



HAL
open science

Modélisation et simulation multi échelle des effets de taille et des couplages électromécaniques dans les nanostructures

Minh Tuan Hoang

► **To cite this version:**

Minh Tuan Hoang. Modélisation et simulation multi échelle des effets de taille et des couplages électromécaniques dans les nanostructures. Autre. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1074 . tel-01126843

HAL Id: tel-01126843

<https://theses.hal.science/tel-01126843>

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-EST

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Mécanique, Chimie-Physique

Présentée par :

Minh Tuan HOANG

sujet :

Modélisation et simulation multi-échelle des effets
de taille et des couplages électro-mécaniques dans
les nanostructures

Soutenue le 17 octobre 2014,
devant le jury composé de :

D. KONDO	Professeur Univ. Pierre et Marie Curie	Rapporteur
P. D'ARCO	Professeur, Univ. Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M. MOUIS	Directeur de Recherches CNRS IMEP-LAHC Grenoble	Examineur
J. YVONNET	Professeur Univ. Paris-Est Marne-la-Vallée	Co-directeur de thèse
G. CHAMBAUD	Professeur Univ. Paris-Est Marne-la-Vallée	Co-directeur de thèse
A. MITRUSHCHENKOV	Ingénieur de recherche Univ. Paris-Est Marne-la-Vallée	Co-Encadrant

Table des matières

Introduction générale	11
1 Introduction	13
1.1 Contexte	13
1.2 Nanofils, nanostructures et applications	14
1.3 Rappel sur le phénomène de piézoélectricité	16
1.3.1 Historique	16
1.3.2 Principales propriétés des matériaux piézoélectriques	18
1.3.3 Equation de la piézoélectricité linéaire	20
1.3.4 Applications de l'effet piézoélectrique	22
1.4 Eléments d'introduction sur les méthodes de la chimie quantique	22
1.4.1 La fonction d'onde en mécanique quantique	22
1.4.2 Hamiltoniens et fonctions d'onde moléculaires	23
1.4.3 Méthode de Hartree-Fock	24
1.4.4 Bases de fonctions atomiques	28
1.4.5 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité - DFT	30
1.4.6 Traitement des systèmes périodiques	32
1.4.7 Logiciel pour les calculs périodiques	34
1.5 Conclusion	35
2 Modélisation et simulation multi-échelle des effets de surface electro-mécaniques dans les nanofils	37
2.1 Introduction	37
2.2 Modélisation multi échelle des effets de surface mécaniques dans les nanofils	38
2.2.1 Opérateurs de projection de surface	38
2.2.2 Modélisation des énergies de surface élastiques	40
2.2.3 Résolution par la méthode des éléments finis	42
2.2.4 Calcul ab initio des constantes élastiques volumiques et surfaciques	46
2.2.5 Calculs ab initio des paramètres élastiques de surface pour les nanofils de structure wurtzite	46
2.3 Modélisation multi échelle des effets de surface piézoélectriques dans les nanofils	51
2.3.1 Modèle continu de piézoélectricité de surface	52
2.3.2 Equations du problème electro-mécanique avec effets de surface	54
2.3.3 Formulation et résolution du problème par éléments finis	55

2.3.4	Identification des constantes piézoélectriques de volume et de surface par des calculs ab initio	57
2.4	Validation du modèle	66
2.5	Conclusion	75
3	Modélisation multi échelle des effets de taille dans les nanostructures hétérogènes	77
3.1	Introduction	77
3.2	Composites nano stratifiés et effets d'interface	77
3.2.1	Composites nano stratifiés	77
3.2.2	Modèle continu élastique de nanostratifié avec effets d'interfaces	78
3.2.3	Identification des paramètres élastiques d'interface par des calculs ab initio	84
3.2.4	Calcul de coefficients piezoélectrique effectifs par calculs ab initio	87
3.3	Nanofils avec hétérogénéités radiales et effets de surface	88
3.3.1	Nanofils hétérogènes	88
3.3.2	Modélisation et caractérisation des propriétés de surface dans les nanofils hétérogènes radiaux AlN/GaN	88
3.3.3	Comparaison entre le modèle ab initio et le modèle continu pour plusieurs diamètres de nanofils	89
3.3.4	Conclusion	93
4	Modélisation de nano générateurs à base de nanofils	97
4.1	Introduction	97
4.2	Système électromécanique de récupération d'énergie à base de nanofils	98
4.3	Etude d'un nanofil individuel	100
4.4	Etude d'un système de nanofils alignés avec électrode graphène/Cu et matrice de PMMA	102
4.5	Construction d'un modèle simplifié : homogénéisation élastique des nanofils dans la matrice	106
4.5.1	Rappels d'homogénéisation numérique et problème de localisation	106
4.5.2	Calcul du tenseur élastique effectif	111
4.5.3	Résultats	112
4.6	Conclusion	114
	Conclusion générale	117
4.7	Conclusions	117
4.8	Pespectives	118
	Résumé	135
	Abstract	137

Table des figures

1.1	Illustration de la méthodologie multi-échelle proposée dans [114, 194, 195] : (a) : modèle complet de nanofil ; (b) modèle atomistique des surfaces utilisé pour extraire les coefficients du modèle continu de surface ; (c) problème continu incluant les effets de surface, résolution par éléments finis ; (d) calculs des propriétés dépendant de la taille.	15
1.2	Exemples de nanostructures de ZnO synthétisées dans des conditions contrôlées thermiquement par évaporation de poudres solides en contrôlant les matériaux de base, la température de croissance, le gradient de température et le substrat - a) nano rubans ; b) assemblages des nanofils ; c) nanotubes ; d) réseaux d'hélices ; e) nanofils meso-poreux ; f)-g) structures hiérarchisées de coques et d'hélices [180].	17
1.3	Exemple de nanogénérateur par récupération d'énergie mécanique et futures applications potentielles [181].	18
1.4	Ensemble décrivant le fonctionnement d'un nanogénérateur piézo-électrique : a) Nanofils de ZnO alignés verticalement 1 ; b) Schéma de mise en évidence de la mesure de la flexion de nanofils de ZnO par la technique AFM ; c) Signal électrique recueilli par l'AFM sur une matrice de nanofils de ZnO ; d) Schéma montrant la conception et la structure du nanogénérateur ; e) Section du nanogénérateur montrant l'intégration de nanofils alignés et l'électrode supérieure. Un nanofil est touché par l'électrode à flexion ; f) Sortie de courant électrique d'un nanogénérateur ; g) Système auto-alimenté intégré pouvant être divisé en cinq modules ; h) Prototype d'un système d'auto-alimentation intégrée utilisant un nanogénérateur de type récupérateur d'énergie [179],[104], [177], [71].	19
1.5	Synthèse des différents types d'applications techniques de la piézo-électricité [165].	21
2.1	Déplacements exagérés des atomes de surface liés à la relaxation dans une section de nanofil hexagonal d'AlN, calculés par le calcul <i>ab initio</i> , n désignant le nombre de couches d'atomes dans la direction radiale [194]	39
2.2	Surface et projection sur le plan tangent à la surface.	39
2.3	Structure wurtzite et maille élémentaire (lignes pointillées) pour GaN.	42
2.4	Maillage d'un nanofil à section hexagonale pour la résolution par éléments finis.	43

2.5	Points d'intégration pour les éléments de surface.	46
2.6	Modèle de film mince pour le calcul des propriétés de surface, pour différents nombres n de couches. Le nombre d'atomes dans la maille élémentaire est de $N = 4n$	48
2.7	Relation entre b (la pente de la courbe E par rapport à δ) et les constantes élastiques du film mince pour les 3 déformations élémentaires.	50
2.8	Valeurs de C_{33}^{slab} et de τ_3^{slab} en fonction de w et fit linéaire pour la détermination de la pente de la courbe dans l'équation (2.57). . .	50
2.9	Problème aux limites piézoélectriques : conditions aux limites; (a) problème mécanique; (b) problème diélectrique.	54
2.10	Phase ϕ_3 en fonction de $\varepsilon_3 \equiv \delta$ pour le calcul du coefficient e_{33} . . .	60
2.11	Phase ϕ_3 en fonction de ε_3 pour le calcul de e_{31}	61
2.12	Phases ϕ_1 et ϕ_2 en fonction de ε_4 et fit polynomial.	63
2.13	Modèle de film mince associé à la surface ($10\bar{1}0$) avec $n = 7$ couches. 64	64
2.14	Coefficient $e_{33}^{a,slab}$ (in 10^{-32} Cm/atom) en fonction de w , utilisé pour le calcul du paramètre de surface piézoélectrique e_{33}^s pour GaN, ZnO et AlN.	67
2.15	Coefficient $e_{31}^{a,slab}$ (in 10^{-32} Cm/atom) en fonction de w , utilisé pour le calcul du paramètre de surface piézoélectrique e_{31}^s pour GaN, ZnO et AlN.	68
2.16	Coefficient $e_{15}^{a,slab} = e_{24}^{a,slab}$ (in 10^{-32} Cm/atom) en fonction de w , utilisé pour le calcul du paramètre de surface piézoélectrique e_{33}^s pour GaN, ZnO et AlN.	69
2.17	Modèle ab initio de nanofils de wurtzite pour plusieurs diamètres : (a) $d = 1.26$ nm, (b) $d = 2.53$, (c) $d = 3.84$ nm.	70
2.18	Comparaison entre le modèle continu multi échelle proposé avec énergie de surface et les calculs complets de nanofils de GaN par la méthode DFT; évaluation du coefficient piézoélectrique e_{33}^{eff} . . .	73
2.19	Comparaison entre le modèle continu multi échelle proposé avec énergie de surface et les calculs complets de nanofils de ZnO par la méthode DFT; évaluation du coefficient piézoélectrique e_{33}^{eff} . . .	74
2.20	Comparaison entre le modèle continu multi échelle proposé avec énergie de surface et les calculs complets de nanofils d'AlN par la méthode DFT; évaluation du coefficient piézoélectrique e_{33}^{eff}	74
2.21	Modèle continu piézoélectrique avec énergie de surface résolu par la méthode des éléments finis. Configuration déformée et champ de polarisation P_3 ($10^{-21} \times C/m^2$) pour structures relaxées de plusieurs diamètres, (a) $d = 1$ nm; (b) $d = 3$ nm; (c) $d = 100$ nm. . .	75
3.1	Composite nanostratifié AlN/GaN	78
3.2	Modèle atomistique de nano-stratifié : a) Maille élémentaire de wurtzite; b) composite nanostratifié AlN/GaN.	79
3.3	Volume élémentaire représentatif associé au modèle périodique nanolaminé.	80
3.4	Plusieurs modèles de nanocomposites stratifiés AlN/GaN avec des épaisseurs différentes, correspondant à un nombre n de cellules de base dans chaque strate.	85

3.5	Propriétés élastiques effectives \overline{C}_{13}^{ab} , \overline{C}_{33}^{ab} et \overline{C}_{55}^{ab} du composite nanostratifié en fonction de $1/n$, n étant le nombre de couches dans la strate.	86
3.6	Module effectif \overline{C}_{33} du composite AlN/GaN nanostratifié pour plusieurs tailles de motif périodique L : modèle ab initio et modèle continu.	87
3.7	Modèle ab initio de nanofil hétérogène radial AlN/GaN. Les couleurs correspondent : au bleu pour les atomes d'azote (N), au gris pour les atomes d'aluminium (Al) et au jaune pour les atomes de gallium (Ga).	89
3.8	Modèle de film mince associé à une surface d'AlN revêtue d'une mono couche de GaN, pour $n = 8$ motifs dans la couche. Les couleurs correspondent : au bleu pour les atomes d'azote (N), au gris pour les atomes d'aluminium (Al) et au jaune pour les atomes de gallium (Ga).	90
3.9	Valeurs calculées ab initio de C_{11}^{slab} , C_{33}^{slab} , C_{13}^{slab} et C_{55}^{slab} en fonction du poids de la surface (en Hartree/atome)	91
3.10	Valeurs calculées ab initio de τ_1^{slab} et τ_3^{slab} en fonction du poids de la surface (en Hartree/atome).	91
3.11	Modèles ab initio de nanofils hétérogènes radiaux AlN/GaN pour n de 3 à 8.	92
3.12	Comparaison entre les modèles continus avec énergie de surface et les calculs ab initio complets de nanofils revêtus AlN/GaN : module de Young effectif du nanofil.	93
3.13	Déformations (exagérées 10 fois) de nanofils AlN/GaN hétérogènes encastés en relaxation pour différents diamètres : a) $d = 1$ nm ; b) $d = 10$ nm ; c) $d = 100$ nm, simulation par éléments finis.	94
4.1	Schéma du nano générateur à base de nanofils. (a) nanofils piézo-électriques encastés dans un substrat. (b) dépôt d'une feuille de graphène. (c) dépôt de l'électrode métallique [91].	99
4.2	Caractérisation des nanofils. (a) et (b) montrent des vues du dessus et latérales des alignements de nanofils. (c) et (d) montrent les cartes de déformations et de courant électrique sur le même échantillon en utilisant une pointe de Pt-Ir exerçant une force de 0.1 nN. L'échelle pour les images (c) et (d) est de $1 \mu\text{m}$ [91].	99
4.3	Géométrie pour le modèle de nanofil individuel en flexion.	100
4.4	Potentiel électrique pour le nanofil de ZnO en flexion pour une longueur $L = 600$ nm et un diamètre de $d = 50$ nm, avec une force latérale appliquée de 80nN.	101
4.5	Potentiel électrique maximal pour le nanofil de ZnO en flexion pour une longueur $L = 600$ nm et un diamètre variant entre $d = 5$ nm et $d = 50$ nm, avec une force latérale appliquée de 80nN.	102
4.6	Maillage de différentes configurations associées au nano générateur à base de nanofils : a) un nanofil isolé dans une matrice de PMMA, b) un ensemble de nanofils surmontés d'une couche de graphène, et c) le dispositif complet, incluant les nanofils dans une matrice de PMMA et surmontés d'une feuille de graphène et d'une électrode en cuivre.	103

4.7	Distribution de potentiels électriques dans un assemblage de nanofils sans matrice PMMA, avec une électrode graphène/Cu : a) application d'une force latérale; b) application d'une force sur la face supérieure (compression).	104
4.8	Simulations : configuration déformée et potentiel dans un nanofil isolé pour plusieurs hauteurs de PMMA sous l'action d'une force latérale.	105
4.9	Potentiel électrique maximal obtenu en fonction de la hauteur de PMMA pour le nanofil isolé.	106
4.10	Simulations : configuration déformée et potentiel dans des systèmes pour plusieurs hauteurs de PMMA sous l'action d'une force latérale.	107
4.11	Volume élémentaire pour les nanofils alignés dans une matrice polymère, modélisés comme un ensemble périodique.	112
4.12	Maillage tridimensionnel du VER.	113
4.13	Comparaison entre modèles complet et modèle homogénéisé (matrice PMMA+nanofils ZnO remplacés par un matériau homogène équivalent) : champ de déformations ε_{33} ; (a) modèle complet ; (b) modèle homogénéisé.	115

Remerciements

Ce sujet de recherche est l'un des axes transversaux du laboratoire MSME de l'Université Paris-Est, visant à associer les compétences de l'équipe de mécanique (MECA) et de l'équipe de chimie théorique (CT).

J'exprime toutes mes profondes reconnaissances à mes directeurs de thèse Monsieur Julien YVONNET et Madame Gilberte CHAMBAUD pour leur confiance, leurs conseils scientifiques, leur encouragement et beaucoup d'enthousiasme durant ces trois années. J'ai aussi beaucoup appris grâce à leur disponibilité et à leur grande expérience dans le domaine mécanique et chimie physique. Sans eux, la thèse n'aurait jamais vu le jour.

Je tiens à remercier mon co-encadrant de thèse Monsieur Alexander MITRUSH-CHENKOV pour sa contribution sur les aspects calculs ab-initio durant cette thèse et d'avoir toujours été disponible pour toute la patience et la compréhension dont il a fait preuve pour me guider dans l'utilisation CRYSTAL Code.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les membres du jury. Tout d'abord Monsieur Djimedo KONDO et Monsieur Philippe D'ARCO d'avoir accepté de rapporter ma thèse et de porter une grande attention avisée sur mon travail en apportant des critiques constructives profondes.

J'aimerais exprimer tout ma reconnaissance à Monsieur d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier Madame Mireille MOUIS qui ont pris le temps d'examiner mon travail et m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse. Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres du laboratoire MSME, et tout particulièrement TO Quy Dong, TO Viet Thanh, LE Ba Anh, NGUYEN Dinh Hai, TRAN Anh Tuan, LE Quang Hung avec qui j'ai passé d'excellentes pauses café, les échanges scientifiques, techniques ou ma vie professionnelle et autres sujets brûlants.

Un grand merci à ma femme HOANG Viet Ha et ma petite fille HA Chi, pour tout. Ils m'ont offert les sourires et le bonheur, et qui m'ont supporté et encouragé, surtout d'avoir enduré mes sautes d'humeur pendant ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma famille, mes parents pour leur soutien, leurs encouragements tout au long de mes études.

Introduction générale

Les nanostructures, et en particulier les nanofils semi-conducteurs, ont suscité ces dernières années un très grand intérêt pour de nombreuses applications comme les systèmes de récupération d'énergie ou les capteurs de très haute précision. Dans de telles nanostructures, des expérimentations et des calculs théoriques *ab-initio* ont mis en évidence des effets de taille pouvant modifier significativement les propriétés électromécaniques pour des dimensions d'objets en-dessous de 10 nm.

L'objectif de ce travail est de proposer des modélisations multi-échelle des nanostructures possédant des propriétés électromécaniques, telles que les nanofils ioniques et des nanocomposites stratifiés. Ces modélisations ont pour but de reproduire les effets de taille associés aux dimensions nanométriques dans un cadre continu, en se basant sur des calculs *ab-initio* pour identifier et valider les modèles. Dans les modèles continus, en mécanique classique, l'énergie de surface est négligée parce que les objets de l'étude sont généralement de grande dimension : le rapport surface/volume est dans ce cas extrêmement faible. Cependant, pour les objets de petite taille comme les nanoparticules, les nanofils ou les films minces, ce rapport devient très important, ainsi que l'effet de l'énergie libre de surface. L'importance des tensions de surface a conduit à un comportement différent et la première avancée fondamentale s'appuie sur les travaux de Gurtin et Murdoch dans le cadre de la théorie de l'élasticité de surface. L'existence de l'énergie de surface aux tailles nanométriques pose de très nombreuses questions, en commençant par l'évaluation de cette énergie et ensuite la modélisation de l'effet de taille dans les nanostructures. De plus, les applications énergétiques à base de nanofils nécessitent de construire des dispositifs comprenant un grand nombre de nanofils et de connaître la nature des interactions de ces nanofils avec une matrice/support. Cela rend évidemment impossible le calcul atomistique et privilégie donc la construction d'un modèle continu. L'objectif général de ce travail est donc de construire un modèle continu de nanostructures en analysant l'effet de taille en partant de paramètres obtenus à partir de calculs *ab-initio*.

Ce mémoire de thèse se compose de 4 chapitres :

Le premier chapitre présente l'état actuel, non exhaustif, des applications des nanofils de semi-conducteurs à l'élaboration de divers nano systèmes, de nanostructures, en y associant quelques données sur la synthèse de nanofils. Dans ce chapitre, il est essentiellement question de l'étude des phénomènes piézoélectriques et d'un résumé des approches développées par la mécanique quantique pour résoudre les problèmes électroniques à l'échelle atomique.

Dans le deuxième chapitre, nous montrons comment modéliser les effets de surface dans des nanofils piézoélectriques isolés homogènes en partant de calculs à l'échelle atomique. Pour cela, une procédure basée sur un modèle de films minces

est développée, permettant au travers de calculs ab-initio sur des films de plus en plus épais d'isoler l'énergie volumique et surfacique, et d'en déduire les coefficients élastiques et piézoélectriques de surface. Une approche multi-échelle est ensuite développée, incluant une modélisation continue des nanofils prenant en compte une énergie de surface supplémentaire dans un cadre piézoélectrique, dont les paramètres associés sont identifiés à partir de calculs ab-initio. Les équations du modèle continu sont ensuite résolues par une méthode d'éléments finis incluant des coefficients de surface adaptés. Les résultats du modèle multi-échelle continu sont comparés à ceux des calculs ab-initio atomistiques complets de nanofils de différents diamètres (de 0,6 à 3,9 nm) afin de valider les effets de taille sur les propriétés électromécaniques.

Dans le troisième chapitre, des modèles multi-échelles sont construits en vue de modéliser les effets de taille pour des nanostructures hétérogènes, en particulier des nanofils revêtus et des nanocomposites stratifiés. Pour les nanofils avec hétérogénéités radiales, l'approche précédemment développée est étendue au cas des surfaces revêtues pour lesquelles le modèle continu fait intervenir une énergie de surface incluant le revêtement radial. Pour les nanocomposites stratifiés AlN/GaN, les effets de taille observés dans les calculs ab-initio sont attribués à des effets d'interface et induisent des propriétés élastiques dépendant de l'épaisseur des couches. Un modèle de matériau homogénéisé continu est proposé, incluant un modèle d'interface imparfaite, permettant d'inclure les effets de taille identifiés dans les calculs ab-initio.

Dans la dernière partie, des modélisations de systèmes de nanogénérateurs à base de nanofils sont proposées, faisant intervenir des ensembles de nanofils alignés dans une matrice polymère (PMMA) et surmontés par une électrode graphène/cuivre. Les calculs utilisent les modèles développés dans le chapitre 2.

Le travail présenté dans cette thèse est une contribution à l'élaboration de modèles continus de nanostructures permettant de capturer les effets liés à l'échelle nanométrique. Ce sujet de recherche s'inscrit dans l'un des axes transverses du laboratoire MSME, s'appuyant sur une collaboration de l'équipe de chimie théorique et de l'équipe de mécanique. En traitant et modélisant les effets de surface et d'interface, certaines caractéristiques très importantes comme la dépendance en taille des propriétés des nanofils ou la modification des propriétés mécaniques et piézoélectriques pour les nanofils de très petite taille peuvent être reproduites par ce modèle. Les résultats précédemment obtenus dans le cadre de propriétés mécaniques ont donné lieu à plusieurs publications [114, 194, 195] et ils ont été étendus dans le cadre de cette thèse à l'étude des propriétés piézoélectriques et du couplage électro-mécanique. L'identification des effets de surface, fonction du rapport surface/volume, et leur modélisation au niveau atomistique a permis de générer des paramètres transférables au niveau continu permettant de traiter les propriétés d'objets et d'ensembles d'objets de n'importe quelle taille.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

Le développement de systèmes efficaces de récupération d'énergie basés sur des structures dans le domaine nanométrique est une des préoccupations fortes de la communauté scientifique. L'objectif de ce travail est de proposer une contribution visant à établir une amélioration générale de l'autonomie énergétique grâce à des nano et micro systèmes capables de récupérer l'énergie disponible dans l'environnement, soit sous forme de lumière incidente, de chaleur, de radiofréquence ou encore de vibrations mécaniques[107].

Les matériaux nanostructurés pourraient apporter une alternative aux matériaux volumiques ou en couches minces. La communauté scientifique s'est intéressée à ces matériaux en raison de leur grand rapport surface/volume qui peut être l'opportunité de voir apparaître des propriétés spécifiques de surface améliorant les caractéristiques mécaniques et électriques des matériaux [2, 4, 35]. Si ces propriétés peuvent être contrôlées à l'échelle nanométrique et si on peut transposer l'effet à l'échelle macroscopique (en utilisant par exemple des assemblages de nanofils possédant les mêmes propriétés individuelles), alors on peut espérer obtenir une augmentation de la densité d'énergie générée par de telles structures.

Dans cet ordre d'idée, les études récentes sur les propriétés piézoélectriques de nanostructures ont mis en évidence de meilleures propriétés que pour les matériaux volumiques [1, 44, 115, 182, 97, 189, 21]. Les objets les plus étudiés sont des nanofils semiconducteurs constitués d'un seul matériau : BaTiO₃ [125], GaN [73, 25], CdS [139] et ZnO [69, 200, 187, 143, 34]. Parmi eux, ZnO est le matériau semiconducteur le plus étudié, en particulier par le groupe de Z.L.Wang à Georgia Tech USA, qui ont été les initiateurs de l'intérêt actuel pour les dispositifs de récupération d'énergie et de nanogénérateurs constitués de matrices des nanofils alignés verticalement sur un support [178, 179, 180, 53, 52, 175, 183, 181, 95]. La modélisation des effets piézoélectriques à l'échelle nanométrique mobilise également les efforts de la communauté scientifique. Quelques études ont été consacrées aux propriétés volumiques de solides ioniques par les méthodes de la chimie quantique moléculaire (DFT, HF) [32, 51, 69, 122], et également par les méthodes par éléments finis (FEM) [142, 134, 45, 159]. Des coefficients piézoélectriques ont été déterminés par des simulations de dynamique moléculaire [68] et par des techniques expérimentales PFM(Piezo response Force Microscopy) [76] et AFM (atomic force microscopy) [4, 179, 189, 203]. Le groupe de H. Espinosa a montré expérimentalement qu'on améliore les caractéristiques mécaniques et électriques

lorsqu'on diminue la taille des nanofils [1, 2], mettant ainsi en évidence que l'effet piézoélectrique de surface est beaucoup plus important que dans le matériau solide (le bulk).

Les propriétés dépendantes de la taille dans les nanostructures peuvent être modélisées dans le cadre de la mécanique des milieux continus par l'utilisation d'énergies de surface/d'interface additionnelles, impliquant des tensions et des contraintes de surface dans les liquides et les solides de très petites dimensions [150, 67, 185]. Un cadre classique pour expliquer les effets de surface et leur conséquence sur les propriétés élastiques des solides a été formulé par Gurtin et Murdoch [59] et Murdoch [118] pour les interfaces matérielles. Ce cadre a été appliqué par un très grand nombre de chercheurs [112, 145, 144], pour étudier les propriétés élastiques des nanomatériaux. Une littérature plus étendue sera fournie sur ce point dans le chapitre 2. L'existence de l'énergie de surface aux tailles nanométriques pose de très nombreuses questions, en commençant par l'évaluation de l'importance de cette énergie et ensuite de la modélisation de l'effet de taille des nanostructures. Les nombreuses études réalisées sur des objets de taille nanométrique ont mis en évidence des performances piézoélectriques supérieures à celles obtenues avec des matériaux volumiques. Ces nanostructures ont alors attiré une énorme attention pour des applications potentielles dans la récupération d'énergie [159, 155, 45, 156, 71, 181] et les capteurs [71, 46], des nanosources autoalimentées, avec une échelle plus large de tension de sortie du piézoélectrique [102].

Les modèles continus décrits ci-dessus nécessitent néanmoins, en vue d'être prédictifs, d'inclure des coefficients associés aux modèles de surface qui soient identifiés au niveau atomistique. La détermination directe *ab initio* des coefficients nécessaires dans le modèle continu permet d'éviter la mise en place d'une approche inverse, et peut donc être étendue à plusieurs types de nanostructures (nanofils homogènes, hétérogènes...). Dans cette thèse, nous développerons cette démarche, consistant à construire des modèles continus de nanostructures avec énergie de surface, et à développer des méthodologies basées sur les calculs *ab initio* pour identifier les coefficients associés, pour étudier les propriétés élastiques ou électromécaniques dépendantes de la taille de nanofils ioniques d'AlN, ZnO et GaN.

