piezoelectric micromachined ultrasound transducer (pmut) arrays for integrated sensing, actuation and imaging," *Sensors*, vol. 15, no. 4, pp. 8020–8041, 2015.
 - [98] R. S. Cobbold, *Foundations of biomedical ultrasound*. Oxford university press, 2006.
 - [99] C. Bruce and P. Friedman, "Intracardiac echocardiography," *European Journal of Echocardiography*, vol. 2, no. 4, pp. 234–244, 2001.
 - [100] I. Ladabaum, X. Jin, H. T. Soh, A. Atalar, and B. Khuri-Yakub, "Surface micromachined capacitive ultrasonic transducers," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 45, no. 3, pp. 678–690, 1998.
 - [101] K. K. Park, O. Oralkan, and B. T. Khuri-Yakub, "A comparison between conventional and collapse-mode capacitive micromachined ultrasonic transducers in 10-mhz 1-d arrays," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 60, no. 6, pp. 1245–1255, 2013.
 - [102] G. Perçin, A. Atalar, F. Levent Degertekin, and B. T. Khuri-Yakub, "Micromachined two-dimensional array piezoelectrically actuated transducers," *Applied physics letters*, vol. 72, no. 11, pp. 1397–1399, 1998.
 - [103] F. Akasheh, T. Myers, J. D. Fraser, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 111, no. 2-3, pp. 275–287, 2004.
 - [104] H. Nazemi, J. Antony Balasingam, S. Swaminathan, K. Ambrose, M. U. Nathani, T. Ahmadi, Y. Babu Lopez, and A. Emadi, "Mass sensors based on capacitive and piezoelectric micromachined ultrasonic transducers—cmut and pmut," *Sensors*, vol. 20, no. 7, p. 2010, 2020.
 - [105] J. T. Annema, M. Veseliç, and K. F. Rabe, "Eus-guided fna of centrally located lung tumours following a non-diagnostic bronchoscopy," *Lung cancer*, vol. 48, no. 3, pp. 357–361, 2005.
 - [106] Q. Tran, S. Urayama, and F. J. Meyers, "Endoscopic ultrasound-guided celiac plexus neurolysis for pancreatic cancer pain : a single-institution experience and review of the literature," *The journal of supportive oncology*, vol. 4, no. 9, pp. 460–2, 2006.

- [107] M. Vogt and H. Ermert, "Limited-angle spatial compound imaging of skin with high-frequency ultrasound (20 mhz)," *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 55, no. 9, pp. 1975–1983, 2008.
- [108] S. T. Lau, H. Li, K. Wong, Q. Zhou, D. Zhou, Y. Li, H. Luo, K. Shung, and J. Dai, "Multiple matching scheme for broadband 0.72 pb (mg 1/3 nb 2/3) o 3- 0.28 pbtio 3 single crystal phased-array transducer," *Journal of applied physics*, vol. 105, no. 9, p. 094908, 2009.
- [109] A. Luttge, R. S. Arvidson, C. Fischer, and I. Kurganskaya, "Kinetic concepts for quantitative prediction of fluid-solid interactions," *Chemical Geology*, vol. 504, pp. 216–235, 2019.
- [110] J. Hafner, "Atomic-scale computational materials science," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 71–92, 2000.
- [111] V. Fock, "Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [112] P. Balbuena and J. M. Seminario, *Molecular dynamics : from classical to quantum methods*. Elsevier, 1999.
- [113] P. Hohenberg and W. Kohn, "Density functional theory (dft)," *Phys. Rev*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [114] E. Fermi, "Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, pp. 73–79, 1928.
- [115]
- [116] F. Reines and H. Sobel, "Test of the pauli exclusion principle for atomic electrons," *Physical Review Letters*, vol. 32, no. 17, p. 954, 1974.
- [117] J. C. Slater, "A simplification of the hartree-fock method," *Physical review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [118] W. Kohn and L. Sham, "Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, vol. 137, no. 6A, p. A1697, 1965.
- [119] P. Ziesche, S. Kurth, and J. P. Perdew, "Density functionals from lda to gga," *Computational materials science*, vol. 11, no. 2, pp. 122–127, 1998.