1.2 Nanofils, nanostructures et applications

Par définition, les objets de taille nanométrique possèdent au moins une dimension de l'ordre de 1 à 100 nm. Des nanostructures sont des assemblages d'atomes ou de molécules qui peuvent être regroupées pour fabriquer des nanocomposites, des nanodispositifs ou des nanogénérateurs ayant les propriétés souhaitées. Il existe différents types d'éléments nanostructuraux comme les nanofils, les nanotubes, les nanobâres, les nanoboucles, les nanocintures ou les nanopeignes, etc. (voir figure 1.2). Ces éléments peuvent être synthétisés par des techniques *bottom-up* ou *top-down* via les nanotechnologies vapeur-liquide-solide (VPS) [157, 127, 174, 30], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [129], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [89], épitaxie par jets moléculaires (MBE) [173], dépôt par laser pulsé (PLD)[166], dépôt chimique en phase vapeur par des organométalliques (MOCVD)[7], épitaxie en phase vapeur par des organométalliques (MOVPE) [85]. Sur le principe, la technique d'évaporation thermique est un procédé simple dans lequel le matériau source, sous forme condensée

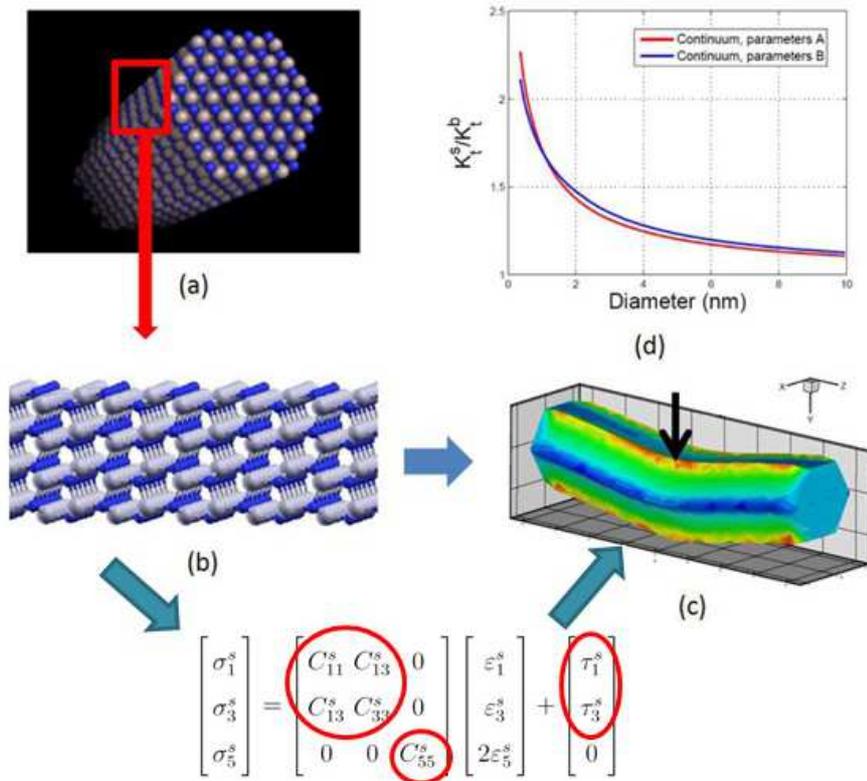


FIGURE 1.1 – Illustration de la méthodologie multi-échelle proposée dans [114, 194, 195] : (a) : modèle complet de nanofil ; (b) modèle atomistique des surfaces utilisé pour extraire les coefficients du modèle continu de surface ; (c) problème continu incluant les effets de surface, résolution par éléments finis ; (d) calculs des propriétés dépendant de la taille.

ou sous forme de poudres est vaporisé sous l'effet de la température, puis la phase vapeur résultante est condensée sous certaines conditions de température, de pression, de mélange gazeux, de substrat etc... pour former le produit souhaité. Des nanostructures uni-dimensionnelles à base de semi-conducteurs, telles que les nanofils ont suscité un grand intérêt en recherche et pour des applications industrielles en raison de leur potentiel dans le domaine électrique, celui de l'optique et pour leurs propriétés mécaniques. Les applications des nanofils piézo-électriques ont connu une expansion rapide au cours des dernières années dans le domaine des capteurs de gaz [120, 124, 83, 31], des transistors à effet de champ (FET)[55, 88, 48, 176], de l'éclairage (LED) [202, 160, 199, 24], de la photodétection (UV) [105, 47, 23, 101, 27, 57], des oscillateurs électromécaniques [205, 204], des piles solaires (DSSCs) [198, 158, 93, 29], de la récupération d'énergie (nanogénérateurs) [181, 52, 94, 188, 6]. On donne sur la Figure 1.3 un exemple de nanogénérateur qui utilise des nanofils de ZnO pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Le groupe de Z.L.Wang à Georgia Tech, USA, a fabriqué avec succès des forêts de nanofils de ZnO piézoélectriques alignés verticalement sur un substrat. Il a démontré qu'il était possible d'utiliser les propriétés semi-conductrices couplées aux propriétés piézoélectriques des nanofils pour la conception et la fabrication d'appareils électroniques tels que des nanodispositifs.

1.3 Rappel sur le phénomène de piézoélectricité

Dans cette section, nous rappelons brièvement les éléments de base de la théorie de la piézoélectricité. Les développements ci-dessous reprennent des éléments des ouvrages [165] et [191].

1.3.1 Historique

La première théorie de l'effet piézoélectrique direct est due à Pierre et Jacques Curie en 1880, qui ont étudié le phénomène de piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de tourmaline, de sucre, et de sel de Seignette. Certains cristaux présentent une structure asymétrique qui développe des charges opposées sur leurs surfaces lorsqu'une pression est appliquée. Cette découverte attira immédiatement l'attention des scientifiques. L'existence de l'effet inverse a été montrée par Gabriel Lippman sur la base de calculs thermodynamiques. Un cristal piézoélectrique placé dans un champ électrique doit subir une déformation, ceci a été mis en évidence de manière expérimentale par les frères Curie l'année suivante. En 1910, Woldemar Voigt publie une étude rigoureuse des classes de cristaux asymétriques et de leurs propriétés piézoélectriques. Pendant la première guerre mondiale, la piézoélectricité a été exploitée par Paul Langevin avec le sonar. Le premier oscillateur électronique stabilisé par un cristal de quartz a été réalisé par Walter G. Cady en 1918. Selon Cady, la polarisation électrique est produite par la tension mécanique appliquée sur les cristaux, la polarisation est proportionnelle à la déformation et elle change de signe avec elle. Ceci est également connu sous le nom d'effet direct et d'effet inverse. L'effet piézoélectrique direct peut être défini comme la modification de la polarisation électrique proportionnellement à la déformation appliquée. L'effet piézoélectrique dépend fortement de la symétrie des cristaux, c'est l'interaction mécanique/électrique dans des cristaux non-symétriques ou dans des structures similaires.

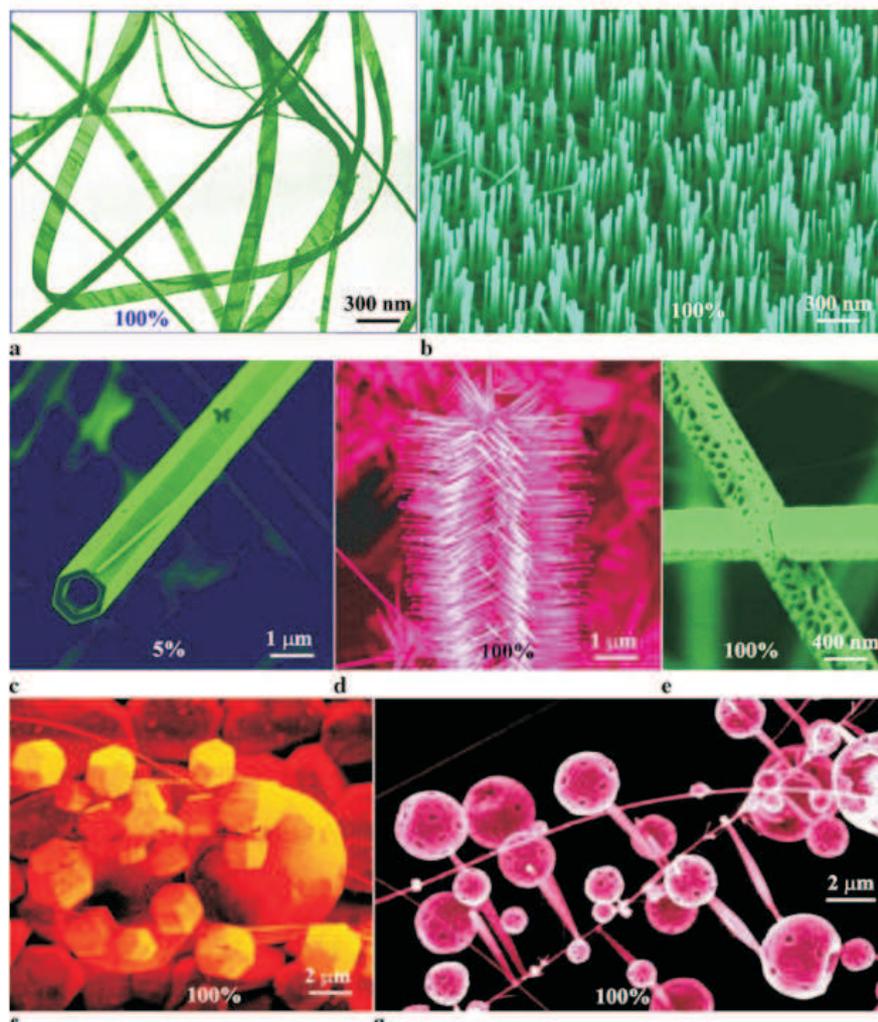


FIGURE 1.2 – Exemples de nanostructures de ZnO synthétisées dans des conditions contrôlées thermiquement par évaporation de poudres solides en contrôlant les matériaux de base, la température de croissance, le gradient de température et le substrat - a) nano rubans ; b) assemblages des nanofils ; c) nanotubes ; d) réseaux d'hélices ; e) nanofils meso-poreux ; f)-g) structures hiérarchisées de coques et d'hélices [180].

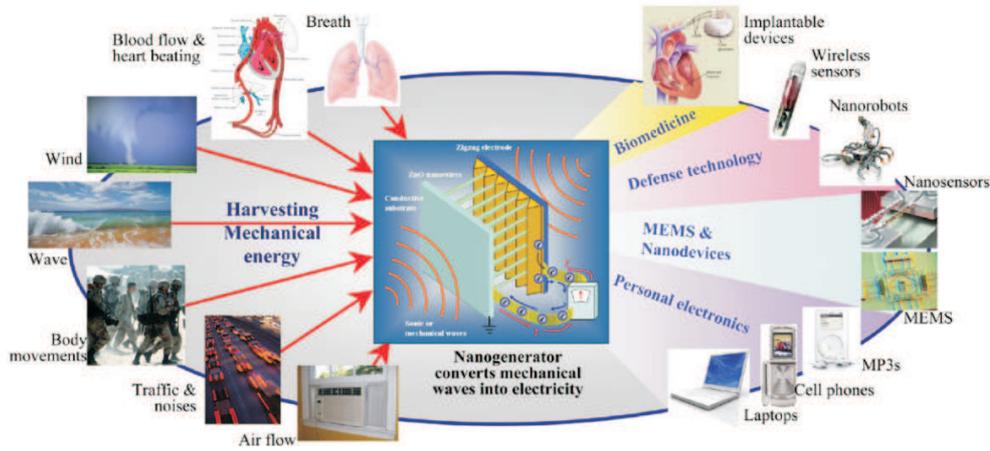


FIGURE 1.3 – Exemple de nanogénérateur par récupération d'énergie mécanique et futures applications potentielles [181].

1.3.2 Principales propriétés des matériaux piézoélectriques

L'effet piézoélectrique direct :

On peut étudier le phénomène piézoélectrique en utilisant certains cristaux comme le quartz, la tourmaline, le sel, le sucre, les céramiques... Ce comportement apparaît dans des cristaux présentant une structure asymétrique et des liaisons ioniques. Si on applique un effort \mathbf{F} , une contrainte mécanique provoque des déformations de la structure cristalline qui entraînent des déplacements relatifs des charges électriques des ions. Ces déplacements correspondent à une polarisation électrique \mathbf{P} dans le matériau, c'est la propriété qui permet à certains cristaux de produire un courant électrique. L'effet piézoélectrique direct est décrit par la relation :

$$P_i = e_{ijk}\varepsilon_{jk} \quad (1.1)$$

où les indices $i = 1, \dots, 3$, $j = 1, \dots, 3$ et $k = 1, \dots, 3$ sont associés aux composantes dans la base cartésienne.

L'effet piézoélectrique inverse :

L'état mécanique du matériau peut être modifié sous l'action d'un champ électrique \mathbf{E} . De nombreux cristaux composés de cations (ions de charge positive) et d'anions (ions de charge négative) peuvent ainsi se déformer sous l'action du champ électrique. C'est l'effet piézoélectrique inverse induisant une déformation :

$$\varepsilon_{ij} = d_{ijk}E_k \quad (1.2)$$

où e_{ijk} (en $N/m/V$ ou C/m^2) et d_{ijk} (en $C.N^{-1}$) sont les constantes piézoélectriques, ε_{ij} est le tenseur de déformations linéarisées d'ordre 2 et \mathbf{E} est le champ électrique, de composante E_k , exprimé en V/m . Le champ électrique \mathbf{E} et le champ de déplacement électrique \mathbf{D} sont reliés à la polarisation \mathbf{P} par :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité électrique du vide, constante égale à $8,854.10^{-12}F/m$.

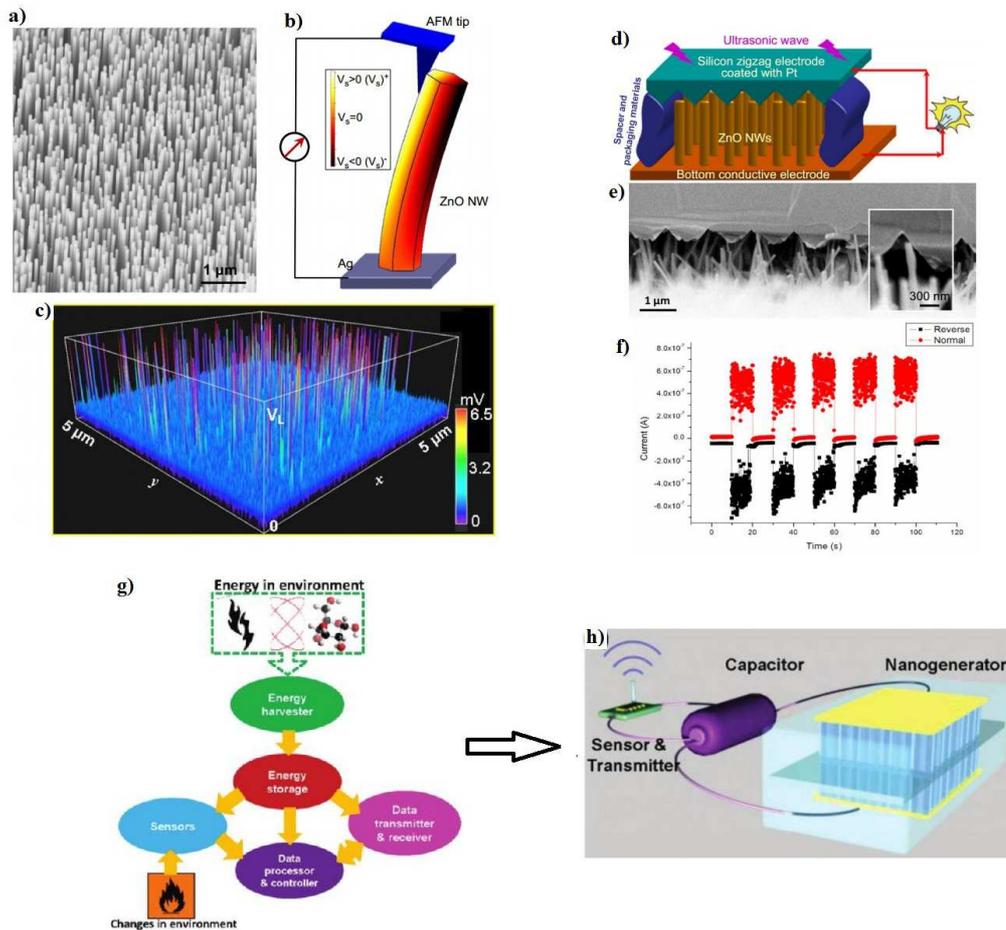


FIGURE 1.4 – Ensemble décrivant le fonctionnement d'un nanogénérateur piézo-électrique : a) Nanofils de ZnO alignés verticalement 1; b) Schéma de mise en évidence de la mesure de la flexion de nanofils de ZnO par la technique AFM; c) Signal électrique recueilli par l'AFM sur une matrice de nanofils de ZnO; d) Schéma montrant la conception et la structure du nanogénérateur; e) Section du nanogénérateur montrant l'intégration de nanofils alignés et l'électrode supérieure. Un nanofil est touché par l'électrode à flexion; f) Sortie de courant électrique d'un nanogénérateur; g) Système auto-alimenté intégré pouvant être divisé en cinq modules; h) Prototype d'un système d'auto-alimentation intégrée utilisant un nanogénérateur de type récupérateur d'énergie [179],[104], [177], [71].

1.3.3 Equation de la piézoélectricité linéaire

Pour analyser les différents effets, la loi de comportement piézoélectrique peut être obtenue à partir d'expressions différentielles de l'énergie totale et de la thermodynamique. Selon le premier principe de la thermodynamique, l'énergie totale d'un système électro-mécanique s'écrit :

$$dU = dU^{mech} + dU^{elec} = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + E_i dD_i + Td\theta \quad (1.4)$$

θ, T sont l'entropie et la température, respectivement, ($T = T_0 + \delta T$). A température constante, l'enthalpie est définie par :

$$H = U - E \cdot D = H(\varepsilon, E) \quad (1.5)$$

Si on ne s'intéresse qu'à la partie linéaire, on peut écrire H sous la forme :

$$H = \frac{1}{2}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} - e_{ijk}E_i\varepsilon_{jk} - \frac{1}{2}\alpha_{ij}E_iE_j \quad (1.6)$$

Les différentes grandeurs $\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{D}, \mathbf{E}$ sont reliées par les relations suivantes :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial H}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad D_i = -\frac{\partial H}{\partial E_i}, \quad (1.7)$$

On obtient ainsi la loi de comportement suivante :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} - e_{kij}E_k \\ D_i = e_{ikl}\varepsilon_{kl} + \alpha_{ik}E_k \end{cases}$$

où σ_{ij} est le tenseur des contraintes de Cauchy d'ordre 2, exprimé en Pa, C_{ijkl} est le tenseur d'ordre 4 des constantes élastiques, exprimé en Pa, α_{ik} est la permittivité ou constante diélectrique, à déformation nulle, exprimée en F/m. Ces termes satisfont les symétries suivantes :

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{klij}, \quad e_{ijk} = e_{ikj}, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (1.8)$$

Le tenseur de déformation $\boldsymbol{\varepsilon}$ et le champ électrique \mathbf{E} sont reliés au déplacement \mathbf{u} et au potentiel électrique, ϕ , par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}), \quad E_i = -\phi_{,i} \quad (1.9)$$

On peut écrire une loi de comportement équivalente pour la constante piézoélectrique qui s'écrit :

$$e_{ikl} = \frac{\partial D_i}{\partial \varepsilon_{kl}} = -\frac{\partial^2 H^{elec}}{\partial \varepsilon_{kl} \partial E_i} = -\frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial E_i} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (1.10)$$

De même pour le tenseur diélectrique :

$$\alpha_{ik} = \frac{\partial D_i}{\partial E_k} \quad (1.11)$$

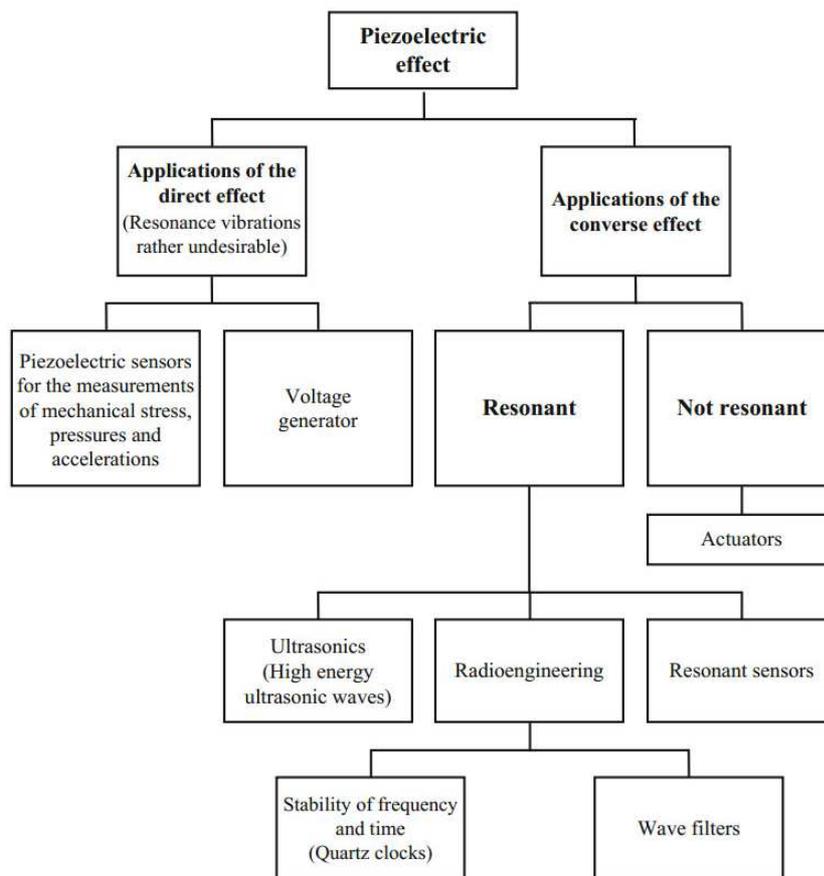


FIGURE 1.5 – Synthèse des différents types d'applications techniques de la piézo-électricité [165].

1.3.4 Applications de l'effet piézoélectrique

La figure 1.5 donne un aperçu synthétique des différents types d'applications techniques de la piézoélectricité exploitant la capacité des matériaux piézoélectriques de créer une tension dès qu'une force leur est appliquée (effet direct) et le contraire (effet inverse). Parmi les applications industrielles des piézoélectriques on peut toujours citer les capteurs ou les actionneurs, par exemple : capteurs accéléromètres, capteurs de vibrations mécaniques, capteurs de vibrations sonores, capteurs d'impact... Récemment, les scientifiques se sont intéressés à de nouvelles applications importantes des piézoélectriques dans des dispositifs de nanogénérateurs. Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes intéressés aux matériaux semiconducteurs GaN, AlN et ZnO, sous forme de nanofils pour construire une méthodologie de modélisation et simulation multi-échelle de telles nanostructures incluant les effets de surface et les effets de taille en vue de leur utilisant dans des dispositifs tels que des nanogénérateurs (effet piézoélectrique direct).

1.4 Eléments d'introduction sur les méthodes de la chimie quantique

Dans cette section, nous fournissons quelques éléments d'introduction à la mécanique quantique et aux méthodes de chimie quantique. Les développements fournis reprennent ceux des ouvrages [96] et [11].

1.4.1 La fonction d'onde en mécanique quantique

En mécanique classique, l'état d'une particule est défini par sa position et sa vitesse à tout moment et par les forces agissant sur elle. Selon la deuxième loi de Newton, si l'état d'une particule massive est donné, alors on peut déterminer son état exact dans un futur proche. Toutefois, à l'échelle des atomes et molécules, on ne peut pas connaître simultanément la position et la vitesse de la particule. Si on peut connaître sa vitesse, alors il y a une grande incertitude sur sa position. Ce principe d'incertitude de Heisenberg est contraire au point de vue de la mécanique classique. On appelle aussi souvent ce principe 'principe d'indétermination'. L'incertitude sur ces deux grandeurs, quantité de mouvement et position, est décrite par la formule suivante :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\pi} \quad (1.12)$$

Si $\Delta x = 0 \Rightarrow \Delta p = \infty$. En mécanique quantique, l'état d'un système est décrit par une fonction d'onde ou fonction d'état, Ψ . En général, l'état du système évolue dans le temps, donc Ψ est une fonction du temps. Pour un système de particules en mouvement dans un espace 1D, on a la fonction d'onde $\Psi = \Psi(x, t)$. Pour déterminer l'état futur du système en mécanique quantique, on doit connaître son état à l'instant t et une équation d'évolution. Les équations proposées s'écrivent :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.13)$$

avec la constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Le physicien autrichien Erwin Schrödinger (1887-1961, prix Nobel 1933) a proposé en 1926 l'équation (1.13) qui est

appelée équation de Schrödinger dépendant du temps : $i = \sqrt{-1}$ est un nombre complexe, m est la masse de la particule, $V(x, t)$ est la fonction d'énergie potentielle du système.

L'équation des ondes a été découverte peu de temps après et Born a suggéré que le carré de cette fonction d'onde $|\Psi(x, t)|^2 dx$ est la probabilité de trouver la particule le long de l'axe x dans la région comprise entre x et $(x + dx)$ et $|\Psi(x, t)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule en une position x à un instant t . Par exemple, si à l'instant $t = 0$, l'état du système est décrit par la fonction d'onde $\Psi(x, t) = ae^{-bx^2}$, où a et b sont des constantes réelles, la densité de probabilité de trouver la particule à l'instant $t = 0$ le long de l'axe des x est $a^2 e^{-2bx^2}$. Si on considère le système dans un état stationnaire, c'est-à-dire indépendant du temps, alors l'équation de Schrödinger stationnaire pour une particule s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1.14)$$

que l'on peut aussi écrire :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\Psi(x) = 0 \quad (1.15)$$

1.4.2 Hamiltoniens et fonctions d'onde moléculaires

Pour un système donné dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie constante, l'équation de Schrödinger prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.16)$$

avec H l'opérateur Hamiltonien associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système, Ψ la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons \mathbf{r} et des noyaux \mathbf{R} et E l'énergie de l'état stationnaire. Rappelons que cette équation ne peut être résolue exactement que dans un nombre de cas très limité (par exemple, l'hydrogène ou l'ion moléculaire H_2^+ , ...). Dans le cas général, on doit donc avoir recours à des solutions approchées.

Afin de simplifier la résolution de l'équation (1.16), on considère que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, et on peut donc supposer que les noyaux sont fixes lorsqu'on veut résoudre le problème des électrons. Dans ce cas, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. Ceci constitue l'approximation de Born-Oppenheimer. L'équation (1.15) se sépare en deux équations, décrivant respectivement les électrons et les noyaux. La fonction d'onde doit dépendre des coordonnées électroniques $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ et nucléaire $\Psi_n(\mathbf{R})$. La fonction d'onde s'exprime alors sous la forme d'un produit :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R}) \quad (1.17)$$

Si le système étudié ne comporte pas d'atomes lourds, on peut négliger la variation de la masse des électrons due à la vitesse, c'est le modèle non relativiste (les couplages spin-orbite et spin-spin sont négligés). Compte tenu de ces approximations, l'équation électronique d'un système à n électrons et à N noyaux s'écrit comme suit :

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.18)$$

où H_{el} , le hamiltonien électronique est donné par :

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_\alpha^N \sum_\beta^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha^N \sum_i^n \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{\alpha i}} + \sum_j^n \sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (1.19)$$

$$= (I) + (II) + (III) + (IV) \quad (1.20)$$

avec ∇_i^2 l'opérateur Laplacien des coordonnées de l'électron i , Z_α et Z_β sont les charges nucléaires des noyaux α et β , $e' = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$ avec ϵ_0 la permittivité du vide, $r_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha i}$ et r_{ij} sont les distances entre deux noyaux α, β , entre l'électron i et un noyau α , et entre deux électrons i et j respectivement.

Dans l'équation (1.20), (I) représente l'énergie cinétique des électrons, (II) l'énergie de répulsion des noyaux α et β , (III) l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux, (IV) l'énergie potentielle de répulsion des électrons et le quatrième terme (IV) de l'expression (1.19), qui représente l'énergie de répulsion inter-électronique, fait généralement l'objet d'approximations, et selon la forme adoptée, on parlera de méthodes empiriques, semi-empiriques ou *ab initio* (ou non-empiriques). On note que la résolution de l'équation électronique (1.17) conduit à l'énergie et à la fonction d'onde du système pour une configuration nucléaire donnée. Elle s'effectue souvent dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, basée sur un modèle à particules indépendantes. La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes. Ces électrons, les moins fortement liés au noyau, sont appelés électrons de valence. La description des liaisons inter-atomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique. Malheureusement, la méthode Hartree-Fock ne permet pas de traiter correctement cette corrélation. Toutes les méthodes quantiques qui prennent en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes *post Hartree-Fock*. Ces méthodes permettent d'améliorer le traitement de la structure électronique. Les méthodes les plus courantes sont la méthode d'interaction de configurations (IC), celle des Coupled-Clusters (CC) et la méthode des perturbations. Néanmoins, on se heurte souvent à des problèmes techniques de calcul comme des temps de calcul prohibitifs. Parallèlement au développement des méthodes post Hartree-Fock, l'introduction de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) correspond à une autre approche dans laquelle on cherche à déterminer la densité électronique la plus exacte possible, sans optimiser la fonction d'onde alors que les méthodes post Hartree-Fock s'attachent avant tout à la détermination de la fonction d'onde.

1.4.3 Méthode de Hartree-Fock

1.4.3.1 Les spin-orbitales

Rappelons qu'un électron, isolé ou non, possède un moment cinétique dont le carré du module s'écrit :

$$|\mathbf{S}|^2 = s(s+1) \quad (1.21)$$

avec s , nombre de spin, égal à $1/2$, d'où $s(s+1) = 3/4$, valeur propre de l'opérateur \hat{s}^2 . Il existe deux fonctions propres $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ de l'opérateur \hat{S}_z , projection du moment cinétique sur un axe z , associées respectivement aux valeurs propres $m_s =$

$\pm\frac{1}{2}$. S'il n'existe pas de terme énergétique dépendant à la fois de ses coordonnées spatiales et de son spin (couplage spin-orbite négligeable), la fonction d'onde de l'électron peut se mettre sous la forme d'un produit $\Phi = \Phi_k \sigma_s$ appelé spin-orbitale avec une fonction Φ_k ne dépendant que des coordonnées d'espace et une fonction de spin σ_s . Il existe donc deux spin-orbitales associées à une fonction d'espace Φ_k

$$\Phi_1 = \Phi_k \alpha, \quad \Phi_2 = \Phi_k \beta \quad (1.22)$$

1.4.3.2 Principe de Pauli

La fonction d'onde du système $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)$ doit être telle que ses propriétés observables sont inchangées lors de la permutation des coordonnées de deux particules équivalentes. En particulier, la densité de probabilité $|\Psi|^2$ doit être inchangée en tout point :

$$|\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)|^2 = |\Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n)|^2 \quad (1.23)$$

Soit

$$\Psi(i, \dots, j, \dots) = \pm \Psi(j, \dots, i, \dots) \quad (1.24)$$

D'après le Principe de Pauli, la fonction d'onde multiélectronique doit être antisymétrique lors de la permutation de deux particules parce que les électrons sont des fermions.

1.4.3.3 Déterminant de Slater

L'approximation orbitale consiste donc à prendre les solutions sous la forme d'un produit :

$$\Psi = \Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_i \dots \Phi_n \quad (1.25)$$

où chaque Φ_i ne dépend explicitement que des coordonnées d'un seul électron. Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde d'un système multiélectronique s'écrit sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques selon :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Phi_1(1) \Phi_2(2) \dots \Phi_n(n) \quad (1.26)$$

Si on permute les coordonnées 1 et 2, $\Phi_1(1) \Phi_2(2)$ est remplacé par $\Phi_1(2) \Phi_2(1)$. On exprime Ψ sous la forme d'un déterminant construit de la façon suivante :

$$\Psi = A \begin{pmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

Ce déterminant permet de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, il contient $n!$ permutations différentes. Il y a $n!$ termes non nuls égaux à 1, soit $A^2 n! = 1$, et $A = \frac{1}{\sqrt{n!}}$ afin d'assurer la normalisation de cette fonction.