- [120] S. Grimme, "Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of computational chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [121] C. H. Wilcox, "Theory of bloch waves.," tech. rep., UTAH UNIV SALT LAKE CITY DEPT OF MATHEMATICS, 1977.
- [122] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [123] V. Heine, "The pseudopotential concept," *Solid state physics*, vol. 24, pp. 1–36, 1970.
- [124] S. Goedecker and K. Maschke, "Operator approach in the linearized augmented-plane-wave method : Efficient electronic-structure calculations including forces," *Physical Review B*, vol. 45, no. 4, p. 1597, 1992.

-
- [125] J. Zhu, T. D. Dela Rubia, L. Yang, C. Mailhot, and G. H. Gilmer, "Ab initio pseudopotential calculations of b diffusion and pairing in si," *Physical Review B*, vol. 54, no. 7, p. 4741, 1996.
- [126] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [127] P. M. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "The performance of the becke—lee—yang—parr (b—lyp) density functional theory with various basis sets," *Chemical Physics Letters*, vol. 197, no. 4-5, pp. 499–505, 1992.
- [128] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. ii. the effect of the perdew—wang generalized-gradient correlation correction," *The Journal of chemical physics*, vol. 97, no. 12, pp. 9173–9177, 1992.
- [129] M. J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese, "The pseudodojo : Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table," *Computer Physics Communications*, vol. 226, pp. 39–54, 2018.
- [130] R. Stanton, "Hellmann-feynman theorem and correlation energies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 36, no. 5, pp. 1298–1300, 1962.
- [131] R. G. Littlejohn, "Hamiltonian perturbation theory in noncanonical coordinates," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 23, no. 5, pp. 742–747, 1982.
- [132] G. Mahan, "Modified sternheimer equation for polarizability," *Physical Review A*, vol. 22, no. 5, p. 1780, 1980.
- [133] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. Hamann, "Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory," *Physical Review B*, vol. 72, no. 3, p. 035105, 2005.
- [134] R. Resta, "D. vanderbilt theory of polarization : A modern approach, k. rabe, c. h. ahn and j.-m. triscone (eds) : Physics of ferroelectrics," *Topics Appl. Physics*, vol. 105, p. 117, 2007.
- [135] J. Hafner, "Ab-initio simulations of materials using vasp : Density-functional theory and beyond," *Journal of computational chemistry*, vol. 29, no. 13, pp. 2044–2078, 2008.
- [136] L. G. D. da Silveira, P. Barone, and S. Picozzi, "Rashba-dresselhaus spin-splitting in the bulk ferroelectric oxide bialo 3," *Physical Review B*, vol. 93, no. 24, p. 245159, 2016.
- [137] M. Acharya, S. Mack, A. Fernandez, J. Kim, H. Wang, K. Eriguchi, D. Meyers, V. Gopalan, J. Neaton, and L. W. Martin, "Searching for new ferroelectric materials using high-throughput databases : An experimental perspective on bialo3 and biino3," *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 17, pp. 7274–7283, 2020.
- [138] S. Zheng, E. Odendo, L. Liu, D. Shi, Y. Huang, L. Fan, J. Chen, L. Fang, and B. Elouadi, "Electrostrictive and relaxor ferroelectric behavior in bialo3-modified batio3 lead-free ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 9, p. 094102, 2013.
- [139] A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi, "High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of perovskite-like bialo3 and pyroxene-like bigao3," *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 1, pp. 133–139, 2006.

- [140] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, and C. Woo, "First-principles study of the cubic perovskites BiMO_3 ($M = \text{Al, Ga, In, and Sc}$)," *Physical Review B*, vol. 75, no. 24, p. 245209, 2007.
- [141] A. Bouhemadou, R. Khenata, and F. Djabi, "Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite BiAlO_3 ," *Solid state sciences*, vol. 11, no. 2, pp. 556–561, 2009.
- [142] C. Li, B. Wang, R. Wang, H. Wang, and X. Lu, "First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of hexagonal BiAlO_3 ," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 403, no. 4, pp. 539–543, 2008.