1.4.3.4 Equation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock consiste à déterminer la fonction d'onde sous la forme (1.26),(1.27). Dans l'expression de l'équation (1.19), si on note h l'opérateur monoélectronique décrivant un électron i évoluant dans le champ des noyaux :

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{\alpha i}} \quad (1.28)$$

L'expression (1.19) devient :

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_j^n \sum_{i>j}^n \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (1.29)$$

L'énergie du système est approchée par l'intégrale (en notation de Dirac) $E = \langle \Psi | H | \Psi_{el} \rangle$, Ψ étant normée. L'expression de l'énergie en fonction des termes monoélectroniques (orbitales moléculaires OM) est alors :

$$E = \sum_{k=1}^n 2h_{kk} + \sum_{l=1}^n [2J_{kl} - K_{kl}] \quad (1.30)$$

où h_{kk} , J_{kl} et K_{kl} sont respectivement les intégrales monoélectroniques, coulombienne et d'échange telles que :

$$h_{kk} = \langle \Phi_k | H | \Phi_k \rangle \quad (1.31)$$

$$J_{kl} = \langle \Phi_k | J_l | \Phi_k \rangle \quad (1.32)$$

$$K_{kl} = \langle \Phi_k | K_l | \Phi_k \rangle \quad (1.33)$$

J_l et K_l représentent les opérateurs de Coulomb et d'échange définis par les intégrales :

$$J_l(1) = \int |\Phi_l(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (1.34)$$

et

$$K_l(1) = \int \Phi_l(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 P_{12} \Phi_l(2) \quad (1.35)$$

avec P_{12} opérateur de permutation des électrons 1 et 2. Le deuxième terme de (1.30) représente l'énergie de répulsion électronique moyenne de la théorie HF. L'opérateur de Coulomb $J_l(1)$ représente l'énergie classique de la répulsion exercée par l'électron 2, décrit par l'OM Φ_l , sur l'électron 1. L'opérateur d'échange $K_l(1)$ n'a pas d'équivalent classique et apparaît dans la théorie du fait de la prise en compte du principe de Pauli, cet opérateur permute les électrons 1 et 2 entre les fonctions monoélectroniques. Dans le processus variationnel, il faut annuler la variation de l'énergie au premier ordre, soit $\delta E = 0$ en respectant la condition d'orthonormalité des OM :

$$\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (1.36)$$

où δ_{kl} est le symbole de Kronecker. Il s'agit d'une recherche d'extremum avec contrainte que l'introduction des multiplicateurs de Lagrange permet de résoudre

simplement. On aboutit alors aux équations satisfaisant la minimisation de E . Ces équations dans lesquelles F est un opérateur monoélectronique et les ϵ_{lk} les multiplicateurs de Lagrange s'écrivent :

$$F\Phi_k = \sum_l \epsilon_{lk}\Phi_l \quad (1.37)$$

Il suffit ensuite d'effectuer une transformation unitaire des Φ pour que la matrice des multiplicateurs de Lagrange soit diagonale, sans modifier les valeurs propres du problème. On obtient alors les équations de Hartree-Fock suivantes :

$$F\Phi_k = \epsilon_k\Phi_k \quad (1.38)$$

avec

$$F = h + \sum_l (2J_l - K_l) \quad (1.39)$$

où

$$F = h + G \quad (1.40)$$

Les multiplicateurs de Lagrange $[\epsilon_k]$ représentent les énergies des OM $[\Phi_k]$. L'opérateur de Fock F est la somme de deux opérateurs, l'opérateur monoélectronique h et l'opérateur G décrivant la répulsion électronique moyenne de la théorie HF. Les expressions (1.34), (1.35), (1.39) montrent que F dépend de toutes les OM occupées. La résolution des équations HF s'effectue en utilisant un processus itératif appelé méthode SCF (Self Consistent Field ou méthode du champ self consistent).

1.4.3.5 Equations de Roothaan

Les spin-orbitales du déterminant de Slater peuvent être décrites par des combinaisons linéaires d'un nombre fini m d'orbitales atomiques χ_r . C'est ce qu'on appelle l'approximation LCAO-MO :

$$\Phi_k = \sum_r^m \chi_r c_{rk} \quad (1.41)$$

Les équations de Roothaan sont obtenues à partir des équations de Hartree-Fock (1.39) en différenciant E par rapport à l'ensemble des coefficients c_{rk} :

$$\sum_r^m F_{rs} c_{rk} = \epsilon_k \sum_r^m S_{rs} c_{rk} \quad (1.42)$$

que l'on peut aussi écrire en notation matricielle :

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_k = \epsilon_k \mathbf{S}\mathbf{C}_k \quad (1.43)$$

où \mathbf{F} et \mathbf{S} représentent respectivement les matrices de Fock et les intégrales de recouvrement dont les éléments s'écrivent :

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle = \int \chi_r^* \chi_s dr \quad (1.44)$$

Les matrices de Fock sont construites à partir des intégrales mono- et bi-électroniques :

$$F_{rs} = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle + \sum_j \sum_{\rho, \sigma} c_{j\rho} c_{j\sigma} [2(\rho\sigma | rs) - (\rho s | r\sigma)] \quad (1.45)$$

où les éléments de matrice mono-électroniques de l'Hamiltonien sont donnés par :

$$\langle r | h | s \rangle = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle = \int \chi_r^* h \chi_s dr \quad (1.46)$$

et les intégrales bi-électroniques par :

$$(\rho\sigma | rs) = \int \chi_\rho^*(1) \chi_\sigma(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_s(2) dr_1 dr_2 \quad (1.47)$$

Les solutions des équations Hartree-Fock (1.39) sont obtenues en résolvant les équations matricielles (1.42). Elles produisent les énergies des orbitales ϵ_k et les coefficients des vecteurs c_{rk} . Du point de vue analytique, les équations (1.39) et (1.42) sont équivalentes si le nombre m de fonctions de base est infini (limite Hartree-Fock).

1.4.4 Bases de fonctions atomiques

Les fonctions d'onde moléculaires peuvent s'écrire comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) formant une base de représentation pour ces OM (approximation LCAO). Le choix de la base d'orbitales atomiques à partir de laquelle on va construire les OA et les OM, porte à la fois sur la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques ou moléculaires. Il faut que la base soit représentative du système considéré et relativement peu étendue pour que les temps de calcul restent acceptables. Il existe deux types de fonctions pour exprimer les orbitales atomiques : les fonctions de base de type Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO).

1.4.4.1 Les fonctions de Slater

Une fonction de Slater centrée sur l'atome A s'écrit comme suit :

$$S(r_A) = N r_A^{n-1} e^{-\xi r_A} \quad (1.48)$$

où N est un facteur de normalisation, r_A est la distance électron-atome A, ξ est l'exposant de la fonction Slater et n est le nombre quantique principal. La base est dite minimale si chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction de Slater, sinon la base est dite étendue. Une base étendue peut être de type double zêta, triple zêta, quadruple zêta suivant le nombre d'OA utilisées pour décrire une sous couche. L'expression zêta est liée à l'argument grec ξ de l'exponentielle. Les fonctions de Slater représentent bien la structure atomique mais le calcul des recouvrements (intégrales à deux centres) et surtout des intégrales d'interaction électronique (intégrales à plusieurs centres) entre ces fonctions est relativement long. D'où on introduit les fonctions gaussiennes qui sont plus simples à utiliser pour le calcul électronique.

1.4.4.2 Les fonctions gaussiennes

Une fonction Gaussienne centrée sur l'atome A s'écrit :

$$G(r_A) = Nx_A^i y_A^j z_A^k e^{-\alpha r_A^2} \quad (1.49)$$

où $r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2$ est le carré de la distance électron-atome A, α est un paramètre fixe de la fonction, i, j et k sont des entiers. Si $i=1, j=k=0$, la fonction présente une symétrie axiale selon l'axe x comme une orbitale p_x . De la même façon, on peut parler de gaussienne de type p_y ou p_z . L'utilisation des fonctions gaussiennes facilite le calcul mais elles décrivent moins bien la structure atomique que les fonctions de Slater. Les gaussiennes représentent mal les orbitales atomiques à très courtes et à très grandes distances. J. Pople a montré que trois gaussiennes peuvent en général suffire pour simuler une orbitale de Slater. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un plus grand nombre de fonctions de base que dans le cas de fonctions de Slater. Malheureusement, si on utilise un grand nombre de fonctions de base, les calculs deviennent plus lourds. L'utilisation des fonctions gaussiennes contractées permet de résoudre ce problème. Ces fonctions $G_{cont}(r_A)$ s'expriment comme une combinaison linéaire de j gaussiennes $G_p(\alpha_p, r_A)$ appelées primitives :

$$G_{cont}(r_A) = \sum_{p=1}^j d_p G_p(\alpha_p, r_A) \quad (1.50)$$

où d_p et α_p sont respectivement les coefficients et les exposants de la contraction. Théoriquement, si la base de fonctions est infinie alors les orbitales moléculaires sont exactes. En pratique, on doit tronquer la base et n'utiliser que m fonctions. Le choix de ces m fonctions relève d'un compromis entre le coût du calcul et la précision recherchée pour les résultats. Notons que les fonctions gaussiennes sont généralement contractées afin de réduire les temps de calcul et pour ressembler au mieux aux fonctions de Slater. C'est ce type de fonctions de base qui est utilisé dans le logiciel CRYSTAL [38, 40, 39] avec lequel nous avons effectué nos calculs au niveau atomistique.

1.4.4.3 Critère de choix de la base

Pour décrire un système moléculaire, le choix de la base doit tenir compte des critères suivants :

- Il faut que la base soit étendue pour faire des calculs précis.
- Pour décrire les orbitales du cœur qui ne sont pas déformées par la formation d'une liaison, on peut utiliser une base plus restreinte (fonctions contractées).
- Pour décrire un état moléculaire de type Rydberg ou un ion négatif, on doit introduire dans la base des fonctions diffuses de faible exposant α (ayant une grande amplitude à grande distance) et possédant le même nombre angulaire que les fonctions décrivant les électrons de valence.
- Dans le but de décrire la déformation du nuage électronique due à la formation de liaison, il faut introduire dans la base, des fonctions de polarisation

(ce sont les orbitales ayant un nombre quantique l supérieur à celui des orbitales atomiques de la base de valence).

1.4.5 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité - DFT

Dans la méthode du champ auto-cohérent (SCF ou Hartree-Fock), les électrons se déplacent dans le champ moyenné des autres électrons et des noyaux via l'opérateur de Fock. Par conséquent, les effets liés à l'interaction mutuelle et individuelle créée quand deux électrons s'approchent, c'est ce qu'on appelle la corrélation électronique, ne sont pas pris en compte complètement. Mathématiquement, ceci se traduit par la condition de 'cusp' qui relie les valeurs de la dérivé de la fonction d'onde et la fonction d'onde quand la distance entre deux électrons tend vers zéro. Cette condition n'est pas satisfaite par la fonction d'onde HF. Or pour un grand nombre de problèmes, l'effet de la corrélation électronique ne peut pas être négligé. Dans les problèmes qui nous intéressent, le 'band gap', une grandeur fondamentale pour les cristaux car il détermine, entre autres, les propriétés diélectriques ou semi-conductrices, est mal décrit et les band-gaps sont typiquement surestimées de 2 à 4 fois par la méthode Hartree-Fock.

Pour prendre en compte la corrélation électronique en restant au niveau *ab initio*, il existe plusieurs approches mettant en œuvre des calculs post-HF élaborés, comme par exemple l'interaction de configuration, la méthode des clusters couplés ou les méthodes explicitement corrélées (F12). Malheureusement, toutes ces méthodes ne sont applicables qu'aux petits systèmes avec une dizaine d'atomes, et sont très coûteuses. Pour contourner cette difficulté on peut faire appel aux méthodes de la fonctionnelle de la densité DFT, qui introduisent la corrélation par l'intermédiaire d'une 'fonctionnelle'. Malheureusement la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation est inconnue. Plusieurs fonctionnelles existent dans la littérature, basées sur des modèles simples (gaz d'électrons libres par exemple) ou tout simplement fittées par rapport aux données expérimentales.

Les méthodes DFT s'appuient sur la détermination de la densité électronique. La démarche de la DFT semble particulièrement avantageuse car la densité électronique $\rho(x, y, z)$ ne dépend que de 3 variables (4, avec spin) et peut être considérée comme une observable. Par contre, le nombre de variables d'espace entrant dans la fonction d'onde Ψ , qui n'est pas une observable, est de $3n$ (n étant le nombre d'électrons du système). De plus, la précision des résultats obtenus ainsi que les performances des calculs de toutes les méthodes DFT permettent d'avoir un outil très efficace pour le calcul des propriétés moléculaires. L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système multi-électronique par une fonctionnelle de la densité électronique totale a été introduite par L.H. Thomas et E. Fermi. Mais, ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn proposèrent la formulation exacte de ce modèle, appelé théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle est fondée sur les deux théorèmes suivants :

- Le premier s'énonce comme suit : pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$. Dans le cas d'une molécule, le potentiel extérieur est le potentiel d'attraction électrons-noyaux qui définit la nature du système multi-électronique de manière complète. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.

- Le second théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Pour accéder à l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\mathbf{r})$ tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

1.4.5.1 Equations de Kohn-Sham (KS)

W. Kohn et L.J. Sham considèrent un système fictif d'électrons non interagissants dont la densité électronique est égale à celle exacte du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spin-orbitales. Par hypothèse, les fonctions d'espace étant notées Φ_k , on a :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^n |\Phi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (1.51)$$

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k \int \Phi_k(\mathbf{r}) \nabla^2 \Phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (1.52)$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux $V_{en}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne inter-électronique classique $J[\rho]$ et le dernier terme, l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.53)$$

Puis, l'énergie du système étant donnée par l'expression 1.52, l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions Φ_k conduit aux équations de Kohn-Sham suivantes :

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] \right] \Phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \Phi_k(\mathbf{r}) \quad (1.54)$$

Soit :

$$H_{KS}(\mathbf{r}) \Phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \Phi_k(\mathbf{r}) \quad (1.55)$$

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF que par le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} qui remplace le potentiel d'échange $-\sum_l K_l$. Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte, et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière

itérative selon un processus auto-cohérent (self consistent, SCF) analogue à celui utilisé dans la méthode HF. En général, les fonctions monoélectroniques sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est définie de la façon suivante :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.56)$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique du système réel et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie de répulsion interélectronique totale. Les méthodes DFT ne s'appuient pas sur le principe variationnel et ne font qu'approcher l'Hamiltonien exact. En effet, même si le théorème Kohn-Sham est exact, la forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation est inconnue. A ce titre la DFT a un caractère semi-empirique et plutôt que de la nommer ab-initio on préfère souvent la définir comme une méthode satisfaisant les premiers principes (first-principles theory). En ce qui concerne les fonctionnelles, on peut distinguer 3 générations : LDA (approximation de la densité locale), fonctionnelles dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ (GGA, meta-GGA ou hyper-GGA qui incluent des ordres supérieurs) et enfin les hybrides comme B3LYP.

1.4.5.2 Fonctionnelles hybrides (B3LYP)

Dans ce travail, nous avons testé plusieurs fonctionnelles et les différents résultats seront présentés. L'une des fonctionnelles les plus utilisées est la fonctionnelle hybride B3LYP que nous décrivons ci-dessous. Les fonctionnelles hybrides B3LYP prennent en compte l'énergie d'échange exacte HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation au niveau DFT :

$$E_{hybride}^{xc} = c_{HF}E_{HF}^x + c_{DFT}E_{DFT}^{xc} \quad (1.57)$$

Les paramètres c_{HF} et c_{DFT} étant des constantes à déterminer. Une fonctionnelle de type Becke à trois paramètres peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{LDA}^x + c_0(E_{HF}^x - E_{LDA}^x) + c_x\Delta E_{B88}^x + E_{VWN3}^c + c_c(E_{LYP}^c - E_{VWN3}^c) \quad (1.58)$$

avec les 3 coefficients de Becke : $c_0 = 0.2$, $c_x = 0.72$ et $c_c = 0.81$.

1.4.6 Traitement des systèmes périodiques

Les nanostructures considérées dans ce travail sont des systèmes périodiques. En toute rigueur, le nombre d'atomes et d'électrons est infini, ainsi que le nombre des orbitales occupées dans l'approche HF ou DFT. Par conséquent, on ne peut pas résoudre les équations HF ou KS dans la forme vue précédemment, il faut prendre en compte la périodicité pour résoudre ce problème.

1.4.6.1 Structure nucléaire et géométrie

Dans un système périodique, on travaille dans l'approximation Born-Oppenheimer comme pour les molécules isolées : les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux qui vont donc pouvoir être considérés comme fixes. Dans les calculs de systèmes périodiques, on positionne les noyaux de telle sorte qu'ils respectent la symétrie et qu'ils obéissent à la périodicité. Le mouvement des noyaux (vibrations, effet de la température) peut être traité lorsque le problème électronique est résolu. Ce problème n'est pas traité dans notre travail.

La périodicité signifie que la structure géométrique des noyaux reste invariante après la translation

$$T = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1.59)$$

où les n_i sont les entiers arbitraires. Les vecteurs \mathbf{a} définissent une maille cristalline. La maille de volume minimum s'appelle la maille élémentaire, et les vecteurs \mathbf{a} correspondent aux vecteurs de grille. Les paramètres géométriques de la structure cristalline sont les paramètres de la maille élémentaire ainsi que les positions de coordonnées des noyaux non-réductibles dans la maille. Le nombre de paramètres est réduit en prenant en compte les contraintes de symétrie et la translation de tous les atomes. C'est ainsi que pour les structures "volumiques", en anglais "bulk", d'un solide semi-conducteur de structure wurtzite, telle que celle considérée ici, il y a 3 paramètres : 2 paramètres pour la maille (a, c) et un paramètre pour définir la position relative de deux types d'atomes (u). Ces paramètres géométriques sont optimisés pour trouver la structure d'équilibre, en minimisant l'énergie électronique (par maille élémentaire).

1.4.6.2 Fonctions de Bloch

On peut montrer que, dans le cadre des approches mono-déterminantales (HF ou KS-DFT), la fonction d'onde d'un électron (orbitale) peut être caractérisée par un vecteur \mathbf{k} , tel que :

$$\varphi(\mathbf{x} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \varphi(\mathbf{x}) \quad (1.60)$$

où \mathbf{x} est une coordonnée électronique, \mathbf{T} est un vecteur arbitraire de la translation de la grille. Le vecteur \mathbf{k} appartient à l'espace réciproque ou, plus précisément, à sa maille élémentaire. Cette orbitale quasi-périodique s'appelle la fonction de Bloch. La maille élémentaire de l'espace réciproque s'appelle la zone de Brillouin et elle est définie par les trois composantes du vecteur \mathbf{b} satisfaisant

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.61)$$

où les \mathbf{a}_j sont les vecteurs de la maille élémentaire directe. Les orbitales électroniques dans un système périodique se trouvent ainsi définies par un indice discret p et un indice vectoriel \mathbf{k} , alors que dans le cas de molécules de taille finie elles ne sont définies que par un seul indice p . En effet, l'infinité discrète des orbitales de la fonction d'onde totale est remplacée par un nombre fini (p) d'orbitales dans la zone de Brillouin avec un indice continu \mathbf{k} dans cette zone. Partout dans les équations précédentes il faut remplacer la somme sur l'indice p par la somme sur p plus l'intégration dans la zone de Brillouin. Les énergies orbitales possèdent donc deux indices : p et \mathbf{k} . Ces énergies, fonctions de \mathbf{k} dans la zone de Brillouin, s'appellent les bandes énergétiques. La structure de bandes dans la zone de Brillouin est le concept fondamental et détermine une grande partie des propriétés d'un matériau, comme par exemple la conductivité.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés élastiques (énergie totale électronique en fonction de la déformation), et aux propriétés piézo-électriques. L'énergie totale est obtenue par la sommation sur p et l'intégration sur \mathbf{k} . Les constantes piézoélectriques sont obtenues par la méthode des phases de Berry en intégrant les fonctions de Bloch dans la zone de Brillouin, ou par le calcul du moment dipolaire dans l'espace direct en utilisant la transformation des fonctions de Bloch pour les rendre localisées (fonctions de Wannier localisées).

1.4.6.3 Implémentation

Les méthodes de calculs HF et KS-DFT sont implémentées dans le logiciel CRYSTAL [38, 39, 40]. La précision de l'intégration dans la zone de Brillouin est importante pour obtenir de bons résultats. Cette intégration dépend de la discrétisation de la zone de Brillouin et est contrôlée par un paramètre (SHRINK) dans les données de CRYSTAL.

1.4.6.4 Nanofils (1D) et nanolaminates (2D)

Pour les systèmes 1D et 2D, la théorie reste la même que pour les systèmes périodiques 3D. La zone de Brillouin devient elle aussi 1D ou 2D, ainsi que l'intégration correspondante. Ces différents types de structures périodiques en dimension réduite sont implémentés dans le logiciel CRYSTAL, avec tous les groupes de symétrie possibles.

1.4.7 Logiciel pour les calculs périodiques

L'un des objectifs de ce travail a été de déterminer par des calculs incluant la description des atomes (atomistiques) tous les coefficients élastiques des solides étudiés pour le volume et la surface. Pour ces calculs nous avons utilisé le code périodique, CRYSTAL [40]. Le calcul détaillé des coefficients élastiques et piézo-électriques sera précisé dans le chapitre 2.

Plusieurs logiciels de calcul de structure électronique périodique sont actuellement disponibles et largement distribués tant dans le domaine de la recherche que de l'industrie : en particulier CRYSTAL [40], SIESTA [153] et VASP [86]. Nous avons fait des essais sur ces divers codes et notre choix s'est porté sur CRYSTAL qui nous a semblé mieux approprié au traitement de solides semi-conducteurs. Tous ces logiciels permettent de calculer les énergies de systèmes périodiques, et il est ensuite possible de visualiser les résultats (géométries par exemple) à l'aide du logiciel XCRYSDEN. CRYSTAL permet d'étudier les propriétés physiques et chimiques des molécules, des polymères, des surfaces et des solides cristallins. La première version du code a été publiée en 1988, puis 6 versions actualisées se sont succédées CRYSTAL 92, 95, 98, CRYSTAL 03, 06, 09, 14. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la version CRYSTAL09, qui a été installée sur les stations de calcul du laboratoire. Le code CRYSTAL permet de calculer l'énergie de l'état électronique fondamental, le gradient de l'énergie, la fonction d'onde électronique et la structure électronique des systèmes périodiques par les approches Hartre-Fock ou DFT avec la possibilité d'utiliser diverses fonctionnelles. Les orbitales cristallines y sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires de fonctions de Bloch, évaluées dans le réseau réciproque. Chaque fonction de Bloch est construite à partir d'orbitales atomiques localisées (OA), qui sont des contractions de fonctions gaussiennes, elles-même produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire. Nous avons utilisé des bases d'orbitales atomiques décrivant tous les électrons du système parmi celles décrites dans la documentation de CRYSTAL. Ce programme peut gérer automatiquement la symétrie de 230 groupes d'espace et il permet de traiter des systèmes 2D (slab) à partir d'une structure 3D cristalline. Il peut traiter des nano-tubes ou des nano-fils. Parmi les avantages du logiciel CRYSTAL, on peut citer la possibilité d'utiliser les deux méthodes, phases de Berry et fonctions localisées de Wannier pour l'extension dans

le cas piézoélectrique. Les documents de référence pour la présentation approfondie du logiciel sont disponibles sur le site *www.crystal.unito.it*. Nous avons ainsi pu réaliser des calculs de constantes élastiques de volume, de surface et de nanostructures complètes telles que des nanofils pour des matériaux comme AlN, GaN et ZnO de structure wurtzite. Les données nécessaires pour effectuer un calcul de structure sont :

- La géométrie, définie par le groupe de symétrie, les paramètres de maille et la nature et position des atomes dans la maille élémentaire.
- La base des fonctions atomiques, soit ici les bases $86 - 21G^*$ sur Al [117] et $6 - 31Gd1G$ sur N [56], $86-4111d41G$ sur Ga [77, 22], $86-411d31G$ sur Zn [78, 79] et $8-411G$ sur O [56] pour le calcul des constantes élastiques du solide AlN, GaN et ZnO.
- Le choix de la méthode de calcul. Avec CRYSTAL, on peut utiliser la méthode Hartree Fock (HF) avec les approches RHF ou UHF ou la méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) pour laquelle on doit préciser le choix du type de fonctionnelle (approximation locale LDA ou GGA, ou encore méthode hybride B3LYP).

Dans nos études sur les nano-objets, nous devons déterminer les composantes du module élastique et pour cela il faut appliquer des déformations ε dans la maille élémentaire suivie d'une relaxation des atomes et calculer l'énergie pour chacune de ces géométries. Les énergies ainsi calculées sont ajustées sous une forme polynomiale à partir de laquelle on déduit les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déformations. Pour obtenir la constante élastique C_{ij} du bulk en unité standard (GPa), on doit diviser ces termes du second ordre avec le volume en (\AA^3) et multiplier l'énergie E en Hartree, par le facteur de conversion 4359,74812.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons rappelé dans un premier temps les intérêts des nanostructures comme les nanofils pour les applications innovantes telles que les nanogénérateurs, les dispositifs de récupération d'énergie ou les capteurs de très grande sensibilité. Nous avons ainsi mis en évidence les enjeux et les besoins liés à la modélisation de tels objets, en vue de pouvoir mieux comprendre les mécanismes associés et optimiser les systèmes composés de telles nanostructures. Dans un deuxième temps, nous avons rappelé les éléments de base de la chimie quantique, qui est utilisée dans ce travail de thèse pour réaliser les calculs à l'échelle atomique, et qui seront en lien avec les modélisations continues réalisées dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Modélisation et simulation multi-échelle des effets de surface electro-mécaniques dans les nanofils

2.1 Introduction

Les nanostructures piézoélectriques ont récemment attiré une forte attention de la part de la communauté scientifique en raison d'applications prometteuses pour la conception de systèmes innovants de récupération d'énergie [155, 179, 103, 125, 183, 45, 159, 73, 175], de capteurs [94], ou de dispositifs nanométriques auto-alimentés [137]. Les propriétés piézoélectriques de nanostructures peuvent aujourd'hui être caractérisées par des calculs théoriques (*ab initio*) [90, 138, 21, 187, 115], ou expérimentalement [76, 200, 4, 179]. En particulier, des études expérimentales ont montré que les structures piézoélectriques nanostructurées pouvaient démontrer des performances supérieures aux structures piézoélectriques classiques [76, 180, 183, 189]. Les nanofils et en général les nanostructures sont caractérisés par des énergies de surface non nulles induisant des propriétés effectives dépendantes de la taille. Ces effets sont généralement produits par les atomes de surface qui ne possèdent pas le même environnement que les atomes de volume et exercent des forces sur ceux-ci. De nombreuses expériences ont permis de mettre en évidence ces effets (voir par exemple [186, 33, 151, 14, 26, 154, 74, 141]). En raison des difficultés expérimentales associées aux très petites tailles, les mesures disponibles dans la littérature sont très dispersées et parfois contradictoires. Une revue sur ce sujet et une discussion peuvent en être trouvée dans [3]. L'importance des effets de surface a entraîné ces dernières années un nombre très important d'études théoriques de modélisation initiées avec les travaux de Gurtin et Murdoch [59]. Dans de nombreuses approches de modélisation par milieux continus, les nanostructures sont modélisées comme constituées d'un "cœur" (volume) revêtu d'une surface. Dans [100, 36] des effets de surface ont été introduits par une approche avec gradient de déformation, en vue de modéliser des effets de taille dans les nano objets isolés tels que les particules, les films et les poutres. Les propriétés effectives de composites incluant des interfaces avec énergies ont été évaluées dans une série de travaux par Duan et al. [41, 42, 41, 172], Sharma et al. [145, 144], Le Quang et He [132] ou Brisard et al. [12], entre autres. Des extensions à des énergies de lignes pour les objets présentant des arêtes vives peuvent être

trouvées dans [197], [133]. Pour des géométries d'inclusions nanométriques arbitraires, un cadre XFEM a été récemment proposé dans [196]. Enfin, des extensions à des comportements poroélastiques et non linéaires peuvent être trouvées dans [66, 37]. Dans les approches continues avec énergie de surface, une procédure de calcul des propriétés de surface à partir de calculs atomiques est nécessaire. Les premières démarches de ce type ont été proposées par Miller et Shenoy [112, 147] dans un cadre de dynamique moléculaire pour des surfaces métalliques. Hamilton et al. [60] ont développé des méthodologies similaires pour calculer les coefficients des surfaces (111) de cuivre. Dans [49, 171] des méthodes de type calculs *ab initio* ont été développées pour calculer les coefficients de surface à partir de modèles de surface. Dans [35], Dai et al. ont évalué les effets de surface piézoélectriques pour les monocristaux de ZnO, SrTiO₃ et BaTiO₃ à l'aide de calculs *ab initio* et de simulations par dynamique moléculaire de type "core-shell". Dans [190] Yan et al. ont étudié les comportements en vibration et en flambage de nano poutres piézoélectriques avec effets de surface. Une méthodologie originale a été développée dans [114, 194, 195] pour calculer les coefficients de surface élastique pour les matériaux cristallins avec de possibles modèles anisotropes de surface par des calculs *ab initio*.

Dans ce chapitre, nous étendons cette méthodologie au cadre piézoélectrique. Dans un premier temps, nous rappelons la méthode dans le cadre mécanique, puis présentons les développements associés à la modélisation des effets de surface piézoélectrique et leur caractérisation par des calculs *ab initio*. Un modèle continu avec effets piézoélectriques de surface est développé, ainsi qu'une procédure numérique par éléments finis pour sa résolution. La procédure de calcul des coefficients piézoélectriques du modèle surfacique est ensuite introduite. Enfin, nous validons la méthode en comparant les performances piézoélectriques effectives de nanofils pour plusieurs tailles obtenues d'une part par le modèle continu et d'autre part par des calculs *ab initio* de référence utilisant des modèles de nanofils complets. Nous avons au cours de cette étude montré que les propriétés piézoélectriques pour des nanofils de ZnO, AlN et GaN peuvent être augmentées de manière importante pour des nanofils de diamètres inférieurs à 5 nm. Le travail présenté dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans [70].

2.2 Modélisation multi échelle des effets de surface mécaniques dans les nanofils

2.2.1 Opérateurs de projection de surface

Afin de décrire les opérateurs de surface, nous adoptons le formalisme introduit par Gurtin et Murdoch [30] et développé entre autres par He [64]. Soit S une surface dans $\Omega \in \mathbb{R}^2$ (voir Figure 2.2).

On introduit le projecteur \mathbf{T} définissant la projection sur la plan tangent à S en $x \in S$ par

$$T_{ij} = \delta_{ij} - n_i n_j \quad (2.1)$$

où δ_{ij} est le tenseur identité du second ordre et n_i est le vecteur unitaire normal à la surface S en $x \in S$. Soit \mathbf{v} un vecteur et \mathbf{A} un tenseur du second ordre, le vecteur projeté sur la surface, \mathbf{v}^s et le tenseur du second ordre surfacique associé

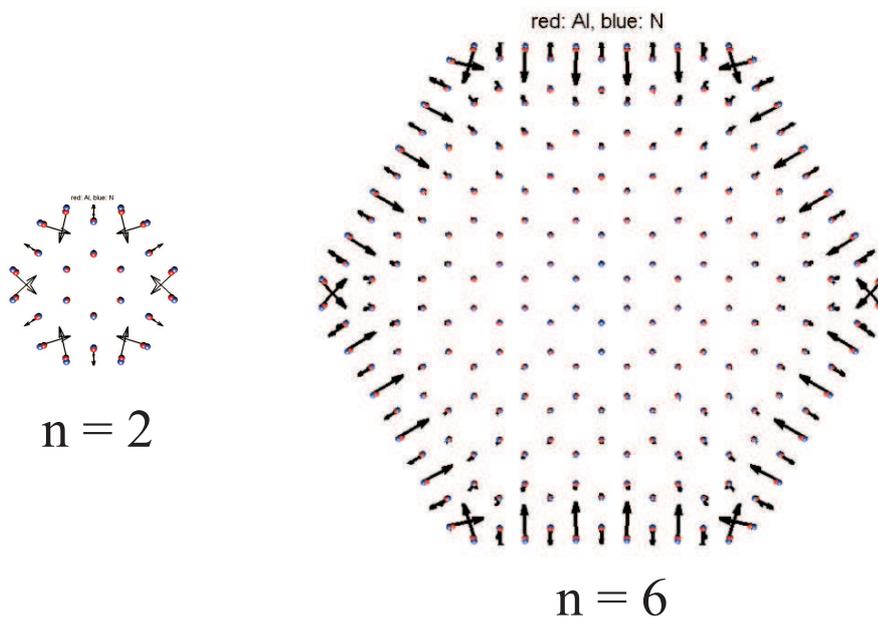


FIGURE 2.1 – Déplacements exagérés des atomes de surface liés à la relaxation dans une section de nanofil hexagonal d’AlN, calculés par le calcul *ab initio*, n désignant le nombre de couches d’atomes dans la direction radiale [194]

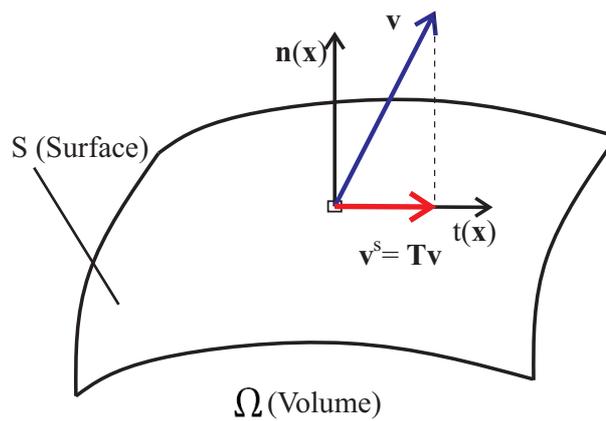


FIGURE 2.2 – Surface et projection sur le plan tangent à la surface.

sont respectivement définis par :

$$v^s = T_{ij}v_j, \quad A_{ij}^s = T_{ik}A_{kl}T_{lj} \quad (2.2)$$

De plus, si A_{ij} est différentiable, on définit l'opérateur de divergence surfacique comme :

$$A_{ij,j}^s = A_{ij,k}T_{kj} \quad (2.3)$$

2.2.2 Modélisation des énergies de surface élastiques

Les équations décrivant l'équilibre d'un solide en présence d'une énergie de surface élastique ont été proposées initialement par Gurtin et Murdoch [59]. D'autres justifications peuvent être trouvées par exemple dans [28]. Celles-ci sont rappelées brièvement ci-dessous :

$$\sigma_{ij,j} + f_i = 0, \quad \text{dans } \Omega \quad (2.4)$$

$$\sigma_{kj,i}^s T_{kj} + [[\sigma_{ij}n_j]] = 0, \quad \text{sur } \partial\Omega \quad (2.5)$$

$$[[u]] = 0 \quad \text{sur } S \quad (2.6)$$

où, l'équation (2.4) est l'équation d'équilibre de volume, tandis que l'équation (2.5) définit l'équilibre de la surface. Dans (2.4)-(2.5), σ_{ij} est le tenseur de contrainte Cauchy, f_i est un vecteur de forces volumiques, σ_{ij}^s est le tenseur des contraintes surfaciques et $[[.]] = (.)^{(2)} - (.)^{(1)}$ désigne le saut entre l'interface et volume. On suppose ici que le comportement est linéaire élastique dans l'hypothèse des petites perturbations. Les lois de comportement pour le volume et la surface sont données par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2.7)$$

$$\sigma_{ij}^s = C_{ijkl}^s\varepsilon_{kl}^s + \tau_{ij}^s \quad (2.8)$$

Dans les équations (2.7) et (2.8), ε désigne le tenseur des déformations linéarisé défini par $\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k})$ et C_{ijkl} est le tenseur d'élasticité de volume du quatrième ordre possédant les symétries $C_{ijkl} = C_{klij} = C_{ijlk} = C_{jikl}$. Les tenseurs surfaciques de contraintes et de déformation sont exprimés en utilisant (2.2) :

$$\sigma_{ij}^s = T_{ik}\sigma_{km}T_{mj}, \quad \varepsilon_{kl}^s = T_{kj}\varepsilon_{jm}T_{ml} \quad (2.9)$$

La relation entre les contraintes surfaciques et les déformations surfaciques sont supposées données par l'expression

$$\sigma_{ij}^s = \frac{\partial\gamma^s(\varepsilon_{ij}^s)}{\partial\varepsilon_{ij}^s} + \frac{\partial\gamma_0^s(\varepsilon_{ij}^s)}{\partial\varepsilon_{ij}^s} \quad (2.10)$$

où $\gamma^s(\varepsilon_{ij}^s)$ et $\gamma_0^s(\varepsilon_{ij}^s)$ sont respectivement des fonctions quadratiques et linéaires de la déformation surfacique ε_{ij}^s :

$$\gamma^s(\varepsilon_{ij}^s) = \varepsilon_{ij}^s C_{ijkl}^s \varepsilon_{kl}^s, \quad \gamma_0^s(\varepsilon_{ij}^s) = \tau_{ij}^s \varepsilon_{ij}^s \quad (2.11)$$

où C^s , et τ^s désignent respectivement le tenseur élastique associé au comportement de la surface et le tenseur des contraintes résiduelles surfaciques. On obtient :

$$\sigma_{ij}^s = C_{ijkl}^s \varepsilon_{kl}^s + \tau_{ij}^s \quad (2.12)$$

Notons au passage que cette forme est une généralisation de la loi de Shuttleworth [16] qui n'autorise qu'un comportement isotrope de la surface. Dans ce travail, les nanostructures traitées étant des monocristaux de wurtzite, nous utilisons ce modèle permettant une description de comportement anisotrope de surface. Les équations (2.4) - (2.5) sont complétées par des conditions aux limites de type Dirichlet et Neumann sur les portions de surface associées S_u et S_F , respectivement, telles que $S_u \cap S_F = \emptyset$, $S = S_u \cup S_F$:

$$\sigma_{ij}n_j = \overline{F}_i \quad \text{sur } S_F \quad (2.13)$$

$$u_i = \overline{u}_i \quad \text{sur } S_u \quad (2.14)$$

où \mathbf{u}_i le vecteur champ de déplacement, $\overline{\mathbf{u}}_i$ le vecteur champ de déplacement imposé à la frontière S_u et n_j la normale sortante à la frontière S_F . La surface est supposée être attachée au volume par (2.6) sur S. Dans la notation de Voigt, les composantes des tenseurs de déformation ε_{ij} et de contraintes σ_{ij} sont notées par : $[\boldsymbol{\sigma}] = \{\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{13}, \sigma_{12}\} = \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6\}$ et $[\boldsymbol{\varepsilon}] = \{\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, 2\varepsilon_{23}, 2\varepsilon_{13}, 2\varepsilon_{12}\} = \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6\}$. Les indices 1, 2 et 3 correspondent aux directions x , y et z , respectivement (voir Figure 2.4). Les matériaux étudiés dans cette thèse (ZnO, AlN, GaN) possèdent une structure cristalline de type wurtzite (voir Figure 2.3). Dans ce cas particulier, le tenseur élastique est décrit par 5 constantes indépendantes : $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ et C_{44} . La matrice associée au tenseur d'élasticité du quatrième ordre telle que : $[\boldsymbol{\sigma}] = \mathbf{C}[\boldsymbol{\varepsilon}]$ est alors exprimée par :

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Pour la surface, on définit une base locale $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ associée à la surface (voir Figure 2.4), avec $\mathbf{e}_1 = \mathbf{t}$, $\mathbf{e}_2 = \mathbf{z}$ et $\mathbf{t} = \mathbf{z} \wedge \mathbf{n}$ le vecteur tangent à la surface S. Dans ce cas, la contrainte résiduelle de surface peut être exprimée par

$$\boldsymbol{\tau}^s = \tau_1^s \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \tau_3^s \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 = \tau_1^s \mathbf{t} \otimes \mathbf{t} + \tau_3^s \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} \quad (2.16)$$

De même, le tenseur élastique de surface est exprimé dans la base locale par $C^s = C_{11}^s \mathbf{t} \otimes \mathbf{t} \otimes \mathbf{t} \otimes \mathbf{t} + C_{33}^s \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} + C_{13}^s (\mathbf{t} \otimes \mathbf{t} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} + \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{t} \otimes \mathbf{t})$

$$+ C_{55}^s (\mathbf{t} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{t} \otimes \mathbf{z} + \mathbf{z} \otimes \mathbf{t} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{t}) \quad (2.17)$$

La loi de comportement pour la surface est ainsi exprimée, pour le cas de la wurtzite, par

$$\begin{bmatrix} \sigma_1^s \\ \sigma_3^s \\ \sigma_5^s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}^s & C_{13}^s & 0 \\ C_{13}^s & C_{33}^s & 0 \\ 0 & 0 & C_{55}^s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1^s \\ \varepsilon_3^s \\ 2\varepsilon_5^s \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_1^s \\ \tau_3^s \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

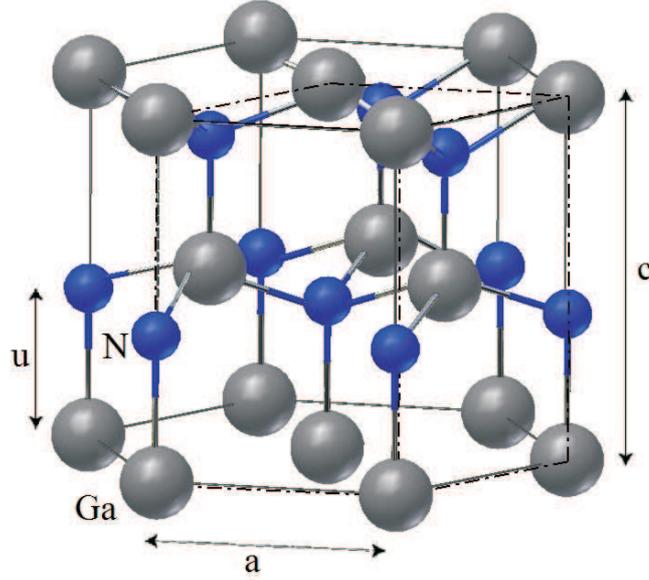


FIGURE 2.3 – Structure wurtzite et maille élémentaire (lignes pointillées) pour GaN.

2.2.3 Résolution par la méthode des éléments finis

La résolution analytique des équations (2.4), (2.5), (2.6) n'étant pas envisageable pour des géométries complexes et des chargements arbitraires, nous introduisons ici une formulation faible associée pour la résolution de ces équations par éléments finis ainsi que sa discrétisation. Tous les développements présentés ici ont été implémentés dans un code propre écrit sous Matlab au cours de cette thèse.

2.2.3.1 Forme faible

La forme faible associée aux équations (2.4) - (2.5) peut être obtenue classiquement par le principe variationnel associé à la minimization de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle du système est exprimée par

$$W = W^b(\boldsymbol{\varepsilon}) + W^s(\boldsymbol{\varepsilon}^s) - W^{ext} \quad (2.19)$$

Dans l'expression ci-dessus $W^b(\boldsymbol{\varepsilon})$ est l'énergie de volume

$$W^b = \int_{\Omega} \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij} dV \quad (2.20)$$

et $W^s(\boldsymbol{\varepsilon}^s)$ est l'énergie de surface exprimée par :

$$W^s = \int_S \gamma_0^s(\boldsymbol{\varepsilon}^s) + \gamma^s(\boldsymbol{\varepsilon}^s) dS \quad (2.21)$$

où W^{ext} est le travail de la force externe en l'absence de forces de volume :

$$W^{ext} = \int_{S_F} u_i \bar{F}_i dS \quad (2.22)$$

La solution donnant l'équilibre du problème minimise l'énergie 2.19 et vérifie :

$$D_{\delta u} W = 0 \quad (2.23)$$

où $D_{\delta u} W$ est la dérivée directionnelle ou dérivée de Gâteaux de la fonction f par rapport au vecteur u dans la direction du vecteur δu telle que

$$D_v f(u) = \left[\frac{d}{d\epsilon} (f[u + \epsilon v]) \right]_{\epsilon=0} \quad (2.24)$$

En appliquant (2.23) à (2.19) on obtient la forme faible du problème associé aux Eqs. (2.4) - (2.5) :

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \varepsilon_{ij}(\delta \mathbf{u}) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(\mathbf{u}) dV + \int_S \varepsilon_{ij}^s(\delta \mathbf{u}) C_{ijkl}^s \varepsilon_{kl}^s(\mathbf{u}) dS \\ & = \int_{S^F} \bar{F}_i \delta \mathbf{u} dS - \int_S \varepsilon_{ij}^s(\delta \mathbf{u}) \tau_{ij}^s dS \end{aligned} \quad (2.25)$$

Les espaces fonctionnels pour \mathbf{u} et $\delta \mathbf{u}$ sont choisis classiquement comme suit : $\mathbf{u} \in \{\mathbf{v} | \mathbf{v} = \bar{\mathbf{u}}$ sur $S_u, \mathbf{v} \in H_1(\Omega)\}$ et $\delta \mathbf{u} \in \{\mathbf{v} | \mathbf{v} = 0$ sur $S_u, \mathbf{v} \in H_1(\Omega)\}$.

2.2.3.2 Discrétisation par éléments finis

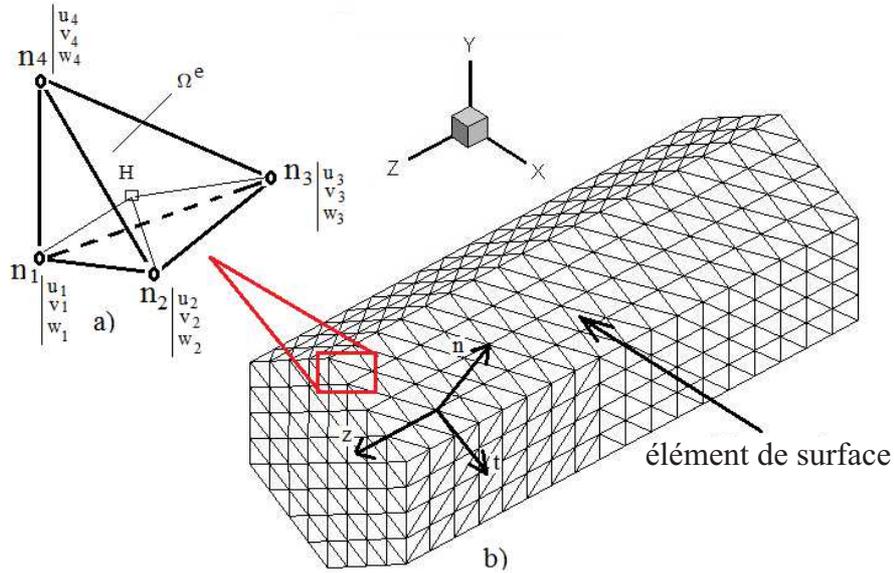


FIGURE 2.4 – Maillage d'un nanofil à section hexagonale pour la résolution par éléments finis.

Une discrétisation par éléments finis est introduite dans la forme faible (2.25). Le domaine Ω est discrétisé en un ensemble d'éléments Ω_e . L'ensemble de ces éléments finis constitue le maillage. Les points d'intersection sont les nœuds. On

considère un maillage formé de tétraèdres dans le volume et un maillage triangulaire sur la surface (voir Figure 2.4). Dans chaque élément, le champ de déplacement \mathbf{u} inconnu du problème, est approché par un champ de déplacement $\tilde{\mathbf{u}}^e$ et, obtenu par interpolation des valeurs u^e de u aux nœuds de l'élément.

$$u_i(x) \approx \tilde{u}_i^e(x) = N_{ij}(x)u_j^e \quad (2.26)$$

Les fonctions tests sont approximées de la même manière :

$$\delta u_i(x) \approx \tilde{\delta u}_i^e(x) = N_{ij}(x)\delta u_j^e \quad (2.27)$$

Avec \mathbf{N} une matrice de fonctions de forme. On peut ainsi écrire pour chaque élément tétraédrique :

$$[\varepsilon_i^e] = L_{ij}\tilde{u}_k^e = L_{ij}N_{jk}u_k^e = B_{ik}u_k^e = \mathbf{B}u_k^e \quad (2.28)$$

et

$$[\delta \varepsilon_i^e] = L_{ij}\delta \tilde{u}_k^e = L_{ij}N_{jk}\delta u_k^e = B_{ik}\delta u_k^e = \mathbf{B}\delta u_k^e \quad (2.29)$$

où L_{ij} est l'opérateur différentiel reliant le champ de déplacement au champ de déformation et \mathbf{B} la matrice de dérivées des fonctions de forme. Dans la notation de Voigt, les composantes surfaciques des tenseurs de déformation ε_{ij}^s et de contraintes σ_{ij}^s sont exprimées comme : $[\boldsymbol{\sigma}^s] = \{\sigma_{11}^s, \sigma_{22}^s, \sigma_{33}^s, \sigma_{23}^s, \sigma_{13}^s, \sigma_{12}^s\} = \{\sigma_1^s, \sigma_2^s, \sigma_3^s, \sigma_4^s, \sigma_5^s, \sigma_6^s\}$ et $[\boldsymbol{\varepsilon}^s] = \{\varepsilon_{11}^s, \varepsilon_{22}^s, \varepsilon_{33}^s, 2\varepsilon_{23}^s, 2\varepsilon_{13}^s, 2\varepsilon_{12}^s\} = \{\varepsilon_1^s, \varepsilon_2^s, \varepsilon_3^s, \varepsilon_4^s, \varepsilon_5^s, \varepsilon_6^s\}$. Il est à noter que $\boldsymbol{\sigma}^s$ est ici défini dans la base cartésienne, alors que $\boldsymbol{\sigma}^s$ de l'équation (2.18) est exprimée dans la base locale associée à la surface. On définit \mathbf{C}^s la notation vectorielle associée au tenseur C_{ijkl}^s dans l'équation (2.30) tel que $[\boldsymbol{\sigma}^s] = \mathbf{C}^s[\boldsymbol{\varepsilon}^s]$. Pour exprimer les déformations de surface à partir des déplacements nodaux du maillage, on introduit la matrice \mathbf{M} telle que

$$[\boldsymbol{\varepsilon}^s] = \mathbf{M}[\boldsymbol{\varepsilon}] = \mathbf{M}\mathbf{B}u_k^e \quad (2.30)$$

et

$$[\delta \boldsymbol{\varepsilon}^s] = \mathbf{M}[\delta \boldsymbol{\varepsilon}] = \mathbf{M}\mathbf{B}\delta u_k^e \quad (2.31)$$

Dans le cas 3D, l'expression complète de \mathbf{M} est donnée par :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} T_{11}^2 & T_{12}^2 & T_{13}^2 & T_{12}T_{13} & T_{11}T_{13} & T_{11}T_{12} \\ T_{12}^2 & T_{22}^2 & T_{23}^2 & T_{22}T_{23} & T_{12}T_{23} & T_{12}T_{22} \\ T_{13}^2 & T_{23}^2 & T_{33}^2 & T_{23}T_{33} & T_{13}T_{33} & T_{13}T_{23} \\ 2T_{12}T_{13} & 2T_{22}T_{23} & 2T_{23}T_{33} & (T_{23}^2 + T_{22}T_{33}) & (T_{23}T_{13} + T_{12}T_{33}) & (T_{22}T_{13} + T_{12}T_{23}) \\ 2T_{12}T_{13} & 2T_{22}T_{23} & 2T_{23}T_{33} & (T_{13}T_{23} + T_{12}T_{33}) & (T_{13}^2 + T_{11}T_{33}) & (T_{12}T_{13} + T_{11}T_{23}) \\ 2T_{11}T_{12} & 2T_{12}T_{22} & 2T_{13}T_{23} & (T_{13}T_{22} + T_{12}T_{23}) & (T_{11}T_{23} + T_{13}T_{12}) & (T_{12}^2 + T_{11}T_{22}) \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

En introduisant les discrétisations (2.30) et (2.31) dans la forme faible (2.25), on obtient :

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{u}^T \left[\int_{\Omega} \mathbf{B}^T \mathbf{C} \mathbf{B} dV \right] \mathbf{u} + \delta \mathbf{u}^T \left[\int_S \mathbf{B}^T \mathbf{M}^T \mathbf{C}^s \mathbf{M} \mathbf{B} dS \right] \mathbf{u} \\ = \delta \mathbf{u}^T \left[\int_{S_F} \mathbf{N}^T \bar{\mathbf{F}} dS \right] - \delta \mathbf{u}^T \left[\int_S \mathbf{B}^T \mathbf{M}^T \boldsymbol{\tau}^s dS \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

ou encore, compte tenu des valeurs arbitraires de δu :

$$\left(\int_{\Omega} \mathbf{B}^T \mathbf{C} \mathbf{B} dV + \int_S \mathbf{B}^T \mathbf{M}^T \mathbf{C}^s \mathbf{M} \mathbf{B} dS \right) \mathbf{u} = \int_{S_F} \mathbf{N}^T \bar{\mathbf{F}} dS - \int_S \mathbf{B}^T \mathbf{M}^T \boldsymbol{\tau}^s dS \quad (2.34)$$

qui peut être réécrit comme le système linéaire :

$$(\mathbf{K}^b + \mathbf{K}^s) \mathbf{u} = \mathbf{F} - \mathbf{F}^s \quad (2.35)$$

avec la matrice de rigidité associée au volume, donnée par

$$\mathbf{K}^b = \int_{\Omega} \mathbf{B}^T \mathbf{C} \mathbf{B} dV \quad (2.36)$$

et la matrice de rigidité associée à la surface, exprimée par

$$\mathbf{K}^s = \int_S \mathbf{B}^T \mathbf{M}^T \mathbf{C}^s \mathbf{M} \mathbf{B} dS \quad (2.37)$$

Les vecteurs des forces externes et de contrainte résiduelle surfacique sont donnés par :

$$\mathbf{F} = \int_{S_F} \mathbf{N}^T \bar{\mathbf{F}} dS, \quad \mathbf{F}^s = \int_S \mathbf{B}^T \mathbf{M}^T \boldsymbol{\tau}^s dS \quad (2.38)$$

Pour calculer (2.37) et (2.38), nous définissons un ensemble d'éléments de surface $\mathcal{S}^e = \{\Gamma_1^e, \Gamma_2^e, \dots, \Gamma_M^e\}$ tels que $\bigcap_{i=1}^M \Gamma_i^e = \Gamma$. Dans le cas présent, Γ_i^e sont des facettes triangulaires. Soit \mathcal{S}^Γ l'ensemble des éléments tétraédriques ayant une facette triangulaire dans \mathcal{S}^e (voir figure 2.5) et $\Omega^e \in \mathcal{S}^\Gamma$. Nous considérons un point d'intégration de Gauss $\mathbf{x}_\Omega^e \in \Omega^e$ et $\mathbf{x}_\Gamma^e \in \Gamma^e$ un point d'intégration sur la surface (voir figure 2.5). Si des éléments linéaires sont utilisés, alors le champ de déformations est constant. Bien que le champ de déformations soit discontinu entre les éléments, celui-ci peut cependant être prolongé sur le bord des éléments de la surface libre $\mathbf{x} \in \Gamma^e$:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}_\Gamma^e) = \lim_{\mathbf{x}_\Omega^e \rightarrow \mathbf{x}_\Gamma^e} \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}_\Omega^e) = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}_\Omega^e). \quad (2.39)$$

On peut alors écrire :

$$[\boldsymbol{\varepsilon}^s(\mathbf{x}_\Gamma^e)] = \mathbf{B}(\mathbf{x}_\Omega^e) [\mathbf{u}^e] \quad (2.40)$$

avec $[\mathbf{u}^e]$ le vecteur des déplacements nodaux de l'élément Ω^e . Nous obtenons finalement l'approximation suivante pour \mathbf{K}^s :

$$\mathbf{K}^s \simeq \sum_{e \in \mathcal{S}^\Gamma} \mathbf{B}^T(\mathbf{x}_\Omega^e) \mathbf{M}_p^T(\mathbf{x}_\Gamma^e) \mathbf{C}^s(\mathbf{x}_\Gamma^e) \mathbf{M}_p(\mathbf{x}_\Gamma^e) \mathbf{B}(\mathbf{x}_\Omega^e) |\Gamma^e| \quad (2.41)$$

où $|\Gamma^e|$ représente l'aire de l'élément triangulaire Γ^e . Nous remarquons que les points d'intégration de surface étant localisés sur les facettes triangulaires, le vecteur unitaire \mathbf{n} et ainsi l'opérateur de projection \mathbf{T} sont bien définis. Dans ce travail nous négligeons l'énergie de surface des extrémités du nanofil, où les déplacements et les efforts sont appliqués.

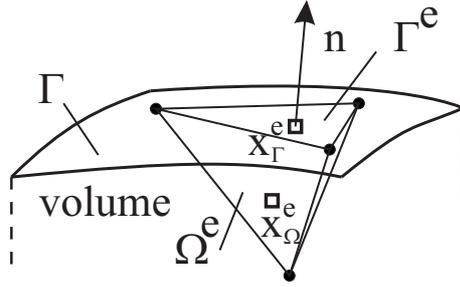


FIGURE 2.5 – Points d'intégration pour les éléments de surface.

2.2.4 Calcul ab initio des constantes élastiques volumiques et surfaciques

Les coefficients élastiques de volume peuvent être exprimés par

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (2.42)$$

où V est le volume de la maille élémentaire, donné dans le cas de la wurtzite par

$$V = a^2 c \sqrt{3} / 2 \quad (2.43)$$

Dans le cadre d'un calcul ab initio, une déformation ε_{ij} est appliquée sur la maille élémentaire et les atomes sont alors relaxés jusqu'à minimisation de l'énergie. L'évaluation de (2.42) est réalisée numériquement en calculant l'énergie pour plusieurs valeurs de déformations appliquées puis en interpolant la courbe par un polynôme. La dérivation du polynôme fournit ensuite les valeurs numériques des coefficients. A noter que plus de trois points sont généralement nécessaires car des effets non linéaires peuvent intervenir, rendant l'énergie non quadratique par rapport aux déformations. Nous avons utilisé ici le logiciel CRYSTAL pour évaluer les constantes par calcul ab initio. Les bases Gaussiennes suivantes ont été choisies : 86 – 21 G* pour Al [117], 6-31Gd1G pour N [56], 86-4111d41G pour Ga [77, 22], 86-411d31G pour Zn [78, 79] et 8-411G pour O [56]. La version CRYSTAL 09 [126] permet de traiter des systèmes périodiques et se base sur les méthodes Hartree-Fock et DFT.