- [143] T. Kim, J. Kim, R. Dalmau, R. Schlessner, E. Preble, and X. Jiang, "High-temperature electromechanical characterization of AlN single crystals," *IEEE transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, vol. 62, no. 10, pp. 1880–1887, 2015.
- [144] A. Kvasov, L. J. McGilly, J. Wang, Z. Shi, C. S. Sandu, T. Sluka, A. K. Tagantsev, and N. Setter, "Piezoelectric enhancement under negative pressure," *Nature communications*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2016.
- [145] C. G. Broyden, "The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations," *IMA Journal of Applied Mathematics*, vol. 6, no. 1, pp. 76–90, 1970.
- [146] Q. Li, Z. He, and Q. Cao, "Theoretical study of the R3c -to- Pnma phase transition in BiAlO_3 ," *Computational Materials Science*, vol. 152, pp. 211–216, 2018.
- [147] S. Ju and T.-Y. Cai, "Significant second-harmonic generation in two lead-free polar oxides BiInO_3 and BiAlO_3 : A first-principles investigation," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 19, p. 191908, 2009.
- [148] U. Koroglu, S. Cabuk, and E. Deligoz, "Structural, electronic, elastic and vibrational properties of BiAlO_3 : A first principles study," *Journal of alloys and compounds*, vol. 574, pp. 520–525, 2013.
- [149] F. C. Tsai, S. C. Yang, T. F. Mao, C. J. Chen, and S. S. Liou, "Abrasive jet polishing of micro groove using compound SiC abrasives with compound additives," in *Advanced Materials Research*, vol. 418, pp. 2153–2157, Trans Tech Publ, 2012.
- [150] M. Ishihara, S. Li, H. Yumoto, K. Akashi, and Y. Ide, "Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method," *Thin Solid Films*, vol. 316, no. 1-2, pp. 152–157, 1998.
- [151] F. Peng, D. Chen, H. Fu, and X. Cheng, "The phase transition and the elastic and thermodynamic properties of AlN : First principles," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 403, no. 23-24, pp. 4259–4263, 2008.
- [152] N. Christensen and I. Gorczyca, "Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure," *Physical Review B*, vol. 50, no. 7, p. 4397, 1994.
- [153] C. P. Chen and M. L. Qi, "First principles calculations of electronic and optical properties of $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$," in *Advanced Materials Research*, vol. 393, pp. 110–113, Trans Tech Publ, 2012.
- [154] D. Zagorac, J. Zagorac, M. Djukic, D. Jordanov, and B. Matović, "Theoretical study of AlN mechanical behaviour under high pressure regime," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 103, p. 102289, 2019.

- [155] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, "Structural phase transition of iii-v nitrides under high pressure," *Japanese journal of applied physics*, vol. 32, no. S1, p. 42, 1993.
- [156] M. Durandurdu, "Pressure-induced phase transition in aln : An ab initio molecular dynamics study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, pp. 917–921, 2009.
- [157] W. Yong-Liang, C. Hong-Ling, Y. Bai-Ru, and C. Xiang-Rong, "First-principle calculations of elastic properties of wurtzite-type aluminum nitride under pressure," *Communications in Theoretical Physics*, vol. 49, no. 2, p. 489, 2008.
- [158] A. Wright and J. Nelson, "Consistent structural properties for aln, gan, and inn," *Physical Review B*, vol. 51, no. 12, p. 7866, 1995.
- [159] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, "Structural and electronic properties of group-iii nitrides," *Physical Review B*, vol. 55, no. 19, p. 12836, 1997.
- [160] H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, N. Hirao, and Y. Ohishi, "High-pressure phase transitions in bi m o_3 ($m = \text{al, ga, and in}$) : In situ x-ray diffraction and raman scattering experiments," *Physical Review B*, vol. 80, no. 21, p. 214103, 2009.
- [161] C.-Y. Yeh, Z. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, "Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 46, no. 16, p. 10086, 1992.
- [162] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, "X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure," *Physical Review B*, vol. 45, no. 17, p. 10123, 1992.
- [163] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz, and A. Mujica, "Theoretical study of the relative stability of structural phases in group-iii nitrides at high pressures," *Physical Review B*, vol. 62, no. 24, p. 16612, 2000.