Dans le tableau 2.1, nous présentons les résultats obtenus par nos calculs pour plusieurs fonctionnelles et quelques valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

2.2.5 Calculs ab initio des paramètres élastiques de surface pour les nanofils de structure wurtzite

Pour calculer les paramètres élastiques de surface, une procédure a été proposée initialement dans [114, 194], rappelée ci-dessous. Premièrement, un modèle atomistique de surface est défini, constitué d'un nombre n de couches d'atomes dans l'épaisseur du film mince qui possède ainsi deux surfaces libres. Le motif élémentaire est répété périodiquement dans les directions x (1) et z (3), la direction 3 correspondant à l'axe de croissance du nanofil (voir figure 2.6). Les surfaces

TABLE 2.1 – Paramètres de maille pour le matériau volumique (en Å) et paramètres élastiques de volumes (en GPa) calculés par la méthode DFT, avec différentes fonctionnelles, pour les cristaux wurtzite de GaN, ZnO and AlN.

Méthode	a	c	C_{11}	C_{33}	C_{13}	C_{12}	C_{55}
GaN							
PWGGA	3.200	5.207	361.1	397.2	94.6	130.6	93.3
PBESOL	3.171	5.160	378.0	419.4	107.1	144.3	94.2
PBE0	3.178	5.158	396.6	432.3	108.0	146.4	103.8
B3LYP	3.206	5.211	381.3	413.3	91.6	129.3	104.2
Expt. [121].			361.2	390.3	93.1	130.9	98.0
ZnO							
PWGGA	3.276	5.278	203.3	215.1	103.3	117.8	34.0
PBESOL	3.237	5.220	215.9	229.6	119.2	132.3	32.0
PBE0 [195]	3.195	5.165	224.9	219.3	112.4	128.5	41.3
B3LYP [195]	3.261	5.216	217.2	229.0	98.8	116.1	43.1
HF [126]			246.2	241.3	104.3	127.5	56.4
Expt. [193]	3.247	5.203					
Expt. [19]			206	211	118	117	44.3
AlN							
PWGGA	3.125	5.008	393.5	377.9	104.6	136.3	116.4
PBESOL	3.111	4.980	397.0	376.9	114.2	145.6	114.4
PBE0	3.105	4.966	424.0	401.9	115.0	148.6	127.0
B3LYP	3.118	5.003	409.1	404.5	99.8	145.9	130.5
HF [140]	3.117	4.982	464	409	116	149	128
Expt. [75]	3.1111	4.9788					
Expt. [109]			410.5	388.5	98.9	148.5	124.6

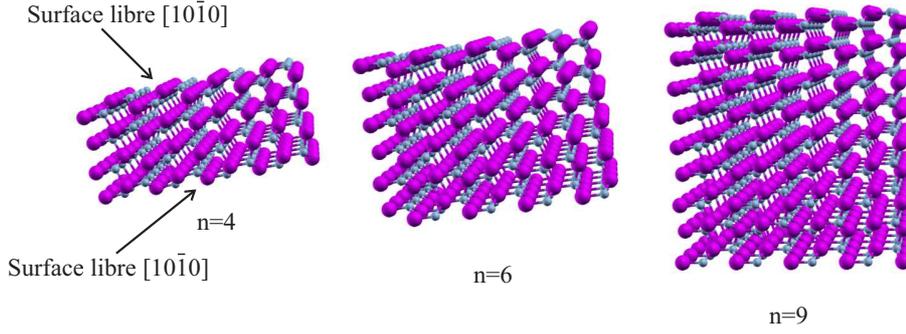


FIGURE 2.6 – Modèle de film mince pour le calcul des propriétés de surface, pour différents nombres n de couches. Le nombre d’atomes dans la maille élémentaire est de $N = 4n$.

libres dans ces modèles correspondent aux 6 faces planes du nanofil à base hexagonale, correspondant à une surface $[10\bar{1}0]$. Des déformations surfaciques (dans le plan (x, z)) peuvent être appliquées au modèle de surface en vue de calculer les coefficients élastiques et de contrainte résiduelle par les relations :

$$C_{ij}^{slab} = \frac{1}{S} \frac{\partial^2 E^{slab}}{\partial \bar{\varepsilon}_i \partial \bar{\varepsilon}_j} \quad (2.44)$$

$$\tau_i^{slab} = \frac{1}{S} \frac{\partial E^{slab}}{\partial \bar{\varepsilon}_i} \quad (2.45)$$

où, $S = ac$ est l’aire d’une maille élémentaire et où ”slab” désigne le film mince. Notons à ce niveau que ces coefficients sont associés au système complet du film mince, comprenant l’énergie de volume et l’énergie de surface

$$E^{slab} = E^b + E^s \quad (2.46)$$

Ces coefficients ne correspondent donc pas aux paramètres recherchés :

$$C_{ij}^{slab} \neq C_{ij}^s, \quad \tau_i^{slab} \neq \tau_i^s \quad (2.47)$$

Pour séparer les énergies de surface et de volume, nous proposons d’effectuer plusieurs calculs pour des nombres de couches n croissants. On propose la décomposition suivante

$$E_i^{slab}(w) = wE_i^s + (1 - w)E_i^b \quad (2.48)$$

suggérée par des calculs préliminaires nous ayant permis d’observer une dépendance linéaire des coefficients C_{ij}^{slab} par rapport à w , où w représente le poids de la surface (rapport du nombre d’atomes de surface dans le modèle par rapport au nombre d’atomes de volume) :

$$w = \frac{2}{n} \quad (2.49)$$

Cette expression peut être réécrite comme :

$$E_i^{slab}(w) = wE_i^s + (1 - w)E_i^{slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.50)$$

A partir de (2.44), on obtient :

$$C_{ij}^{slab}(w) = wC_{ij}^s + (1 - w)C_{ij}^{slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.51)$$

où C_{ij}^s sont les coefficients élastiques de surface. Les valeurs limites $C_{ij}^{slab}(w \rightarrow 0)$ peuvent être calculées à partir des coefficients volumiques (en l'absence de l'influence de la surface) en relaxant $\bar{\varepsilon}_2$ et en fixant ε_1 et ε_3 . L'optimisation de l'énergie (2.19) donne alors :

$$C_{11}^{slab}(w \rightarrow 0) = \frac{(C_{11}^b)^2 - (C_{12}^b)^2}{C_{11}^b} \quad (2.52)$$

$$C_{13}^{slab}(w \rightarrow 0) = \frac{C_{13}^b(C_{11}^b - C_{12}^b)}{C_{11}^b} \quad (2.53)$$

$$C_{33}^{slab}(w \rightarrow 0) = \frac{C_{33}^b C_{11}^b - (C_{13}^b)^2}{C_{11}^b} \quad (2.54)$$

$$C_{55}^{slab}(w \rightarrow 0) = C_{44}^b \quad (2.55)$$

La procédure consiste à calculer des valeurs de $C_{ij}^{slab}(w)$ pour différentes valeurs de w (en augmentant le nombre de couches n). Les points calculés numériquement sont ensuite approximés par une fonction linéaire dont les coefficients sont obtenus par la méthode des moindres carrés. L'Eq. (2.51) peut être réécrite comme

$$C_{ij}^{slab}(w) = C_{ij}^{slab}(w \rightarrow 0) + w r \quad (2.56)$$

où r la pente de la courbe est donnée par

$$r = C_{ij}^s - C_{ij}^{slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.57)$$

A partir de l'estimation de cette pente, on peut déduire l'expression des coefficients élastiques par

$$C_{ij}^s = r + C_{ij}^{slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.58)$$

Pour évaluer les contraintes résiduelles de surface, on utilise la relation

$$\tau_i^{slab} = w\tau_i^s \quad (2.59)$$

A noter que les deux termes E_i^s et E_i^b sont exprimés en Hartree/atome, ce qui garantit l'homogénéité de l'expression (2.46) et des suivantes. Les constantes élastiques étant exprimées dans le système standard en N/m, on peut exprimer les valeurs calculées dans ces unités par la relation :

$$C\left(\frac{N}{m}\right) = C\left(\frac{Hartree}{atome}\right) * \frac{4}{S(\text{\AA}^2)} * 435.974 \quad (2.60)$$

Ainsi de manière pratique, les 4 constantes élastiques de surface et les 2 paramètres de contraintes résiduelles de surface ($C_{11}^s, C_{13}^s, C_{33}^s, C_{55}^s, \tau_1^s$ et τ_3^s) sont obtenus en effectuant 3 calculs associés à 3 modes de déformation (voir Figure 2.8). Nous avons utilisé pour chaque calcul 11 points dans un intervalle $-0.025 < \delta < 0.025$, pour chaque modèle à n couches où δ représente la valeur de la composante de déformation appliquée. Les valeurs limites $C_{ij}^{slab}(w \rightarrow 0)$ sont obtenues à partir des relations (2.52)-(2.55). La figure 2.8 fournit des exemples de courbes permettant la détermination de la pente de la courbe dans l'équation (2.57).

$[\varepsilon]$	$C_{ij}^{slab} ; \tau_i^{slab}$
$\varepsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$	$C_{11}^{slab} = 1/S \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} = \frac{2b}{S}; \quad \tau_1^{slab} = 1/S \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_1} = \frac{b}{S}$
$\varepsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \delta \end{bmatrix}$	$C_{33}^{slab} = 1/S \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_3^2} = \frac{2b}{S}; \quad \tau_3^{slab} = 1/S \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_3} = \frac{b}{S}$
$\varepsilon = \begin{bmatrix} 0 & \delta \\ \delta & 0 \end{bmatrix}$	$C_{55}^{slab} = 1/S \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_5^2} = \frac{b}{S}$

FIGURE 2.7 – Relation entre b (la pente de la courbe E par rapport à δ) et les constantes élastiques du film mince pour les 3 déformations élémentaires.

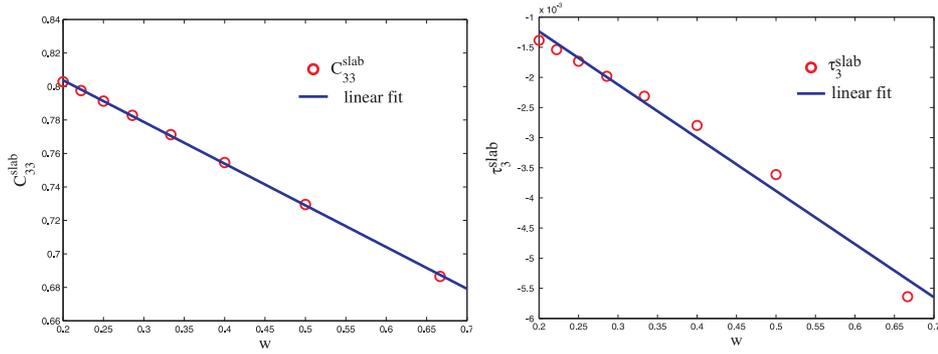


FIGURE 2.8 – Valeurs de C_{33}^{slab} et de τ_3^{slab} en fonction de w et fit linéaire pour la détermination de la pente de la courbe dans l'équation (2.57).

TABLE 2.2 – Paramètres élastiques de films minces d’AlN (en Hartree/atome) pour différentes couches n , calculs DFT avec la fonctionnelle PWGGA.

n	C_{11}^{slab}	C_{33}^{slab}	C_{13}^{slab}	C_{55}^{slab}	τ_1^{slab}	τ_3^{slab}
3	0.88118	0.68656	0.17601	0.33442	-0.01373	-0.00564
4	0.87459	0.72953	0.17716	0.32052	-0.00994	-0.00361
5	0.86838	0.75458	0.17564	0.31269	-0.00788	-0.00279
6	0.86356	0.77127	0.17417	0.30758	-0.00656	-0.00231
7	0.86025	0.78277	0.17240	0.30396	-0.00562	-0.00198
8	0.85756	0.79126	0.17142	0.30124	-0.00492	-0.00173
9	0.85542	0.79755	0.17157	0.29913	-0.00437	-0.00154
10	0.85373	0.80285	0.17085	0.29743	-0.00393	-0.00138
∞	0.84068	0.84493	0.16599	0.28258	0	0

TABLE 2.3 – Paramètres élastiques de surface pour GaN, ZnO et AlN (en N/m), calculés avec différentes fonctionnelles.

Méthode	C_{11}^s	C_{33}^s	C_{13}^s	C_{55}^s	τ_1^s	τ_3^s
<i>GaN</i>						
PWGGA	99.0	78.7	18.2	33.8	-1.59	-1.00
PBESOL	99.6	79.9	18.3	33.8	-1.82	-1.07
PBE0	107.3	86.5	21.4	37.2	-1.97	-1.18
<i>ZnO</i>						
PWGGA	44.2	35.0	14.2	11.7	-1.80	-1.30
PBESOL	42.3	32.8	13.4	10.0	-1.92	-1.25
PBE0	49.1	34.9	15.1	13.7	-2.13	-1.36
<i>AlN</i>						
PWGGA	101.7	68.0	21.2	39.9	-2.20	-0.78
PBESOL	99.2	64.6	21.0	39.2	-2.33	-0.71
PBE0	109.6	72.7	23.0	43.4	-2.49	-0.87
B3LYP	114.1	78.0	22.3	44.3	-2.33	-0.87

2.2.5.1 Résultats

Pour le calcul de coefficients de surface, 11 points ont été utilisés pour chaque déformation, comme pour les calculs de propriétés volumiques. Des modèles de films minces comprenant entre 3 et 10 couches ont été réalisés. Les résultats des constantes élastiques pour un film mince d’AlN sont présentés dans le tableau 2.2. Les résultats des calculs de constantes pour AlN, GaN et ZnO (en N/m) sont présentés dans le tableau 2.3.

2.3 Modélisation multi échelle des effets de surface piézoélectriques dans les nanofils

2.3.1 Modèle continu de piézoélectricité de surface

Dans ce paragraphe, nous présentons un modèle continu de matériau piézoélectrique linéaire incorporant une énergie de surface. Ensuite, une discrétisation par éléments finis est introduite pour résoudre les équations correspondantes. Une méthodologie qui étend celle proposée pour identifier les paramètres de surface élastique par calculs *ab initio* est développée pour le cadre piézoélectrique, par l'utilisation des phases de Berry. Pour formuler le modèle continu piézoélectrique avec énergie de surface, nous exprimons l'énergie totale du système comme

$$W = \int_{\Omega} \omega^b(\varepsilon_{ij}, E_i) dV + \int_S \omega^s(\varepsilon_{ij}^s, E_i^s) dS - W_F^{ext} - W_D^{ext} \quad (2.61)$$

où Ω est le domaine associé au solide, ω^b et ω^s désignent les densités d'énergie (d'enthalpie, voir chapitre 1) volumique et surfacique, respectivement, et S une portion de la surface $\partial\Omega$ où l'énergie de surface est non nulle. Dans (2.61) E_i désigne les composantes du vecteur champ électrique, et W_F^{ext} et W_D^{ext} désignent les travaux des forces extérieures et des actions électriques extérieures. La relation liant le potentiel scalaire électrique ϕ au champ électrique \mathbf{E} est donnée par :

$$E_i = -\frac{\partial\phi}{\partial x_i} \quad (2.62)$$

On suppose la forme suivante pour les fonctions de densités d'enthalpie :

$$\omega^b(\varepsilon_{ij}, E_i) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} - e_{ijk} E_i \varepsilon_{jk} - \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i E_j \quad (2.63)$$

et

$$\omega^s(\varepsilon_{ij}^s, E_i^s) = \frac{1}{2} C_{ijkl}^s \varepsilon_{ij}^s \varepsilon_{kl}^s - e_{ijk}^s E_i^s \varepsilon_{jk}^s - \frac{1}{2} \alpha_{ij}^s E_i^s E_j^s + \tau_{ij}^s \varepsilon_{ij}^s \quad (2.64)$$

où e_{ijk} désigne les composantes du tenseur d'ordre 3 piézoélectrique, α_{ij} sont les composantes du tenseur diélectrique d'ordre 2, et e_{ijk}^s , α_{ij}^s , E_i^s représentent leurs analogues surfaciques. Le vecteur \mathbf{E}^s est donné par

$$E_i^s = T_{ij} E_j \quad (2.65)$$

Les lois de comportement volumiques et surfaciques sont classiquement obtenues à partir des équations (2.63)-(2.64) :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial\omega^b}{\partial\varepsilon_{ij}} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - e_{kij} E_k \quad (2.66)$$

$$D_i = -\frac{\partial\omega^b}{\partial E_i} = e_{ikl} \varepsilon_{kl} + \alpha_{ik} E_k \quad (2.67)$$

$$\sigma_{ij}^s = \frac{\partial\omega^s}{\partial\varepsilon_{ij}^s} = C_{ijkl}^s \varepsilon_{kl}^s - e_{kij}^s E_k^s + \tau_{ij}^s \quad (2.68)$$

$$D_i^s = -\frac{\partial\omega^s}{\partial E_i^s} = e_{ikl}^s \varepsilon_{kl}^s + \alpha_{ik}^s E_k^s \quad (2.69)$$

où \mathbf{D} est le champ de déplacement électrique. On fait l'hypothèse par la suite que le terme α_{ik}^s est négligé. On supposera donc que

$$D_i^s \simeq e_{ikl}^s \varepsilon_{kl}^s \quad (2.70)$$

Les vecteurs de polarisation pour le volume et la surface sont désignés par P et P^s respectivement, et sont liés aux champs électriques volumiques et surfaciques par les relations :

$$D_i = P_i + \epsilon_0 E_i, \quad D_i^s = P_i^s + \epsilon_0 E_i^s \quad (2.71)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. On en déduit les expressions des coefficients piézoélectriques volumiques et surfaciques :

$$e_{ijk} = \frac{\partial D_i}{\partial \varepsilon_{jk}} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{jk}}, \quad e_{ijk}^s = \frac{\partial D_i^s}{\partial \varepsilon_{jk}^s} = \frac{\partial P_i^s}{\partial \varepsilon_{jk}^s} \quad (2.72)$$

En vue de réaliser des comparaisons entre les calculs ab initio et le modèle continu, nous définissons la polarisation effective du solide par

$$P_i^{eff} = \frac{1}{V} \frac{\partial W}{\partial E_i^{eff}} \quad (2.73)$$

où E_i^{eff} désigne un champ électrique effectif tel que

$$E_i^{eff} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} E_i dV \quad (2.74)$$

En introduisant l'expression (2.61), on obtient :

$$P_i^{eff} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \frac{\partial \omega^b}{\partial E_i^{eff}} dV + \frac{1}{V} \int_S \frac{\partial \omega^s}{\partial E_i^{eff}} dS \quad (2.75)$$

$$= \frac{1}{V} \int_{\Omega} \frac{\partial \omega^b}{\partial E_j} \frac{\partial E_j}{\partial E_i^{eff}} dV + \frac{1}{V} \int_S \frac{\partial \omega^s}{\partial E_j^s} \frac{\partial E_j^s}{\partial E_i^{eff}} dS \quad (2.76)$$

De plus, à partir de l'équation (2.74) on a :

$$\frac{\partial E_i^{eff}}{\partial E_j} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \delta_{ij} dV = \delta_{ij} \quad (2.77)$$

En utilisant (2.65), on obtient :

$$\frac{\partial E_i^s}{\partial E_j^{eff}} = T_{ik} \frac{\partial E_k}{\partial E_j^{eff}} = T_{ik} \delta_{kj} = T_{ij} \quad (2.78)$$

et

$$\frac{\partial \omega^s}{\partial E_j^s} \frac{\partial E_j^s}{\partial E_i^{eff}} = P_j^s T_{ij} = P_i^s \quad (2.79)$$

Finalement, en combinant les équations (2.77), (2.78), (2.79) et (2.76) on obtient :

$$P_i^{eff} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} P_i dV + \frac{1}{V} \int_S P_i^s dS \quad (2.80)$$

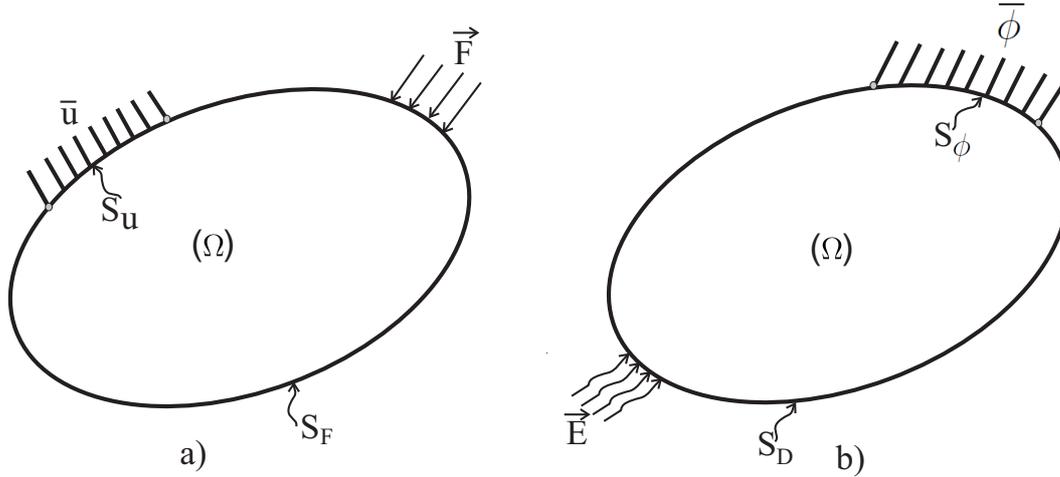


FIGURE 2.9 – Problème aux limites piézoélectriques : conditions aux limites ; (a) problème mécanique ; (b) problème diélectrique.

2.3.2 Equations du problème électro-mécanique avec effets de surface

Par analogie avec les équations d'élasticité de surface du chapitre précédent, le problème avec piézoélectricité de surface est décrit par les équations suivantes :

$$\sigma_{ij,j} + f_i = 0 \quad \text{dans } \Omega \quad (2.81)$$

$$D_{i,i} = 0 \quad \text{dans } \Omega \quad (2.82)$$

$$\sigma_{kj,i}^s T_{kj} + [[\sigma_{ij} n_j]] \quad \text{sur } S \quad (2.83)$$

$$D_{i,k}^s T_i + [[T_i n_i]] \quad \text{sur } S \quad (2.84)$$

Ci-dessus, l'équation (2.82) est l'équation de Maxwell (équilibre diélectrique dans le volume), et (2.84) décrit l'équilibre diélectrique pour la surface. Les tenseurs surfaciques de contraintes et de déformations sont définis comme précédemment.

2.3.2.1 Conditions aux limites pour le problème électromécanique

Les conditions aux limites associées au problème piézoélectrique sont données par :

$$D_i n_i = 0 \quad \text{sur } S_D \quad (2.85)$$

$$\sigma_{ij} n_j = \bar{F}_i \quad \text{sur } S_F \quad (2.86)$$

$$u_i = \bar{u}_i \quad \text{sur } S_u \quad (2.87)$$

$$\phi_i = \bar{\phi}_i \quad \text{sur } S_\phi \quad (2.88)$$

où $\bar{\phi}_i$ est le champ de potentiel imposé à la frontière S_ϕ , S_D désigne la portion où le champ électrique est imposé $\bar{S}_\phi \cap S_D = \emptyset$, $\partial\Omega = S_u \cup S_F$, $\partial\Omega = \xi_\phi \cup S_D$. En l'absence de forces de volumes, les termes W_F^{ext} et W_D^{ext} sont exprimés par :

$$W_F^{ext} = \int_{S_F} \bar{F}_i u_i dS \quad W_D^{ext} = \int_{S_D} \bar{D}_i n_i \phi dS \quad (2.89)$$

2.3.3 Formulation et résolution du problème par éléments finis

2.3.3.1 Formulation faible du problème

La solution donnant l'équilibre du problème minimise l'énergie (2.19) et vérifie :

$$\begin{cases} D_{\delta u} W = 0 \\ D_{\delta \phi} W = 0 \end{cases}$$

On obtient la formulation faible associée au problème électro-mécanique (2.81), (2.82), (2.83), (2.84) avec conditions aux limites (2.85), (2.86), (2.87), (2.88), (2.82) et (2.84) :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \varepsilon_{ij}(\delta \mathbf{u}) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(\mathbf{u}) dV - \int_{\Omega} \varepsilon_{jk}(\delta \mathbf{u}) e_{kji} E_i(\phi) dV + \int_S \varepsilon_{ij}^s(\delta \mathbf{u}) C_{ijkl}^s \varepsilon_{kl}^s(\mathbf{u}) dS \\ - \int_S \varepsilon_{jk}^s(\delta \mathbf{u}) e_{kji}^s E_i^s(\phi) dS = \int_{S^F} \bar{F}_i \delta u_i dS - \int_S \varepsilon_{ij}^s(\delta \mathbf{u}) \tau_{ij}^s dS \end{aligned} \quad (2.90)$$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} E_i(\delta \phi) \alpha_{ij} E_j(\phi) dV + \int_{\Omega} \varepsilon_{jk}(\mathbf{u}) e_{kji} E_i(\delta \phi) dV + \int_S E_i^s(\delta \phi) \alpha_{ij}^s E_j^s(\phi) dS \\ + \int_S \varepsilon_{jk}^s(\mathbf{u}) e_{kji}^s E_i^s(\delta \phi) dS = 0 \end{aligned} \quad (2.91)$$

2.3.3.2 Discrétisation par Elements Finis

On introduit une discrétisation par éléments finis pour le champ de déplacements comme présenté dans la section 2.2.3.2. Le champ de potentiel est approximé à partir de valeurs nodales dans les éléments par

$$\phi_k(x)^e \approx \tilde{\phi}_i^e(x) = G_k(x) \phi_k \quad (2.92)$$

où G_k est un vecteur de fonctions de formes. Pour des éléments linéaires tétraédriques, chaque élément est associé au total à $4 \times 3 + 4$ degrés de liberté. On adopte ici les notations suivantes pour exprimer la relation entre les déformations et les déplacements nodaux, ainsi que le champ électrique et les potentiels nodaux :

$$[\boldsymbol{\varepsilon}^e] = \mathbf{B}^{(2)} \mathbf{u}^e \quad (2.93)$$

$$[\mathbf{E}] = -\mathbf{grad} \phi_i = \mathbf{B}^{(1)} \boldsymbol{\phi}^e \quad (2.94)$$

où les $\mathbf{B}^{(2)}$ et $\mathbf{B}^{(1)}$ sont des matrices de dérivées de fonctions de forme. Les relations exprimant la relation entre les déformations surfaciques et les déplacements

nodaux, ainsi que le champ électrique surfacique et les potentiels nodaux sont données, en utilisant les relations (2.1) et (2.2), par :

$$\varepsilon_{ij}^s = T_{ik}\varepsilon_{kl}T_{lj} = \mathbf{M}\varepsilon_{ij} = \mathbf{B}^{(2)}u_j^e \quad (2.95)$$

$$E_i^s = T_{ij}E_j = \mathbf{TB}^{(1)}\phi_k^e \quad (2.96)$$

2.3.3.3 Formulation discrétisée du problème piézoélectrique

En introduisant la discrétisation (2.93)-(2.94) dans la forme faible (2.90) on obtient pour le problème mécanique :

$$\begin{aligned} & \delta \mathbf{u}^T \left[\int_{\Omega} \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{CB}^{(2)} dV \right] \mathbf{u}^e - \delta \mathbf{u}^T \left[\int_{\Omega} \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{e}^T \mathbf{B}^{(1)} dV \right] \phi^e \\ & + \delta \mathbf{u}^T \left[\int_S \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{M}^T \mathbf{C}^s \mathbf{MB}^{(2)} dS \right] \mathbf{u}^e \\ - \delta \mathbf{u}^T \left[\int_{S_F} \mathbf{M}^T \mathbf{B}^{(2)} \mathbf{e}^{sT} \mathbf{TB}^{(1)} dS \right] \phi^e & = \delta \mathbf{u}^T \left[\int_S \mathbf{N}^T \bar{\mathbf{F}} dS \right] - \delta \mathbf{u}^T \left[\int_S \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{M}^T \tau^s dS \right] \end{aligned} \quad (2.97)$$

On obtient :

$$\mathbf{K}_{11}^b \mathbf{u}^e - \mathbf{K}_{12}^b \phi^e + \mathbf{K}_{11}^s \mathbf{u}^e - \mathbf{K}_{12}^s \phi^e = \mathbf{F} \quad (2.98)$$

En introduisant la discrétisation (2.93)-(2.94) dans (2.90) on obtient pour le problème électrique :

$$\begin{aligned} & \delta \phi^T \left[\int_{\Omega} \mathbf{B}^{(1)T} \mathbf{eB}^{(2)} dV \right] \vec{u}_i^e + \delta \phi^T \left[\int_{\Omega} \mathbf{B}^{(1)T} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{B}^{(1)} dV \right] \phi^e \\ & + \delta \phi^T \left[\int_S \mathbf{B}^{(1)T} \mathbf{T}^T \boldsymbol{\alpha}^s \mathbf{TB}^{(1)} dS \right] \phi^e \\ & + \delta \phi^T \left[\int_S \mathbf{B}^{(1)T} \mathbf{T}^T \mathbf{e}^s \mathbf{MB}^{(2)} dS \right] \mathbf{u}^e = 0 \end{aligned} \quad (2.99)$$

conduisant à

$$\mathbf{K}_{21}^b \mathbf{u}^e + \mathbf{K}_{22}^b \phi^e + \mathbf{K}_{21}^s \mathbf{u}^e + \mathbf{K}_{22}^s \phi^e = 0 \quad (2.100)$$

On obtient finalement le système linéaire d'équations algébriques régissant le problème piézoélectrique :

$$\begin{cases} (\mathbf{K}_{11}^b + \mathbf{K}_{11}^s) \mathbf{u}^e - (\mathbf{K}_{12}^b + \mathbf{K}_{12}^s) \phi^e = \mathbf{F} \\ (\mathbf{K}_{21}^b + \mathbf{K}_{21}^s) \mathbf{u}^e + (\mathbf{K}_{22}^b + \mathbf{K}_{22}^s) \phi^e = 0 \end{cases}$$

$$\begin{bmatrix} (\mathbf{K}_{11}^b + \mathbf{K}_{11}^s) & (\mathbf{K}_{12}^b + \mathbf{K}_{12}^s)^T \\ (\mathbf{K}_{21}^b + \mathbf{K}_{21}^s) & (\mathbf{K}_{22}^b + \mathbf{K}_{22}^s) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}^e \\ \phi^e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{F} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.101)$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{G}^T \\ \mathbf{G} & \mathbf{W} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u}^e \\ \phi^e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.102)$$

$$\mathbf{K}_{glob} \boldsymbol{\delta} = \mathbf{F} \quad (2.103)$$

Où \mathbf{H} définit la matrice de rigidité associée au problème mécanique

$$\mathbf{H} = \mathbf{K}_{11}^b + \mathbf{K}_{11}^s \simeq \sum_{e=1}^{n_e} \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{C} \mathbf{B}^{(2)} |V^e| + \sum_{e \in S^{\partial\Omega}} \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{M}_T^T \mathbf{C}^s \mathbf{M}_T \mathbf{B}^{(2)} |\partial\Omega^e| \quad (2.104)$$

avec $S_{\partial\Omega} = \{\partial\Omega_1^e, \partial\Omega_2^e, \dots, \partial\Omega_N^e\}$ tel que $\bigcap_{i=1}^N \partial\Omega_i^e = \partial\Omega$, \mathbf{W} est la matrice associée au problème électrique

$$\mathbf{W}\mathbf{W} = \mathbf{W}\mathbf{K}_{22}^b + \mathbf{W}\mathbf{K}_{22}^s \simeq \sum_{e=1}^{n_e} \mathbf{B}^{(1)T} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{B}^{(1)} |V^e| + \sum_{e \in S^{\partial\Omega}} \mathbf{B}^{(1)T} \mathbf{T}^T \boldsymbol{\alpha}^s \mathbf{T} \mathbf{B}^{(1)} |\partial\Omega^e| \quad (2.105)$$

et \mathbf{G} est une matrice de couplages

$$\mathbf{G} = \mathbf{K}_{12}^b + \mathbf{K}_{12}^s \simeq \sum_{e=1}^{n_e} \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{e}^T \mathbf{B}^{(1)} |V^e| + \sum_{e \in S^{\partial\Omega}} \mathbf{M}^T \mathbf{B}^{(2)} \mathbf{e}^{sT} \mathbf{T} \mathbf{B}^{(1)} |\partial\Omega^e| \quad (2.106)$$

Enfin, les termes d'efforts et de champs électriques imposés sont exprimés par

$$\mathbf{F} = \int_{\partial\Omega_F} \mathbf{N}^T \bar{\mathbf{F}} \partial\Omega - \int_{\partial\Omega} \mathbf{B}^{(2)T} \mathbf{M}^T \boldsymbol{\tau}^s \partial\Omega \quad (2.107)$$

2.3.4 Identification des constantes piézoélectriques de volume et de surface par des calculs ab initio

2.3.4.1 Théorie des phases de Berry

Dans le cadre de la théorie moderne de la polarisation, la polarisation est calculée à partir des phases de Berry. La théorie, formulée initialement par Michael Berry prévoit une description volumique de la polarisation. Cette théorie est à la base du calcul des coefficients piézoélectriques dans le cadre des calculs ab initio et les développements dans le cadre de la DFT ont été proposés par King-Smith et Vanderbilt [84, 169]. Dans ce cadre, [168] les constantes piézoélectriques sont exprimées par :

$$e_{ik} = -\frac{1}{2\pi V} \sum_{\alpha} \frac{\partial\phi_{\alpha}}{\partial\varepsilon_k} a_{\alpha i} \quad (2.108)$$

où V est le volume de la maille élémentaire non déformée, \mathbf{a}_{α} est le vecteur de la maille élémentaire et ϕ_{α} est la phase de Berry dans la direction α qui est une somme de composantes électroniques et nucléaires telle que :

$$\phi_{\alpha} = \phi_{\alpha}^{nuc} + \phi_{\alpha}^{elec} \quad (2.109)$$

avec une partie nucléaire exprimée par

$$\phi_{\alpha}^{nuc} = \sum_{iA} B_{\alpha i} R_{Ai} Z_A \quad (2.110)$$

L'équation (2.110) est une somme sur tous les atomes de la maille élémentaire, A et une composante selon l'axe cartésien i du vecteur du réseau direct \mathbf{B}_{α} et

R_{Ai} , Z_A sont respectivement les coordonnées et les charges des noyaux. La partie électronique est évaluée par intégration sur la zone de Brillouin :

$$\phi_\alpha^{elec} = \frac{1}{\Omega} \sum_n \int_{BZ} \langle u_{n\mathbf{k}} | -i\mathbf{B}_\alpha \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (2.111)$$

où $\Omega = (2\pi)^3/V$ est le volume de la zone de Brillouin, et n le nombre d'orbitales occupées de la fonction d'onde DFT avec $u_{n\mathbf{k}}$ étant les fonctions de Bloch correspondantes. Selon l'équation (2.108), les constantes piézoélectriques peuvent être obtenues en estimant la phase de Berry comme une fonction des déformations des paramètres de maille. Nous avons utilisé dans cette thèse le code CRYSTAL09 pour effectuer ces calculs.

2.3.4.2 Calcul des paramètres piézoélectriques de volume

La relation entre la polarisation et les constantes piézoélectriques est donnée par

$$e_{ikl} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{kl}}, \quad i = 1, 2, 3; k = 1, 2, 3 \quad (2.112)$$

En utilisant la notation de Voigt, les constantes piézoélectriques peuvent être exprimées comme :

$$e_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_j}, \quad i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.113)$$

En raison de la symétrie du cristal de wurtzite (voir Figure 2.4), le tenseur piézoélectrique est caractérisé par trois paramètres e_{33} , e_{31} et $e_{24} = e_{15}$. Les deux premiers coefficients e_{33} , e_{31} correspondent à une variation de la polarisation dans la direction du nanofil par rapport à des déformations suivant les directions 1 et 3. La troisième constante e_{24} correspond à la variation de la polarisation par rapport à une déformation de cisaillement orthogonale à l'axe 3. La matrice des coefficients piézoélectriques volumiques est alors définie par :

$$\mathbf{e} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{24} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{24} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.114)$$

Les constantes piézoélectriques sont déduites de l'équation (2.108) comme suit :

$$e_{ik} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_l \frac{\partial \phi_l}{\partial \varepsilon_j} a_{il} \quad (2.115)$$

Dans la suite de ce chapitre nous omettons la barre sur les déformations ε_{ij} désignant les déformations macroscopiques. Selon l'équation (2.115), les constantes piézoélectriques peuvent être obtenues par l'évaluation de la phase en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Le schéma de calcul peut être décomposé suivant les étapes ci-dessous :

(a) Pour chaque déformation appliquée

1. Déformer la maille élémentaire en appliquant une déformation ε_{ij} puis relaxer les atomes internes.
2. Calculer la phase de Berry.

(b) Fitter les valeurs trouvées par un polynôme.

(c) Dériver celui-ci par rapport à la déformation pour évaluer le coefficient.

Nous illustrons ci-dessous la méthode en présentant les détails des calculs et les résultats que nous avons obtenus en considérant le matériau AlN avec la fonctionnelle PWGGA.

Calcul de la composante e_{33} :

Pour les différents calculs que nous avons effectués, la phase de Berry est calculée pour chaque déformation, avec un pas de déformation de 0.005 variant de -0.015 à 0.015. Pour évaluer e_{33} , nous appliquons une déformation

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (2.116)$$

En appliquant l'équation (2.115), on obtient :

$$e_{33} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_l \frac{\partial \phi_l}{\partial \varepsilon_3} a_{3l} \quad (2.117)$$

où a_{3l} est une composante selon l'axe z du vecteur de maille du réseau réciproque \mathbf{b}_l . Comme mentionné précédemment, la troisième colonne de la matrice \mathbf{A} (contenant les composantes suivant z des trois vecteurs de translation) est $(0,0,c)$. On peut réécrire l'équation (2.117) comme

$$e_{33} = \frac{|e|}{2\pi V} \left(a_{31} \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon_3} + a_{32} \frac{\partial \phi_2}{\partial \varepsilon_3} + a_{33} \frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_3} \right) \quad (2.118)$$

On note que chaque déformation ε_i produit trois phases ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 et fournit 3 constantes piézoélectriques e_{1i}, e_{2i}, e_{3i} . Dans ce cas ($\varepsilon_i \equiv \varepsilon_3$). On obtient :

$$e_{33} = \frac{|e|}{2\pi V} c \frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_3} \quad (2.119)$$

Le tableau 2.4 donne les valeurs des phases ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 en fonction de ε_3 , et ϕ_1 et ϕ_2 sont nulles par définition. Pour ϕ_3 , les données sont ajustées par rapport à un polynôme d'ordre 4 pour déterminer les valeurs dérivées de phase ϕ_3 par rapport à ε_3 en $\varepsilon = 0$. L'évolution de ϕ_3 par rapport à ε_3 est donnée dans la figure 2.10. Nous obtenons pour cet exemple :

$$\frac{\partial \phi_3}{\partial \delta} = 4.948 \quad (2.120)$$

La constante piézoélectrique e_{33} est ensuite obtenue à partir de l'équation (2.119) comme suit ainsi que sa conversion en unités SI :

$$e_{33} = \frac{|e|}{2\pi V} c \frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_3} = 0.06025713 * 10^{10} * 5.008 * 10^{-10} * 4.984 = 1.504 (C/m^2) \quad (2.121)$$

TABLE 2.4 – Valeurs numériques des phases de Berry ϕ_i et fit polynômial selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i en fonction de ε_3 pour l'évaluation du coefficient e_{33}

ε	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
-0.015	0.000000	0.000000	-0.082941
-0.010	0.000000	0.000000	-0.051951
-0.005	0.000000	0.000000	-0.024460
0.000	0.000000	0.000000	0.000000
0.005	0.000000	0.000000	0.025065
0.010	0.000000	0.000000	0.047089
0.015	0.000000	0.000000	0.065846

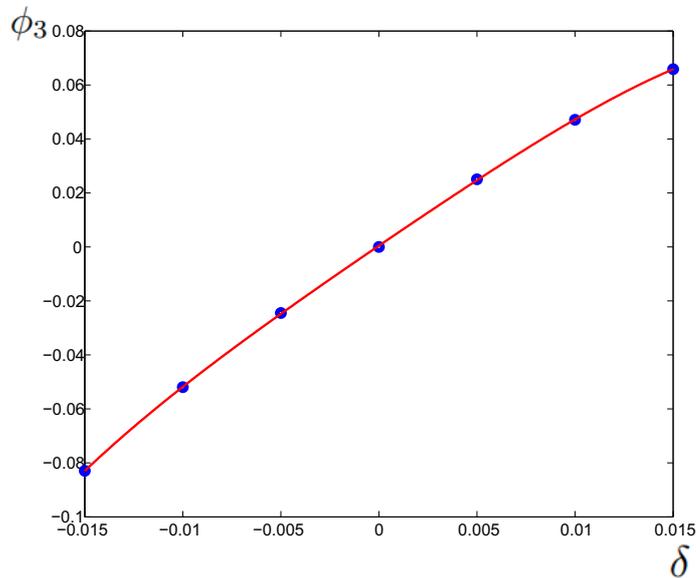


FIGURE 2.10 – Phase ϕ_3 en fonction de $\varepsilon_3 \equiv \delta$ pour le calcul du coefficient e_{33} .

TABLE 2.5 – Valeurs numériques des phases de Berry ϕ_i et fit polynômial selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i en fonction de ε_3 pour le calcul de e_{31} .

δ	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
-0.015	0.000000	0.000000	0.033391
-0.010	0.000000	0.000000	0.022317
-0.005	0.000000	0.000000	0.011551
0.000	0.000000	0.000000	0.000000
0.005	0.000000	0.000000	-0.008926
0.010	0.000000	0.000000	-0.018596
0.015	0.000000	0.000000	-0.027870

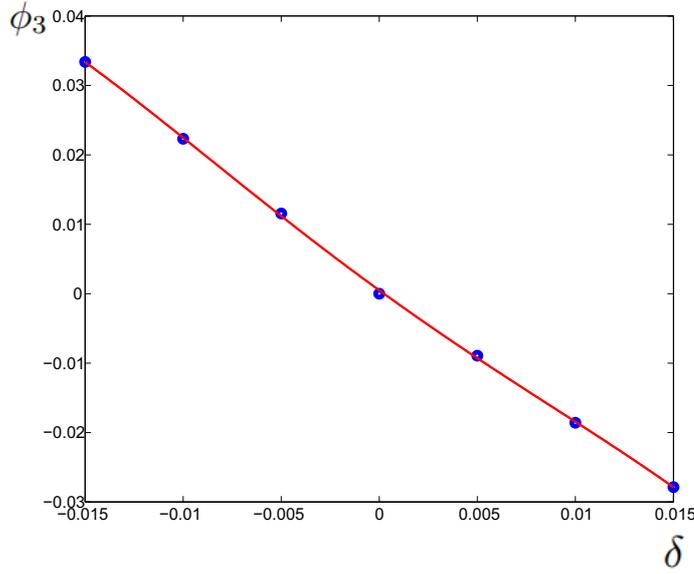


FIGURE 2.11 – Phase ϕ_3 en fonction de ε_3 pour le calcul de e_{31} .

Calcul de la composante e_{31} :

Nous appliquons ici une déformation de la forme

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.122)$$

Dans ce cas, e_{31} se déduit par la relation

$$e_{31} = \frac{|e|}{2\pi V} c \frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_1} \quad (2.123)$$

Le tableau 2.5 fournit les valeurs des phases ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 en fonction de ε_1 . Ici encore les phases ϕ_1 et ϕ_2 sont nulles par symétrie. L'évolution de ϕ_3 en fonction de ε_1 et son ajustement par un polynôme de degré 4 sont représentés sur la figure 2.12.

On trouve pour ce cas :

$$\frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_3} = -2.048 \quad (2.124)$$

La constante piézoélectrique e_{31} est ensuite obtenue à partir de l'équation (2.119) exprimée en unités SI :

$$e_{31} = \frac{|e|}{2\pi V} c \frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_1} = 0.06025713 * 10^{10} * 5.008 * 10^{-10} * (-2.048) = -0.618 (C/m^2), \quad (2.125)$$

Une autre façon de calculer e_{31} est d'imposer la déformation ε suivante :

$$\varepsilon^{(12)} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.126)$$

A partir de l'équation (2.112), on obtient ;

$$P_3 = e_{31}\varepsilon_1 + e_{32}\varepsilon_2 + e_{33}\varepsilon_3 = P_3 = e_{31}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + e_{33}\varepsilon_3 \quad (2.127)$$

où, $e_{32} = e_{31}$.

En posant $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \delta$ et $\varepsilon_3 = 0$ on obtient :

$$e_{31} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_l a_{3l} \frac{\partial \phi_l}{2\partial \delta} \equiv \frac{|e|}{2\pi V} \frac{c}{2} \frac{\partial \phi_3}{\partial \delta} \quad (2.128)$$

Calcul de la composante e_{24} :

Dans ce cas la déformation appliquée est de la forme

$$\varepsilon^{(4)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_4 \\ 0 & \varepsilon_4 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.129)$$

On calcule le coefficient e_{24} par :

$$e_{24} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_l a_{2l} \frac{\partial \phi_l}{\partial \varepsilon_4} \quad (2.130)$$

où a_{2l} est la composante du vecteur de maille élémentaire \mathbf{a}_l dans la direction y . Dans ce cas, $\mathbf{a}_2 = (-\frac{1}{2}a, a, 0)$. La constante e_{24} est donc exprimée comme :

$$e_{24} = \frac{|e|}{2\pi V} \frac{a}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon_4} + \frac{\partial \phi_2}{\partial \varepsilon_4} \right) \quad (2.131)$$

Le tableau 2.6 donne les valeurs des phases ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 par rapport à ε_4 . Les valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 sont ajustées par un polynôme d'ordre 4 (voir Fig. 2.12). On trouve à partir du fit des courbes dans la figure 2.12 on obtient les valeurs :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon_4} = 0.00 \quad (2.132)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial \varepsilon_4} = -3.626 \quad (2.133)$$

TABLE 2.6 – Phases ϕ_i selon les trois vecteurs du réseau réciproque b_i en fonction de ε_4 pour le calcul de e_{24}

ε_4	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
-0.015	0.000000	0.054688	0.005025
-0.010	0.000000	0.036234	0.002815
-0.005	0.000000	0.018168	0.001491
0.000	0.000000	0.000000	0.000000
0.005	0.000000	-0.018168	0.001516
0.010	0.000000	-0.036238	0.002866
0.015	0.000000	-0.054124	0.005110

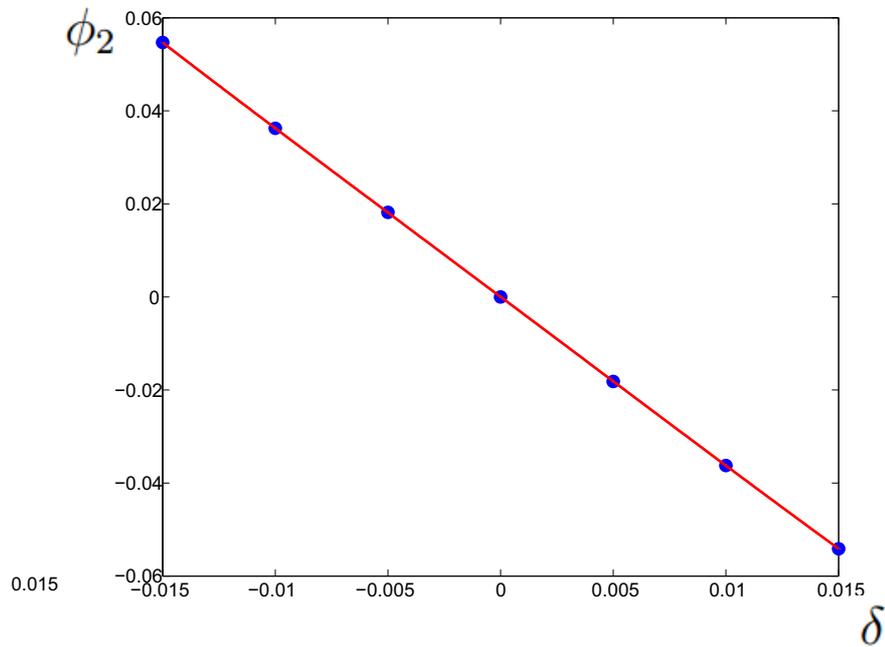


FIGURE 2.12 – Phases ϕ_1 et ϕ_2 en fonction de ε_4 et fit polynomial.

La constante piézoélectrique e_{33} est ensuite obtenue à partir de l'équation 2.131 :

$$e_{24} = \frac{|e|}{2\pi V} \frac{a}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon_4} + \frac{\partial \phi_2}{\partial \varepsilon_4} \right)$$

$$0.06025713 * 10^{10} * \frac{3.125 * 10^{-10}}{2} * \left(\frac{0.00}{2} - 3.626 \right) = -0.341 (C/m^2). \quad (2.134)$$

On obtient ainsi le tenseur piezoélectrique complet résumé ci-dessous (en C/m^2) :

$$\mathbf{e} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -0.341 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.341 & 0 & 0 \\ -0.618 & -0.618 & 1.504 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.135)$$

Nous avons calculé les valeurs des coefficients piézoélectriques pour les matériaux GaN, ZnO et AlN avec différents choix de fonctionnelles pour évaluer la sensibilité à celles-ci. Nous avons également comparé ces valeurs avec des données expérimentales de la littérature. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.7.

2.3.4.3 Identification des paramètres piézoélectriques de surface

Nous proposons ici une procédure pour calculer les paramètres de surface piézoélectriques des nanofils de ZnO, AlN et GaN, qui étend la méthode proposée pour le cas élastique dans [114, 194, 195]. Comme dans le cas élastique, nous utilisons un modèle de surface par le biais d'un film mince avec deux surfaces libres ($10\bar{1}0$). Une illustration d'un modèle de film mince avec $n = 7$ couches est représentée sur la figure 3.8. Le nombre d'atomes dans la maille élémentaire est

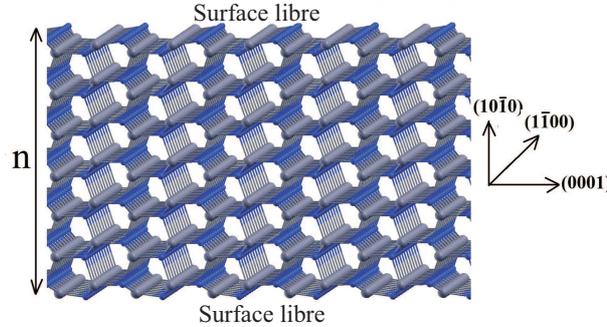


FIGURE 2.13 – Modèle de film mince associé à la surface $(10\bar{1}0)$ avec $n = 7$ couches.

$N = 4n$. La couche est périodique suivant les directions $(1\bar{1}00)$ et (0001) . On suppose que la surface est associée à une seule couche d'atomes. On propose comme dans le cas élastique un modèle donnant la polarisation du film mince en fonction des contributions surfaciques et volumiques par

$$P_i^{slab}(w) = wP_i^s + (1 - w)P_i^{slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.136)$$

TABLE 2.7 – Coefficients piézoélectriques volumiques (en C/m²) pour les matériaux GaN, ZnO et AlN (wurtzite), calculés avec différentes fonctionnelles.

Méthode	e_{33}	e_{31}	e_{15}
GaN			
PWGGA	0.769	-0.377	-0.314
PBESOL	0.904	-0.520	-0.373
PBE0	0.944	-0.513	-0.378
LDA [10]	0.73	-0.49	
LDA[149]	0.63	-0.32	
Expt.[13]	1	-0.36	-0.3
Expt.[121]	0.28	0.07	0.12
ZnO			
PWGGA	1.276	-0.561	-0.535
PBESOL	1.389	-0.706	-0.591
LDA [10]	0.89	-0.51	
HF [21]	1.19	-0.55	-0.46
DFT [35]	1.22	-0.59	
Expt.[13]	1.55	-0.58	-0.48
AlN			
PWGGA	1.504	-0.618	-0.341
PBESOL	1.647	-0.618	-0.374
PBE0	1.598	-0.570	-0.369
B3LYP	1.341	-0.457	-0.309
LDA[10]	1.46	-0.60	
LDA[149]	1.29	-0.38	
Expt.[13]	1.32	-0.57	-0.48

où $w = 2/n$ est le poids de la surface. On obtient en utilisant la relation (2.4) l'expression du coefficient piézoélectrique caractérisant le film mince :

$$e_{ij}^{a,slab}(w) = we_{ij}^{a,s} + (1-w)e_{ij}^{a,slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.137)$$

qui peut être réécrite comme

$$e_{ij}^{a,slab}(w) = e_{ij}^{a,slab}(w \rightarrow 0) + w \left(e_{ij}^{a,s} - e_{ij}^{a,slab}(w \rightarrow 0) \right) \quad (2.138)$$

En fittant les données par une fonction linéaire dont la pente est notée r , on identifie

$$r = e_{ij}^{a,s} - e_{ij}^{a,slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.139)$$

Les coefficients de surface sont donc calculés par la relation

$$e_{ij}^{a,s} = r + e_{ij}^{a,slab}(w \rightarrow 0) \quad (2.140)$$

Pour la wurtzite, les symétries du cristal induisent la forme suivante pour le tenseur piézoélectrique de surface :

$$\mathbf{e}^s = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e_{15}^s \\ e_{31}^s & e_{33}^s & 0 \end{bmatrix} \quad (2.141)$$

Les valeurs limites $e_{ij}^{a,slab}(w \rightarrow 0)$ sont liées aux valeurs des coefficients volumiques par :

$$e_{33}^{a,slab}(w \rightarrow 0) = e_{33}^{a,bulk} - \frac{C_{13}^{bulk}}{C_{11}^{bulk}} e_{31}^{a,bulk} \quad (2.142)$$

$$e_{31}^{a,slab}(w \rightarrow 0) = e_{31}^{a,bulk} \frac{C_{11}^{bulk} - C_{12}^{bulk}}{C_{11}^{bulk}} \quad (2.143)$$

et $e_{15}^{a,slab}(w \rightarrow 0) = e_{15}^{a,bulk}$. Nous utilisons la même procédure que décrite précédemment pour calculer la polarisation des modèles de films minces, et répétons l'opération pour plusieurs valeurs de n . La pente de la droite fittant les valeurs discrètes $e_{ij}^{a,slab}(w)$ permet de déterminer les coefficients de surface comme dans le cas élastique (section 2.4). Les valeurs des coefficients de polarisation en fonction de $w(n)$ sont fournies sur les figures (Figure 2.14- 2.16) pour les matériaux ZnO, AlN et GaN. Pour convertir les unités des coefficients piézoélectriques en nC/m, on utilise la relation :

$$e_{ik}^s(\text{nC/m}) = \frac{4}{ac} e_{ik}^s (10^{-32} \text{Cm/atome}). \quad (2.144)$$

Finalement, les valeurs des coefficients de surface calculées en utilisant différentes fonctionnelles DFT sont résumées dans le Tableau 2.8.

2.4 Validation du modèle

Afin de valider le modèle, nous comparons les valeurs du coefficient piézoélectrique effectif e_{33}^{eff} prédit par notre modèle continu multi échelle avec effets de

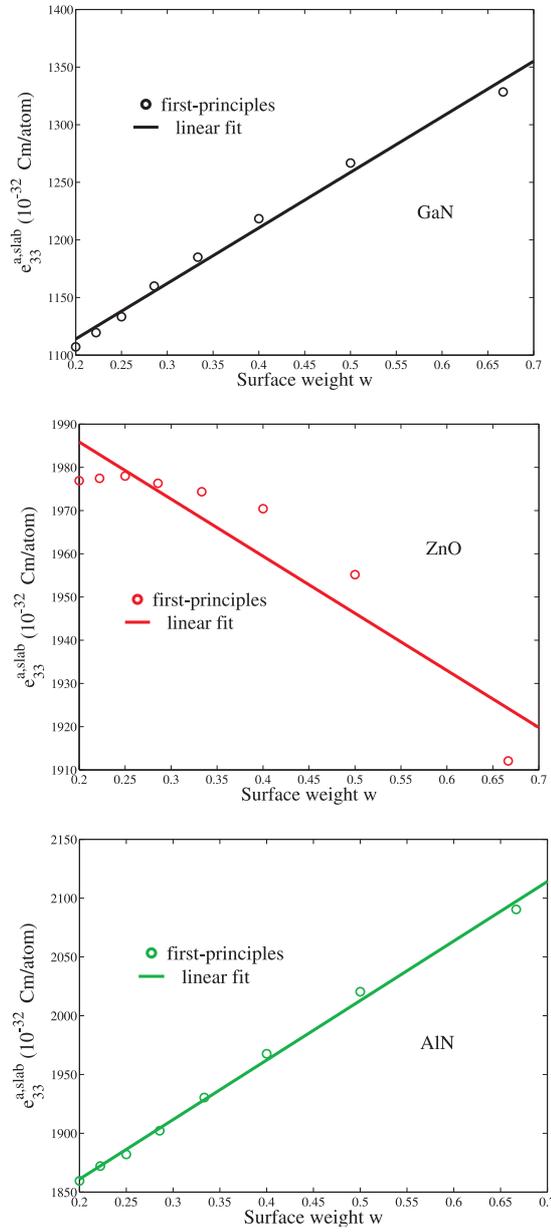


FIGURE 2.14 – Coefficient $e_{33}^{a,slab}$ (in 10^{-32} Cm/atom) en fonction de w , utilisé pour le calcul du paramètre de surface piézoélectrique e_{33}^s pour GaN, ZnO et AlN.

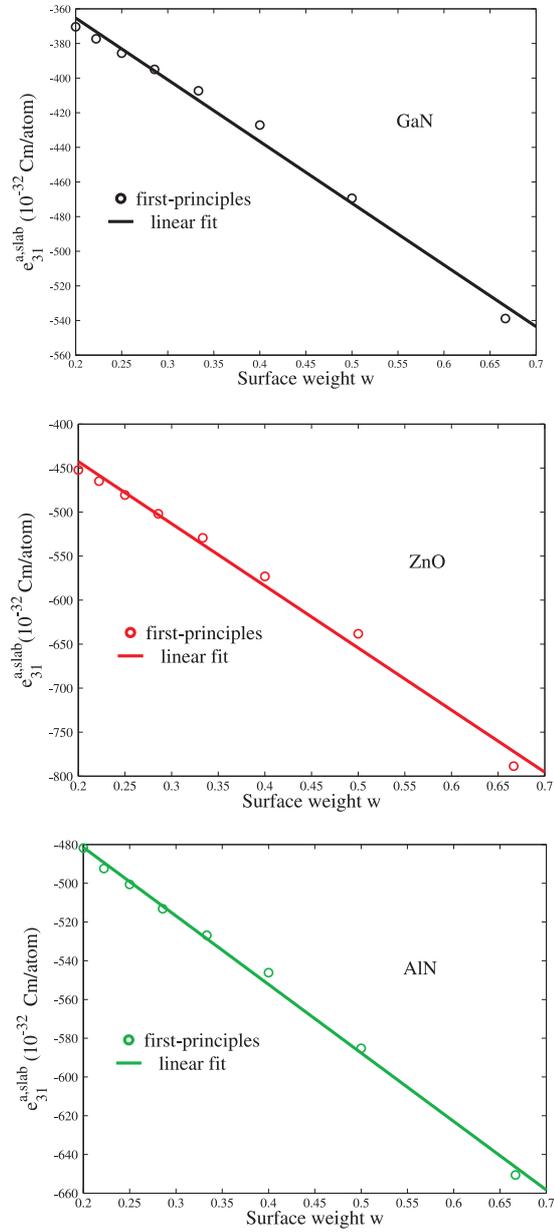


FIGURE 2.15 – Coefficient $e_{31}^{a,slab}$ (in 10^{-32} Cm/atom) en fonction de w , utilisé pour le calcul du paramètre de surface piézoélectrique e_{31}^s pour GaN, ZnO et AlN.