- [164] F. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, A. Romero, J. Serrano, and M. Kuball, "Effect of pressure on the raman scattering of wurtzite aln," *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 1, pp. 42–47, 2007.
- [165] M. Råsander and M. Moram, "On the accuracy of commonly used density functional approximations in determining the elastic constants of insulators and semiconductors," *The Journal of chemical physics*, vol. 143, no. 14, p. 144104, 2015.
- [166] F. Mouhat and F.-X. Coudert, "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems," *Physical review B*, vol. 90, no. 22, p. 224104, 2014.
- [167] W. Voigt, "Lehrbuch der kristallphysik (textbook of crystal physics)," *BG Teubner, Leipzig und Berlin*, 1928.
- [168] O. L. Anderson, "A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, no. 7, pp. 909–917, 1963.
- [169] A. Wright, "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite aln, gan, and inn," *Journal of Applied physics*, vol. 82, no. 6, pp. 2833–2839, 1997.
- [170] M. De Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta, and K. A. Persson, "A database to enable discovery and design of piezoelectric materials," *Scientific data*, vol. 2, no. 1, pp. 1–13, 2015.
- [171] J. Zylberberg, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, and Z.-G. Ye, "Bismuth aluminate : a new high- t_c lead-free piezo-/ferroelectric," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 26, pp. 6385–6390, 2007.

- [172] Y.-M. Song, J.-Q. Dai, J.-W. Xu, H.-M. Cheng, and R.-Y. Li, “Ab initio studies on phonon, dielectric, and piezoelectric responses in perovskite-like bismuth aluminate,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 14, no. 5, pp. 976–981, 2017.
- [173] H. Momida, A. Teshigahara, and T. Oguchi, “Strong enhancement of piezoelectric constants in ScAl_2O_3 : First-principles calculations,” *AIP Advances*, vol. 6, no. 6, p. 065006, 2016.
- [174] S. Manna, K. R. Talley, P. Gorai, J. Mangum, A. Zakutayev, G. L. Brennecke, V. Stevanović, and C. V. Ciobanu, “Enhanced piezoelectric response of AlN via CrN alloying,” *Physical Review Applied*, vol. 9, no. 3, p. 034026, 2018.
- [175] T. Abu Ali, J. Pilz, P. Schäffner, M. Kratzer, C. Teichert, B. Stadlober, and A. M. Coclite, “Piezoelectric properties of zinc oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition,” *physica status solidi (a)*, vol. 217, no. 21, p. 2000319, 2020.
- [176] H. Momida and 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, no. 4, p. 041201, 2018.
- [177] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, and A. Muñoz, “Structural and dielectric properties of AlN under pressure,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 403, no. 21-22, pp. 4059–4062, 2008.
- [178] K. Karch and F. Bechstedt, “Ab initio lattice dynamics of BN and AlN : Covalent versus ionic forces,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 12, p. 7404, 1997.
- [179] S. Tadigadapa and K. Mateti, “Piezoelectric mems sensors : state-of-the-art and perspectives,” *Measurement Science and technology*, vol. 20, no. 9, p. 092001, 2009.
- [180] W. Jiang, R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, “Characterization of piezoelectric materials with large piezoelectric and electromechanical coupling coefficients,” *Ultrasonics*, vol. 41, no. 2, pp. 55–63, 2003.
- [181] H. Nowotny and K. Bachmayer, “Das dreistoffsystem kupfer-germanium-silber,” *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 81, no. 5, pp. 669–678, 1950.
- [182] M. Hellenbrandt, “The inorganic crystal structure database (icsd)—present and future,” *Crystallography Reviews*, vol. 10, no. 1, pp. 17–22, 2004.
- [183] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, and P. Luksch, “New developments in the inorganic crystal structure database (icsd) : accessibility in support of materials research and design,” *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, vol. 58, no. 3, pp. 364–369, 2002.
- [184] J.-H. Lee, I.-J. Cho, K. Ko, E.-S. Yoon, H.-H. Park, and T. S. Kim, “Flexible piezoelectric micromachined ultrasonic transducer (pmut) for application in brain stimulation,” *Microsystem Technologies*, vol. 23, no. 7, pp. 2321–2328, 2017.