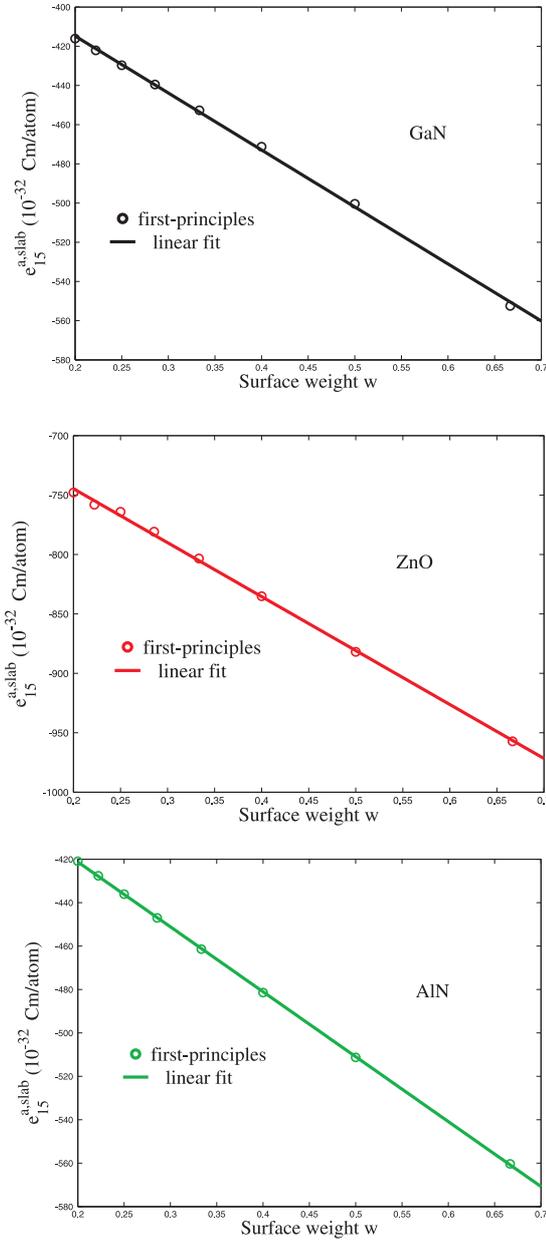


FIGURE 2.16 – Coefficient $e_{15}^{a,slab} = e_{24}^{a,slab}$ (in 10^{-32} Cm/atom) en fonction de w , utilisé pour le calcul du paramètre de surface piézoélectrique e_{33}^s pour GaN, ZnO et AlN.

TABLE 2.8 – Coefficients piézoélectriques surfaciques (en nC/m) pour GaN, ZnO et AlN, obtenus par calculs ab initio.

Méthode	e_{33}^s	e_{31}^s	e_{15}^s
GaN			
PWGGA	0.375	-0.143	-0.153
PBESOL	0.408	-0.153	-0.166
PBE0	0.402	-0.174	-0.173
ZnO			
PWGGA	0.451	-0.216	-0.253
PBESOL	0.470	-0.229	-0.274
DFT[35]	0.496	-0.263	
AlN			
PWGGA	0.586	-0.188	-0.170
PBESOL	0.628	-0.195	-0.173
PBE0	0.597	-0.199	-0.177

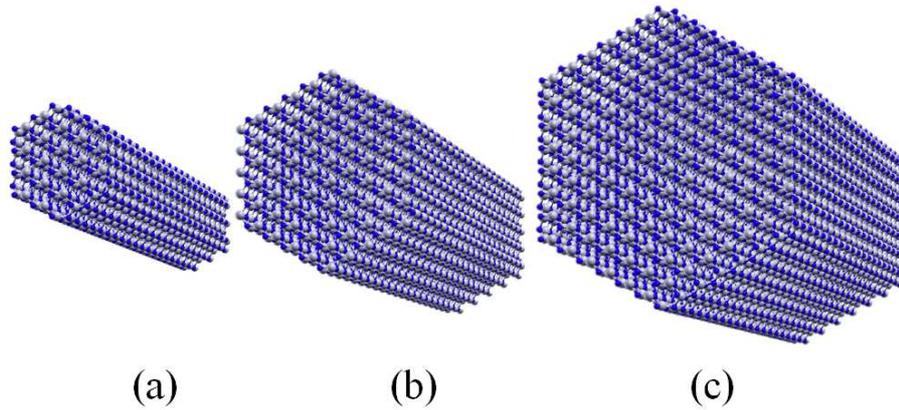


FIGURE 2.17 – Modèle ab initio de nanofils de wurtzite pour plusieurs diamètres : (a) $d = 1.26$ nm, (b) $d = 2.53$, (c) $d = 3.84$ nm.

surface et des calculs complets réalisés pour plusieurs modèles ab initio de nanofils associés à plusieurs diamètres (voir figure 2.4).

Les valeurs des coefficients de surface élastiques et piézoélectriques du modèle sont celles calculées par la procédure ab initio décrite précédemment. Ainsi, le modèle ab initio complet de nanofil à section hexagonal est constitué d'un motif élémentaire hexagonal avec 6 surfaces libres et est périodique suivant la direction de croissance du nanofil [0001]. Les constantes piézoélectriques effectives sont calculées comme

$$e_{ik}^{eff} (\text{C}/\text{m}^2) = e_{ik}^{wire} (10^{-32} \text{Cm}/\text{atom}) N_{atoms} / V^b \quad (2.145)$$

où e_{ik}^{wire} est la constante piézoélectrique de nanofil en Cm/atome donnée par :

$$e_{ik}^{wire} = \frac{|e|}{2\pi N_{ion}} c \frac{\partial \phi_3}{\partial \varepsilon_3} \quad (2.146)$$

avec $N_{ion} = 4$ le nombre d'atomes dans la maille élémentaire pour la wurtzite. Ainsi dans une cellule de base, une couche hexagonale comprend $N_{atomes} = 12n^2$ atomes. Ci-dessus, V^b est le volume de nanofil, donné par

$$V^b = \frac{3\sqrt{3}}{8} d^2 c \quad (2.147)$$

où d est le diamètre du nanofil, défini par $d = 2(n-1)a$. On ne considère ici que la partie interne du nanofil, la surface externe étant supposée infiniment mince. Six modèles de nanofils de diamètres $d = 0.6$ nm, $d = 1.3$ nm, $d = 1.9$ nm, $d = 2.5$ nm, $d = 3.2$ nm et $d = 3.9$ nm sont construits, correspondant respectivement à $N = 48$, $N = 108$, $N = 192$, $N = 300$, $N = 432$ et $N = 588$ atomes dans la maille élémentaire. Le modèle continu permet d'évaluer le coefficient piézoélectrique en faisant varier de façon continue le diamètre d . Les valeurs des coefficients piézoélectriques sont comparées dans les figures 2.18- 2.20 pour plusieurs choix de fonctionnelle, PBESOL, PBE0, PWGGA. Les valeurs numériques des constantes piézoélectriques en fonction du diamètre sont présentées dans les Tableaux 2.9, 2.10 et 2.11, respectivement. On constate une augmentation des coefficients piézoélectriques pour des nanofils de diamètres $d < 5$ nm, ce qui a été confirmé par une autre étude réalisée dans [2]. Nous constatons un très bon accord entre la solution du modèle continu et les calculs de référence complets ab initio. Il est important de souligner que le modèle continu ne nécessite pas les simulations complètes de modèles de nanofils, qui sont extrêmement coûteuses, seuls les modèles de films minces, faisant intervenir un petit nombre d'atomes, sont nécessaires. Ici, les modèles complets ont été calculés dans l'unique but de fournir une solution de référence. La méthode proposée est donc extrêmement avantageuse en termes de temps de calcul par rapport à une approche inverse, et sa qualité est très bonne.

Dans la figure 2.21, nous affichons les solutions fournies par le modèle éléments finis pour différents diamètres $d = 1$ nm, 3 nm et 100 nm d'un nanofil de GaN. Nous constatons d'une part la déformation de la surface pour les plus petits fils due à la contrainte surfacique résiduelle, tandis que ces effets disparaissent pour les plus gros fils. D'autre part, les valeurs extrêmes de polarisation varient avec le diamètre. Le modèle capture bien les effets de taille, comme montré précédemment, mais permet aussi des simulations pour des géométries plus complexes et pour des chargements arbitraires. De plus, le modèle permet de reproduire les

TABLE 2.9 – Coefficients piézoélectriques effectifs e_{33}^{eff} (en C/m^2) pour des nanofils de GaN, pour différents diamètres d (en nm), calculés par la méthode DFT et plusieurs fonctionnelles.

n	2	3	4	5	6	7	∞
N	48	108	192	300	432	588	
PBESOL							
d	0.634	1.268	1.902	2.536	3.171		Bulk
e_{33}^{eff}	5.909	3.067	2.309	1.971	1.778		1.12
PBE0							
d	0.636	1.271	1.907				Bulk
e_{33}^{eff}	6.003	3.127	2.358				1.15
PWGGA							
d	0.64	1.280	1.920	2.560	3.200	3.840	Bulk
e_{33}^{eff}	5.299	2.699	2.025	1.715	1.541	1.428	0.94
Reference [2]							
d	1.2						Bulk
e_{33}	7.6						0.554

TABLE 2.10 – Coefficients piézoélectriques effectifs e_{33}^{eff} (en C/m^2) pour des nanofils de ZnO, pour différents diamètres d (en nm), calculés par la méthode DFT et plusieurs fonctionnelles.

n	2	3	4	5	6	7	∞
N	48	108	192	300	432	588	
PBESOL							
d	0.647	1.295	1.942	2.589	3.237	3.884	Bulk
e_{33}^{eff}	7.995	4.376	3.422	2.992	2.749	2.593	1.88
PWGGA							
d	0.656	1.311	1.966	2.622	3.277	3.933	Bulk
e_{33}^{eff}	7.324	3.956	3.125	2.817	2.495	2.357	1.70
Reference [187]							
d	0.932	1.561	2.197	2.833			Bulk
e_{33}	6.52	3.75	3.13	2.72			1.29
Reference. [2]							
d	1.2						Bulk
e_{33}	18.1						1.18

TABLE 2.11 – Coefficients piézoélectriques effectifs e_{33}^{eff} (en C/m^2) pour des nanofils d'AlN, pour différents diamètres d (en nm), calculés par la méthode DFT et plusieurs fonctionnelles.

n	2	3	4	5	6	7	∞
N	48	108	192	300	432	588	
PBESOL							
d	0.622	1.247	1.867	2.489	3.115		Bulk
e_{33}^{eff}	9.402	5.048	3.870	3.337	3.032		1.95
PBE0							
d	0.621	1.242	1.863				Bulk
e_{33}^{eff}	9.145	4.873	3.733				1.86
PWGGA							
d	0.624	1.249	1.873	2.497	3.121	3.746	Bulk
e_{33}^{eff}	8.687	4.620	3.534	3.029	2.753	2.571	1.73

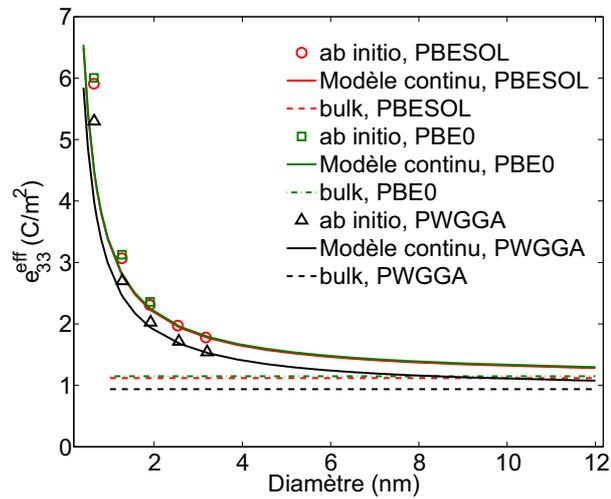


FIGURE 2.18 – Comparaison entre le modèle continu multi échelle proposé avec énergie de surface et les calculs complets de nanofils de GaN par la méthode DFT ; évaluation du coefficient piézoélectrique e_{33}^{eff} .

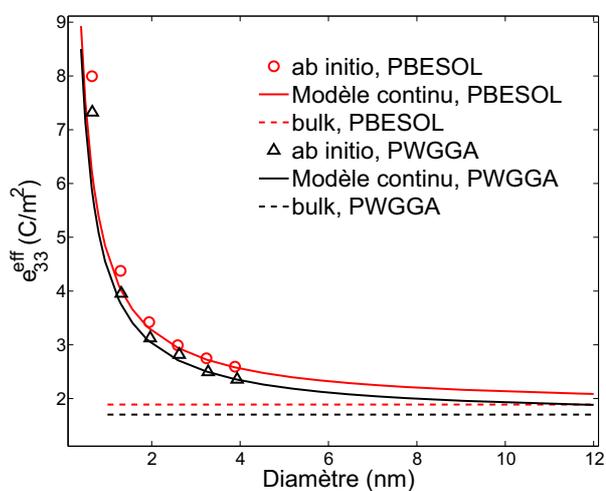


FIGURE 2.19 – Comparaison entre le modèle continu multi échelle proposé avec énergie de surface et les calculs complets de nanofils de ZnO par la méthode DFT ; évaluation du coefficient piézoélectrique e_{33}^{eff} .

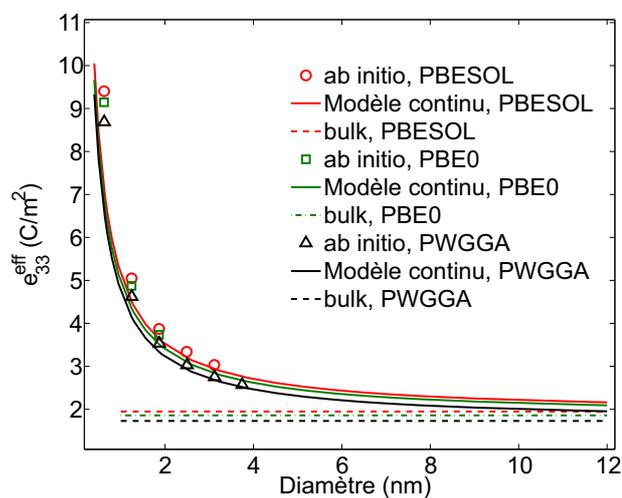


FIGURE 2.20 – Comparaison entre le modèle continu multi échelle proposé avec énergie de surface et les calculs complets de nanofils d'AlN par la méthode DFT ; évaluation du coefficient piézoélectrique e_{33}^{eff} .

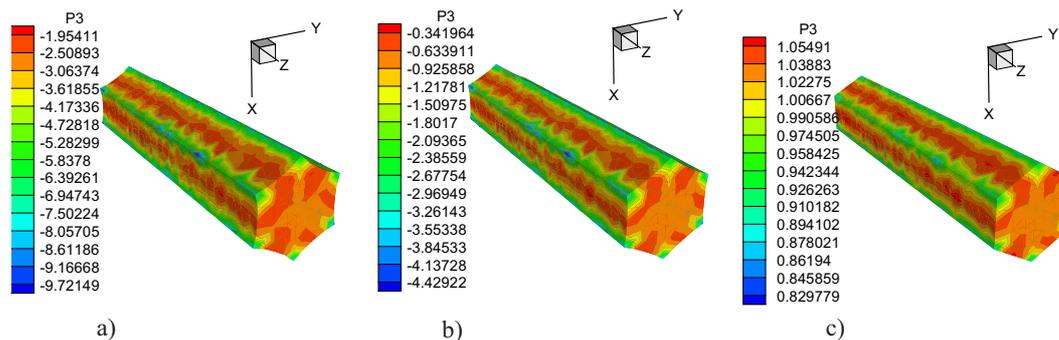


FIGURE 2.21 – Modèle continu piézoélectrique avec énergie de surface résolu par la méthode des éléments finis. Configuration déformée et champ de polarisation P_3 ($10^{-21} \times C/m^2$) pour structures relaxées de plusieurs diamètres, (a) $d = 1$ nm ; (b) $d = 3$ nm ; (c) $d = 100$ nm.

réponses de nanofils pour n'importe quel diamètre, à des coûts de calcul très faibles, alors que les modèles ab initio sont limités aux calculs périodiques et pour quelques centaines d'atomes au maximum. Le modèle construit ouvre donc la voie vers la modélisation de systèmes plus complexes, tels que des assemblages de nanofils, qui ne sont pas envisageables par des calculs ab initio. Nous appliquerons ces modèles à des assemblages de nanofils dans le chapitre 4.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord rappelé la méthodologie proposée dans [114, 194] pour modéliser les effets de taille élastiques dans les nanofils. Nous avons ensuite proposé une extension de cette méthode au cadre piézoélectrique. Le modèle continu construit inclut des énergies de surface permettant de capturer les effets de taille, induisant des variations des propriétés piézoélectriques pour les petits diamètres de nanofils. Nous avons proposé une démarche basée sur des calculs ab initio pour identifier les coefficients du modèle. Une discrétisation par éléments finis a été présentée pour résoudre les équations associées au modèle continu pour des géométries et des chargements arbitraires, et un code sous Matlab dédié a été développé au cours de la thèse. Enfin, nous avons validé le modèle en le comparant à des modèles de nanofils complets de plusieurs diamètres décrits complètement au niveau atomistique et résolus par des calculs ab initio. Le très bon accord obtenu entre les modèles est très encourageant et permet d'envisager des applications à des systèmes plus complexes tels que des assemblages de nanofils, qui seront abordés dans le chapitre 4.

Chapitre 3

Modélisation multi échelle des effets de taille dans les nanostructures hétérogènes

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté des méthodologies pour modéliser les effets de surfaces et de taille dans des nanostructures homogènes, c'est-à-dire constituées d'un seul matériau. Dans ce chapitre, nous abordons la modélisation de ces mêmes effets pour des structures hétérogènes. Dans un premier temps, nous traitons le cas des composites nano stratifiés. Pour ces matériaux, nous montrons que les effets de taille sont associés non pas à une surface libre mais à l'interface entre les deux matériaux, qui pour de très petites épaisseurs modifie les propriétés effectives du composite. Une modélisation différente est donc proposée par rapport au chapitre précédent, notamment en termes de choix de modèle d'interface imparfaite. Le cas élastique est traité, et des calculs préliminaires concernant les propriétés piezoélectriques sont proposés. Dans une deuxième partie, nous traitons le cas des nanofils revêtus radialement d'une couche d'atomes d'un matériau différent. Dans ce cas, nous montrons que l'approche développée dans le chapitre précédent peut être appliquée pour remplacer cette couche d'atomes et son interaction avec les atomes de volume par une énergie de surface équivalente dans le modèle continu. Pour ces deux cas, les modèles d'interface ou de surface sont encore une fois caractérisés et validés par des calculs *ab initio*.

3.2 Composites nano stratifiés et effets d'interface

3.2.1 Composites nano stratifiés

Les composites nano laminés ou stratifiés sont constitués de couches minces de matériaux différents empilées suivant une direction et sont caractérisés par des épaisseurs de couches entre quelques nm et 100 nm (voir figure 3.1).

Ces composites ont attiré l'attention de la communauté scientifique très récemment en raison de leur potentiel pour de nouvelles applications, comme les transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT) [123], les condensateurs à très forte capacité de stockage de charge [87], ou encore de nouveaux filtres optiques

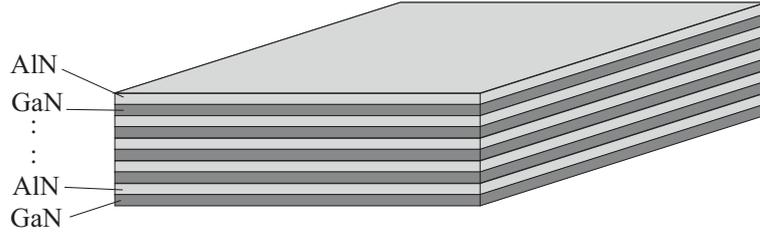


FIGURE 3.1 – Composite nanostratifié AlN/GaN

[136]. Les composites nano laminés peuvent être synthétisés avec des épaisseurs contrôlées variant de 0.2 nm à 200 nm [99], par des techniques telles que l'épitaixie par jets moléculaires assistée par plasma [108, 20], le dépôt par couches atomiques [43], ou la synthèse hydrothermale [18]. Récemment, certains auteurs ont montré que ces matériaux peuvent présenter des propriétés non conventionnelles par rapport aux mêmes composites possédant des épaisseurs micrométriques ou macrométriques. Par exemple, des constantes piézoélectriques géantes ont été mesurées dans [99]. D'autres propriétés ont été mises en évidence, comme une rugosité réduite, l'amélioration des propriétés mécaniques ou l'augmentation de la conduction électrique, parmi d'autres [43, 106, 128, 80, 119, 50, 170, 54]. Dans cette partie, nous nous intéresserons à la modélisation des nanocomposites stratifiés AlN/GaN. Ces composites ont des applications en optoélectroniques ou pour des barrières radiatives minces [116, 146, 82, 17]. La déformation en relaxation dans de telles nanostructures a été étudiée par des calculs théoriques dans [13] et expérimentalement à l'aide de tomographie par sonde laser atomique [108]. Dans le chapitre précédent, les effets de surface associés à une énergie supplémentaire ont été modélisés par des approches utilisant la théorie initialement proposée par Gurtin et Murdoch [59]. Un autre modèle d'interface est le modèle de type "ressort", qui a été utilisé pour modéliser des interphases fines ou un endommagement d'interface, ainsi que pour estimer les propriétés effectives élastiques et thermiques de composites particulaires ou à fibres longues avec des interfaces imparfaites matrices/fibres [8, 113, 148, 42, 61, 62, 63, 9]. Un cadre général pour définir des modèles d'interfaces imparfaites dans un contexte linéaire multiphysique a récemment été introduit dans [58]. Dans cette partie, nous étudions le comportement élastique dépendant de la taille des composites AlN/GaN par des calculs ab initio et montrons que ces effets sont directement liés à la présence des interfaces. Un modèle continu est proposé pour évaluer le comportement effectif du composite en utilisant un modèle d'interface de type ressort, dont les coefficients sont identifiés par des calculs ab initio.

3.2.2 Modèle continu élastique de nanostratifié avec effets d'interfaces

3.2.2.1 Champ de déplacement local dans le composite

On considère un composite nanostratifié constitué de couches alternées d'AlN et de GaN en structure wurtzite. Chaque couche est constituée d'une maille élémentaire répétée n fois dans l'épaisseur (direction [0001]) et à l'infini dans les deux autres directions orthogonales, comme représenté dans la figure 3.2. Afin de

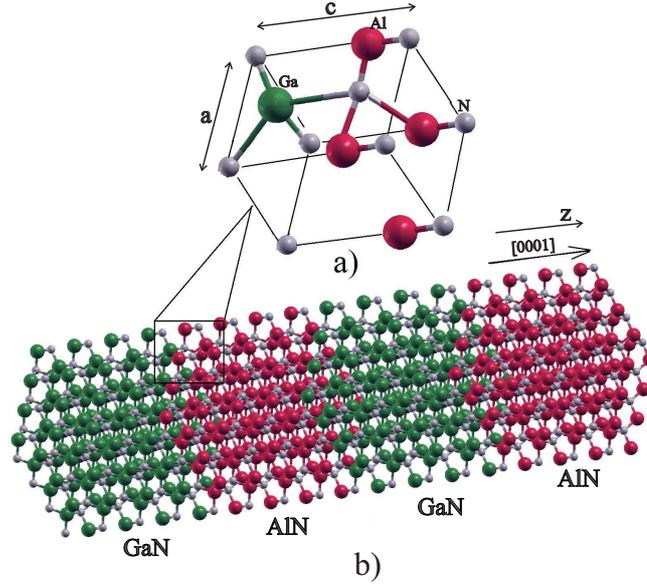


FIGURE 3.2 – Modèle atomistique de nano-stratifié : a) Maille élémentaire de wurtzite ; b) composite nanostratifié AlN/GaN.

prédire le comportement effectif élastique du matériau, nous proposons un modèle continu, comme décrit ci-dessous. Le modèle continu comporte des couches parallèles de matériaux homogènes élastiques anisotropes, séparées par des interfaces imparfaites. Le matériau peut être entièrement défini par un volume élémentaire représentatif, comme décrit dans la figure 3.3. Pour cela, on considère un domaine ouvert $\Omega \in \mathbb{R}^3$ de bord $\partial\Omega$, défini dans une base orthonormale (x, y, z) .

Les équations décrivant le problème élastique sont données par :

$$\sigma_{ij,j}^{(r)} = 0 \text{ sur } \Omega \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_{ij,j}^{(r)} = \frac{1}{2}(u_{i,j}^{(r)} + u_{j,i}^{(r)}) \quad (3.2)$$

$$\sigma_{ij}^{(r)} = C_{ijkl}^{(r)} \varepsilon_{kl}^{(r)} \text{ sur } \Omega \quad (3.3)$$

$$[[\sigma_{ij} n_j]] = 0 \text{ sur } \Gamma \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ij}^s [[u_j]] \text{ sur } \Gamma \quad (3.5)$$

Le matériau AlN est associé à la phase (1) et GaN à la phase (2). La couche (1) a une épaisseur $h = nc^{AlN}$ et la couche (2) une épaisseur $L - h = nc^{GaN}$. Les paramètres géométriques et propriétés du matériau sont donnés dans le tableau 3.1. L'interface entre les deux matériaux est notée Γ et est supposée imparfaite et de type ressort, dont les conditions de continuité à l'interface et de comportement de celle-ci sont fournies par les équations (3.4) et (3.5), respectivement. Le problème ci-dessous est complété par la condition aux limites

$$u_i = \bar{\varepsilon}_{ij} x_j \text{ sur } \partial\Omega \quad (3.6)$$

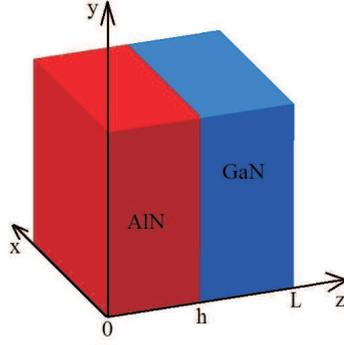


FIGURE 3.3 – Volume élémentaire représentatif associé au modèle périodique nanolaminate.

associée à une déformation moyenne $\bar{\varepsilon}$ dans le composite. Les équations (3.1)-(3.5) avec la condition aux limites (3.6) définissent complètement le problème et peuvent être résolues analytiquement pour un composite stratifié dont les couches sont parallèles. Les déplacements dépendent dans ce cas uniquement de la direction z et permettent de construire les champs de déformations et de contraintes $\varepsilon_{ij}(z)$ et $\sigma_{ij}(z)$ dans chaque phase. En l'absence de force volumique et d'efforts extérieurs appliqués, l'énergie du système est donnée par :

$$E = \int_V \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} C_{ijkl}^{(r)} \varepsilon_{kl} dV + \int_S \frac{1}{2} [[u_i]] C_{ij}^s [[u_j]] d\Gamma \quad (3.7)$$

où $r = 1, 2$, n_i est le vecteur normal à l'interface Γ , $[[\cdot]] = (\cdot)^{(2)} - (\cdot)^{(1)}$ est le saut de déplacement en Γ , et C_{ij}^s désigne les constantes de rigidité de l'interface. La solution de ce problème peut être déterminée analytiquement, comme détaillé ci-dessous. Pour ce problème, une solution admissible cinématiquement et statiquement est de la forme :

$$\mathbf{u}^{(1)} = \begin{cases} u_1^{(1)} = A_1 + B_1 z \\ u_2^{(1)} = C_1 + D_1 z \\ u_3^{(1)} = E_1 + F_1 z \end{cases} \quad (3.8)$$

$$\mathbf{u}^{(2)} = \begin{cases} u_1^{(2)} = A_2 + B_2 z \\ u_2^{(2)} = C_2 + D_2 z \\ u_3^{(2)} = E_2 + F_2 z \end{cases} \quad (3.9)$$

où les 12 constantes ($A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, F_1, A_2, B_2, C_2, D_2, E_2$ et F_2) sont déterminées par les 6 équations de continuité à l'interface décrites par (3.4) et (3.5), et les 6 équations correspondant aux conditions aux limites (3.6) exprimées en ($z = 0$) et ($z = h$). En exprimant les composantes des contraintes avec la matrice de comportement (2.15) avec la solution sous la forme (3.8)-(3.9) on obtient :

$$\sigma_{11}^{(r)} = C_{13}^{(r)} F_r \quad (3.10)$$

$$\sigma_{22}^{(r)} = C_{13}^{(r)} F_r \quad (3.11)$$

$$\sigma_{33}^{(r)} = C_{33}^{(r)} F_r \quad (3.12)$$

$$\sigma_{12}^{(r)} = C_{44}^{(r)} C_r \quad (3.13)$$

$$\sigma_{23}^{(r)} = C_{44}^{(r)} C_r \quad (3.14)$$

$$\sigma_{13}^{(r)} = C_{44}^{(r)} B_r \quad (3.15)$$

Les efforts normaux sont exprimés à l'interface par

$$\sigma_{ij} n_j = \begin{bmatrix} C_{44}^{(r)} B_i \\ C_{44}^{(r)} D_i \\ C_{33}^{(r)} F_i \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

La condition de continuité des contraintes normales à l'interface (3.4) en ($z = h$) donne donc :

$$\begin{cases} C_{44}^{(2)} B_2 - C_{44}^{(1)} B_1 = 0 \\ C_{44}^{(2)} D_2 - C_{44}^{(1)} D_1 = 0 \\ C_{33}^{(2)} F_2 - C_{33}^{(1)} F_1 = 0 \end{cases} \quad (3.17)$$

Le tenseur de rigidité d'interface est supposé sous la forme :

$$\mathbf{C}^s = \begin{bmatrix} 0 & 0 & C_{13}^s \\ 0 & 0 & C_{23}^s \\ C_{13}^s & C_{23}^s & C_{33}^s \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

La condition de saut de déplacement (3.5) en ($z = h$) donne les équations

$$\begin{cases} (C_{44}^{(1)} + C_{13}^s h) B_1 - C_{13}^s A_2 - C_{13}^s B_2 h = 0 \\ (C_{44}^{(1)} + C_{23}^s h) D_1 - C_{23}^s C_2 - C_{23}^s D_2 h = 0 \\ (C_{33}^{(1)} + C_{33}^s h) F_1 - C_{13}^s A_2 - C_{13}^s B_2 h + \\ C_{13}^s B_1 h - C_{23}^s C_2 - C_{23}^s D_2 h + C_{23}^s D_1 h - C_{33}^s E_2 - C_{33}^s F_2 h = 0 \end{cases} \quad (3.19)$$

Enfin, les conditions aux limites exprimées en ($z = 0$) donnent

$$\mathbf{u}^{(1)} = \begin{cases} u_1^{(1)} = 0 \\ u_2^{(1)} = 0 \\ u_3^{(1)} = 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

d'où

$$\begin{cases} A_1 = 0 \\ C_1 = 0 \\ E_1 = 0 \end{cases} \quad (3.21)$$

et les conditions aux limites exprimées en ($z = L$) donnent

$$\mathbf{u}^{(2)}(L) = \begin{cases} u_1^{(2)} = \bar{\varepsilon}_{13} L \\ u_1^{(2)} = \bar{\varepsilon}_{23} L \\ u_1^{(2)} = \bar{\varepsilon}_{33} L \end{cases} \quad (3.22)$$

On obtient :

$$\begin{cases} A_2 + B_2L = \bar{\varepsilon}_{13}L \\ C_2 + D_2L = \bar{\varepsilon}_{23}L \\ E_2 + F_2L = \bar{\varepsilon}_{33}L \end{cases} \quad (3.23)$$

La résolution du système de 12 équations à 12 inconnues (3.17)-(3.19)-(3.21)-(3.23) fournit les constantes $A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, i = 1, 2$. En particulier, on obtient le champ de déplacement suivant z comme

$$\begin{cases} u_z(z) = F_1z, & z \in]0, h[\\ u_z(z) = E_2 + F_2z, & z \in]h, L[\end{cases} \quad (3.24)$$

avec

$$F_1 = \frac{C_{33}^2 C_{33}^s \bar{\varepsilon}_{33} L}{C_{33}^2 C_{33}^s h + C_{33}^1 (C_{33}^2 + C_{33}^s [L - h])} \quad (3.25)$$

$$E_2 = \frac{(C_{33}^2 C_{33}^s h + C_{33}^1 [C_{33}^2 - C_{33}^s h]) \bar{\varepsilon}_{33} L}{C_{33}^2 C_{33}^s h + C_{33}^1 (C_{33}^2 + C_{33}^s [L - h])} \quad (3.26)$$

et

$$F_2 = \frac{C_{33}^1 C_{33}^s \bar{\varepsilon}_{33} L}{C_{33}^2 C_{33}^s h + C_{33}^1 (C_{33}^2 + C_{33}^s [L - h])} \quad (3.27)$$

3.2.2.2 Comportement effectif

Le problème étant linéaire, la solution $u(z)$ dépend des six composantes non symétriques du tenseur des déformations macroscopiques $\bar{\varepsilon}_{ij}$ dans le cas 3D. En appliquant le principe de superposition, nous pouvons écrire :

$$u(z) = u_{11}(z)\bar{\varepsilon}_{11} + u_{22}(z)\bar{\varepsilon}_{22} + u_{33}(z)\bar{\varepsilon}_{33} + 2u_{12}(z)\bar{\varepsilon}_{12} + 2u_{13}(z)\bar{\varepsilon}_{13} + 2u_{23}(z)\bar{\varepsilon}_{23} \quad (3.28)$$

où $u_{ij}(z)$ est le champ de déplacement dans chaque phase du composite pour une déformation appliquée $\bar{\varepsilon}_{ij} = 1$, toutes les autres composantes étant fixées à zéro. On peut écrire :

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_{11}(z)\bar{\varepsilon}_{11} + \varepsilon_{22}(z)\bar{\varepsilon}_{22} + \varepsilon_{33}(z)\bar{\varepsilon}_{33} + 2\varepsilon_{12}(z)\bar{\varepsilon}_{12} + 2\varepsilon_{13}(z)\bar{\varepsilon}_{13} + 2\varepsilon_{23}(z)\bar{\varepsilon}_{23} \quad (3.29)$$

Les tenseurs de contraintes et déformations macroscopiques sont définis ci-dessous, dans le cas où le domaine Ω contient une interface Γ (voir par exemple [201]) :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \sigma d\Omega + \frac{1}{V} \int_{\Gamma} [[\sigma \mathbf{n}]] \otimes \mathbf{x} d\Gamma \quad (3.30)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \varepsilon d\Omega + \frac{1}{V} \int_{\Gamma} [[\mathbf{u}]] \otimes \mathbf{n} d\Gamma \quad (3.31)$$

Dans le cas d'une interface parfaite, $\bar{\sigma} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \sigma d\Omega$ et $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \varepsilon d\Omega$.

Connaissant le champ de déplacement $u(z)$ au sein du nanostratifié, le tenseur de localisation $A_{ijkl}(z)$ peut être construit d'après (3.29) comme :

$$\varepsilon_{ij}(z) = A_{ijkl}(z)\bar{\varepsilon}_{kl} \quad (3.32)$$

En utilisant (3.30), on obtient la loi de comportement effectif pour le nanostratifié homogénéisé comme :

$$\bar{\sigma}_{ij}(z) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} C_{ijmp}^{(r)}(z) A_{mpkl}(z) \bar{\varepsilon}_{kl} dV \quad (3.33)$$

telle que

$$\bar{\sigma}_{ij} = \bar{C}_{ijkl} \bar{\varepsilon}_{kl} \quad (3.34)$$

Le tenseur effectif de rigidité homogénéisé s'obtient par

$$\bar{C}_{ijkl} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} C_{ijmp}^{(r)}(z) A_{mpkl}(z) dV \quad (3.35)$$

où V est le volume de Ω . En introduisant les constantes calculées dans les expressions précédentes, on obtient les expressions des coefficients effectifs comme suit :

$$\bar{C}_{33} = \frac{C_{33}^1 C_{33}^2 C_{33}^s L}{C_{33}^2 C_{33}^s h + C_{33}^1 (C_{33}^2 + C_{33}^s [L - h])} \quad (3.36)$$

$$\bar{C}_{13} = \frac{C_{33}^s (C_{13}^1 C_{33}^2 h + C_{13}^2 C_{33}^1 [L - h])}{C_{33}^2 C_{33}^s h + C_{33}^1 (C_{33}^2 + C_{33}^s [L - h])} \quad (3.37)$$

$$\bar{C}_{44} = \frac{C_{13}^s C_{44}^1 C_{44}^2 L}{C_{44}^1 C_{44}^2 + C_{13}^s C_{44}^2 h + C_{13}^s C_{44}^1 (L - h)} \quad (3.38)$$

et

$$\bar{C}_{55} = \frac{C_{23}^s C_{44}^1 C_{44}^2 L}{C_{44}^1 C_{44}^2 + C_{23}^s C_{44}^2 h + C_{23}^s C_{44}^1 (L - h)} \quad (3.39)$$

On note que lorsque les coefficients C_{13}^s , C_{23}^s et C_{33}^s tendent vers des valeurs de rigidités infinies (interfaces parfaites), on retrouve bien les coefficients effectifs des composites laminés avec interfaces parfaites classiques. Par exemple pour \bar{C}_{33} , quand les coefficients de surfaces ci-dessus tendent vers l'infini, on obtient :

$$\bar{C}_{33} \rightarrow \frac{C_{33}^1 C_{33}^2 L}{C_{33}^2 h + C_{33}^1 (L - h)} \quad (3.40)$$

En posant :

$$\begin{cases} h = fL \\ L - h = (1 - f)L \end{cases} \quad (3.41)$$

on obtient

$$\bar{C}_{33} \rightarrow \frac{C_{33}^1 C_{33}^2}{C_{33}^2 f + C_{33}^1 (1 - f)} \quad (3.42)$$

et

$$\bar{C}_{13} \rightarrow \frac{C_{33}^1 C_{33}^2 f + C_{33}^1 C_{33}^2 (1 - f)}{C_{33}^2 f + C_{33}^1 (1 - f)} \quad (3.43)$$

On vérifie bien que si $f = 0$, on a $\bar{C}_{33} \rightarrow C_{33}^2$ et que si $f = 1$, on a $\bar{C}_{33} \rightarrow C_{33}^1$. De même, si $f = 0$, on a $\bar{C}_{13} \rightarrow C_{33}^2$ et si $f = 1$, $\bar{C}_{13} \rightarrow C_{33}^1$. Finalement, on obtient les termes effectifs ($\bar{C}_{44} = \bar{C}_{55}$). Dans ce cas, si $f = 0$, on a $\bar{C}_{44} \rightarrow C_{44}^2$ et si $f = 1$, on retrouve $\bar{C}_{44} \rightarrow C_{44}^1$.

TABLE 3.1 – Paramètres de maille a et c (en Å) et constantes élastiques de volume (en GPa) pour AlN et GaN.

Matériau	a	c	C_{11}	C_{33}	C_{13}	C_{12}	C_{44}
<i>AlN</i>	3.124	5.007	392.1	376.6	104.5	136.5	116
<i>GaN</i>	3.198	5.204	357.7	393.9	93.9	130.7	92.7

3.2.3 Identification des paramètres élastiques d'interface par des calculs ab initio

A partir des valeurs calculées de C_{ij}^1 et de C_{ij}^2 dans le tableau 3.1, on doit identifier les paramètres de l'interface C_{ij}^s . Pour cela, nous construisons un modèle ab initio de nanocomposite stratifié et calculons son comportement élastique effectif en fonction de l'épaisseur des couches. Nous identifierons ensuite les coefficients C_{ij}^s qui permettent de reproduire les données ab initio. Pour cela, nous construisons plusieurs modèles de nanostratifiés avec des épaisseurs de strates variables, correspondant à différents nombres de cellules de base n suivant la direction z (voir figure 3.4). Les calculs ab initio sont réalisés en utilisant le code CRYSTAL [78]. Pour ces calculs, on utilise les bases suivantes de fonctions gaussiennes 86 – 21G* pour Al [117], 6 – 31Gd1G pour N [56], 86-4111d41G pour Ga [77, 22]. Pour l'Hamiltonien DFT, la fonction échange-corrélation PWGGA a été choisie en raison de sa grande précision de l'évaluation énergétique locale. Les paramètres de maille élémentaire pour AlN et GaN sont fournis dans le tableau 3.1. On note que ces paramètres ont des valeurs très proches pour les deux matériaux. Les propriétés élastiques effectives du composite sont évaluées dans le calcul ab initio par

$$\overline{C}_{ij}^{ab}(n) = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \overline{E}(\overline{\varepsilon})}{\partial \overline{\varepsilon}_i \partial \overline{\varepsilon}_j} \quad (3.44)$$

où \overline{E} est l'énergie du système calculée par la méthode ab initio. Les dérivés sont évaluées numériquement, ici encore en ajustant un polynôme à l'ensemble des points discrets calculés, correspondant à des incréments de déformation appliquée ($\varepsilon = \pm 0.005$). Afin d'obtenir une bonne précision sur la détermination de ces grandeurs, nous avons calculé l'énergie en un nombre suffisant de points (9). Les valeurs obtenues pour $\overline{C}_{ij}^{ab}(n)$ pour $n = 2, 3, \dots, 8$ sont données dans le tableau 3.2 et représentées graphiquement sur la figure 3.5. On peut noter que les valeurs de \overline{C}_{ij}^{ab} dépendent de n et sont donc dépendantes de la taille de L par la relation

$$L = n (c^{AlN} + c^{GaN}) \quad (3.45)$$

Finalement, les valeurs de C_{33}^s , $C_{13}^s = C_{23}^s$ sont identifiées afin d'adapter le modèle continu (2.4) aux valeurs de $\overline{C}_{ij}^{ab}(n)$. Les valeurs obtenues pour les constantes de surface sont données dans le tableau 3.3. La courbe comparant le modèle ab initio et le modèle continu pour plusieurs valeurs d'épaisseurs de couches est donné dans la figure 3.6. Nous obtenons des valeurs négatives pour le coefficient C_{33}^s , correspondant à une rigidité d'interface négative, ce qui est surprenant à premier abord. Cependant, nous fournissons un argument pour expliquer cette valeur. Pour le modèle homogénéisé de composite incluant une interface ressort (3.36)-(3.39), la valeur maximale de rigidité \overline{C}_{33} est obtenue pour une valeur positive

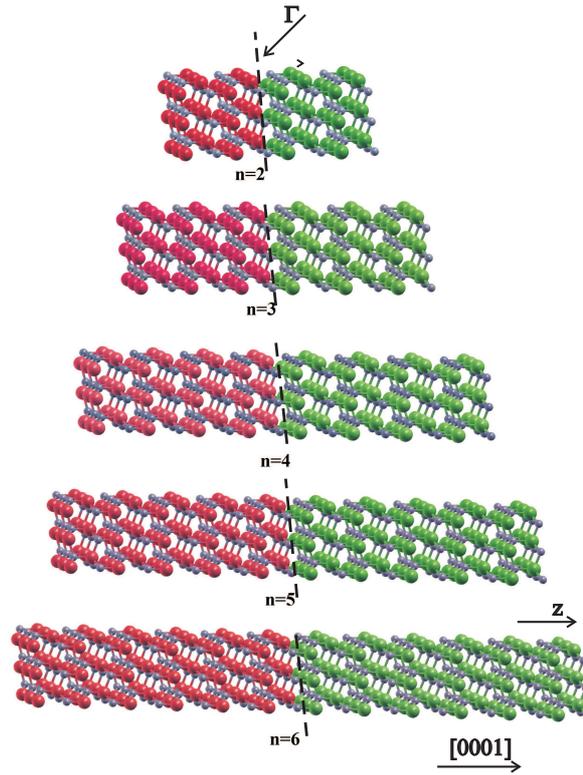


FIGURE 3.4 – Plusieurs modèles de nanocomposites stratifiés AlN/GaN avec des épaisseurs différentes, correspondant à un nombre n de cellules de base dans chaque strate.

TABLE 3.2 – Composantes du tenseur élastique effectif (en GPa) du composite nanostratifié calculées par la méthode ab initio avec la fonctionnelle PWGGA

n	\overline{C}_{11}^{ab}	\overline{C}_{33}^{ab}	\overline{C}_{13}^{ab}	\overline{C}_{12}^{ab}	\overline{C}_{55}^{ab}
2	374.4	388.8	99.2	135.7	102.5
3	374.6	387.4	99.7	135.7	102.7
4	374.6	387.0	99.8	135.7	102.8
5	374.4	386.7	99.9	133.9	102.8
6	374.5	386.6	99.9	135.8	102.9
8	374.4	386.0	100.0	135.7	102.9

TABLE 3.3 – Paramètres de rigidité d'interface (en N/nm).

C_{13}^s	4.879×10^4
C_{33}^s	-2.072×10^4

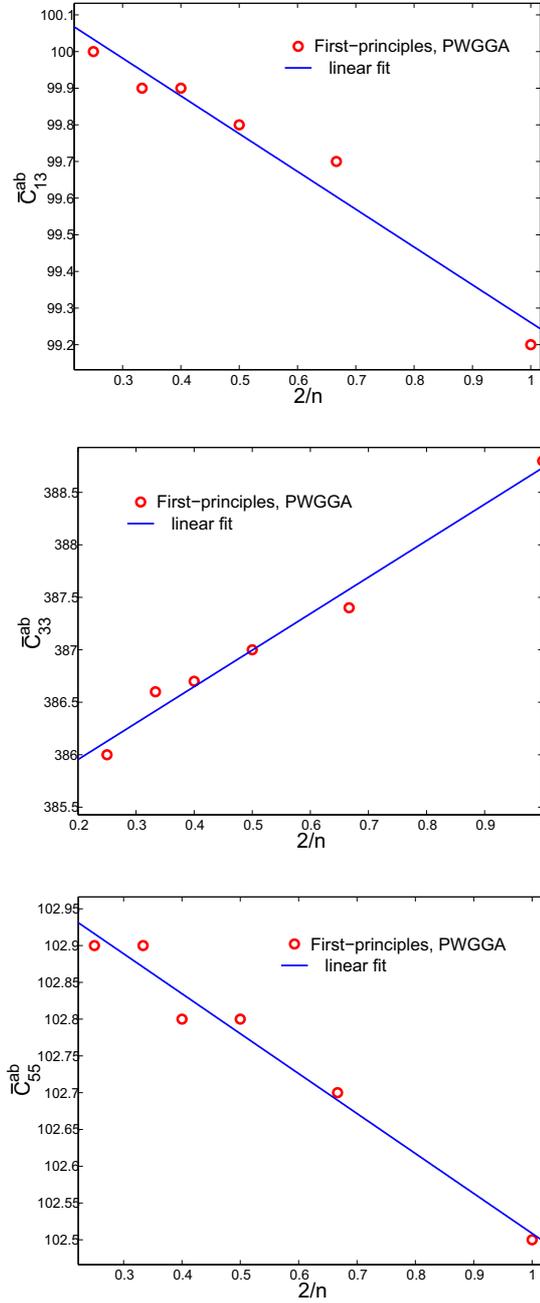


FIGURE 3.5 – Propriétés élastiques effectives \bar{C}_{13}^{ab} , \bar{C}_{33}^{ab} et \bar{C}_{55}^{ab} du composite nanostratifié en fonction de $1/n$, n étant le nombre de couches dans la strate.

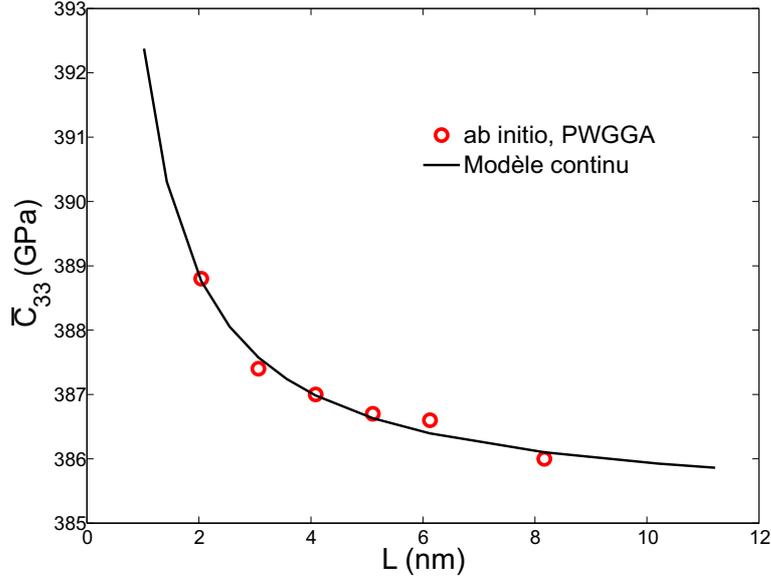


FIGURE 3.6 – Module effectif \bar{C}_{33} du composite AlN/GaN nanostratifié pour plusieurs tailles de motif périodique L : modèle ab initio et modèle continu.

infinie de la rigidité d'interface C_{33}^s , et correspond au cas d'une interface parfaite. La présence de l'interface imparfaite de type ressort pour une valeur positive finie quelconque ne peut que diminuer la rigidité effective. Or, les calculs ab initio prédisent au contraire une augmentation de la rigidité avec la diminution des épaisseurs, ce qui ne peut se produire que si le coefficient C_{33}^s prend une valeur négative. Nous notons que des valeurs négatives de paramètres de surface pour d'autres nanostructures ont été mises en évidence dans d'autres travaux récents [147, 112, 15].

3.2.4 Calcul de coefficients piezoélectrique effectifs par calculs ab initio

Nous calculons ici les coefficients effectifs piezoélectriques pour le modèle de nanocomposite AlN/GaN pour différentes épaisseurs de couches, pour n variant de 2 à 5, avec le code CRYSTAL. Nous regroupons les résultats dans le tableau 3.4.

Pour des raisons de temps, nous nous sommes limités ici à calculer les coefficients piezoélectriques effectifs. Un modèle continu avec effet d'interface peut être construit de manière similaire à la démarche utilisée pour les propriétés élastiques et identifier les coefficients d'interface. Cette perspective pourra être réalisée dans une étude future. Nous notons que pour les effets piezoélectriques, les propriétés effectives diminuent avec la diminution des épaisseurs, contrairement aux propriétés élastiques qui, elles augmentent.

TABLE 3.4 – Paramètres de maille relaxée (en Å) et coefficients piezoélectriques effectifs pour le nanocomposite stratifié AlN/GaN (en C/m^2).

n	a	c	\bar{e}_{31}	\bar{e}_{33}	\bar{e}_{24}
2	3.1614	5.1074	-0.533	1.140	-0.333
3	3.1615	5.1070	-0.534	1.148	-0.333
4	3.1616	5.1066	-0.535	1.151	-0.333
5	3.1617	5.1066	-0.539	1.154	-0.332

3.3 Nanofils avec hétérogénéités radiales et effets de surface

3.3.1 Nanofils hétérogènes

Des nanofils composés d'un revêtement peuvent aujourd'hui être synthétisés. Ces nanofils sont donc hétérogènes, car constitués d'un cœur associé à un premier matériau et d'une enveloppe constituée d'un deuxième matériau. Pour des nanofils à section hexagonale, on a donc une hétérogénéité radiale. Des hétérogénéités dans l'axe des nanofils peuvent également être créées. Ces nanofils hétérogènes semblent particulièrement intéressants pour les applications en récupération d'énergie. Ces nanostructures ont également été étudiées pour la fabrication de diodes électroluminescentes à haute performance, [130], de lasers [131] ou de transistors à effets de champs [65]. Dans [152], des nanofils GaAs-Ga_xIn_{1-x} ont été synthétisés par épitaxie en phase vapeur. D'autres procédés ont été développés pour la fabrication de telles nanostructures, comme le dépôt chimique en phase vapeur [92] ou le MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [164]. Tak et al. [163] ont montré que les nanofils hétérogènes radiaux ZnO/CdS peuvent être utilisés dans des dispositifs de conversion d'énergie solaire de haute performance, et Rigutti et al. des nanofils hétérogènes AlN/GaN dans des applications en optoélectroniques [135]. Au niveau théorique, les nanofils hétérogènes tels que ZnO/ZnS et ZnO/MgO ont été étudiés pour évaluer l'amélioration des propriétés photoluminescentes des nanofils de ZnO homogènes [110]. De plus, les calculs ont permis de prévoir que le band-gap peut être considérablement réduit avec une augmentation du revêtement dans les nanofils CdSe/CdTe [192]. Enfin, des études de sensibilité à la morphologie de la structure noyau/enveloppe, au dopage, à la composition chimique, à l'épaisseur du revêtement ont été réalisées dans [5]. Dans cette partie, nous proposons d'appliquer la méthodologie récemment développée au laboratoire [114, 195, 194] pour construire un modèle multi échelle continu capable de prendre en compte les effets de taille élastiques de nanofils hétérogènes radiaux AlN/GaN.

3.3.2 Modélisation et caractérisation des propriétés de surface dans les nanofils hétérogènes radiaux AlN/GaN

Nous étudions le cas des nanofils hétérogènes radiaux AlN/GaN. Ces structures possèdent comme pour les nanofils homogènes un cœur, ici AlN, de structure wurtzite, périodique dans la direction [0001] avec une section hexagonale

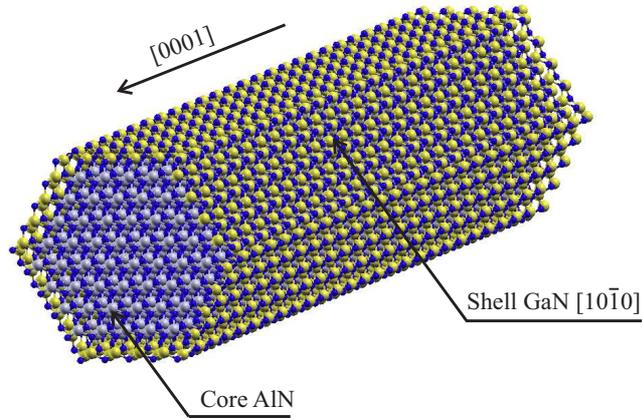


FIGURE 3.7 – Modèle ab initio de nanofil hétérogène radial AlN/GaN. Les couleurs correspondent : au bleu pour les atomes d’azote (N), au gris pour les atomes d’aluminium (Al) et au jaune pour les atomes de gallium (Ga).

et six surfaces $[10\bar{1}0]$ recouvertes d’un dépôt de GaN (voir Fig. 3.7) Dans le cas où l’enveloppe n’est constituée que d’une seule couche de GaN, il n’est pas possible de la modéliser simplement comme une enveloppe d’épaisseur finie avec les propriétés élastiques du matériau : les interactions avec les atomes du cœur sont complexes. Pour construire un modèle continu associé incorporant les effets de surface combinés aux effets du revêtement, nous utilisons le cadre proposé dans [114, 195, 194] en modélisant le nanofil comme un nanofil homogène mais avec une énergie de surface incorporant les deux effets cités. Pour cela, nous construisons des modèles de films minces d’AlN, surmontées aux extrémités libres, d’un dépôt de GaN (voir figure 3.8) avec un nombre de cellules n variable dans la couche. La procédure est ensuite la même que celle décrite dans le paragraphe 2.2.5. Pour les calculs ab initio, nous utilisons le code CRYSTAL et la méthode DFT périodique. Les bases utilisées sont : 86-21G* pour Al[117], 86-4111 d416 pour Ga [77, 22] et G31 d16 pour N [56] et la fonctionnelle utilisée dans le calcul est PWGGA. Les valeurs des paramètres élastiques du modèle en fonction de l’épaisseur de la couche sont présentées dans le tableau 3.5. Après adaptation des données des figures 3.9 et 3.10 par une droite, on obtient, en appliquant la même procédure que dans le paragraphe 2.2.5, les paramètres surfaciques (C_{ij}^s et τ^s) en N/m qui sont regroupés dans le tableau 3.6.

3.3.3 Comparaison entre le modèle ab initio et le modèle continu pour plusieurs diamètres de nanofils

Pour valider le modèle, nous avons construit plusieurs modèles de nanofils complets comprenant 108, 192, 300, 432, 588 et 768 atomes dans la maille élé-

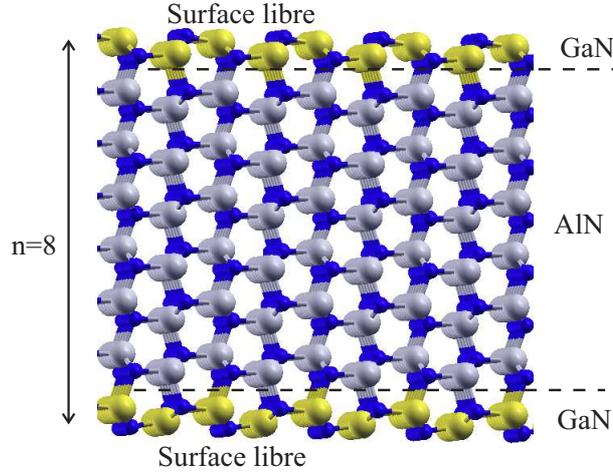


FIGURE 3.8 – Modèle de film mince associé à une surface d’AlN revêtue d’une mono couche de GaN, pour $n = 8$ motifs dans la couche. Les couleurs correspondent : au bleu pour les atomes d’azote (N), au gris pour les atomes d’aluminium (Al) et au jaune pour les atomes de gallium (Ga).

TABLE 3.5 – Paramètres élastiques effectifs du film mince (en Hartree/atome), calculés avec la fonctionnelle PWGGA

n	C_{11}^{slab}	C_{33}^{slab}	C_{13}^{slab}	C_{55}^{slab}	τ_1^{slab}	τ_3^{slab}
4	0.89356	0.72625	0.15994	0.29300	0.0220	0.0119
6	0.87580	0.76813	0.16258	0.28921	0.0146	0.0078
8	0.86656	0.78925	0.16331	0.28744	0.0110	0.0059
10	0.86097	0.80147	0.16390	0.28640	0.0088	0.0047
20	0.84998	0.82579	0.16503	0.28430	0.0044	0.0024
∞	0.8392	0.85115	0.1664	0.28205	0	0

TABLE 3.6 – Paramètres surfaciques pour la surface d’AlN revêtue de GaN (en N/m).

	C_{11}^s	C_{33}^s	C_{13}^s	C_{55}^s	τ_1^s	τ_3^s
PWGGA	120.642	56.192	24.546	40.828	1.26	1.47

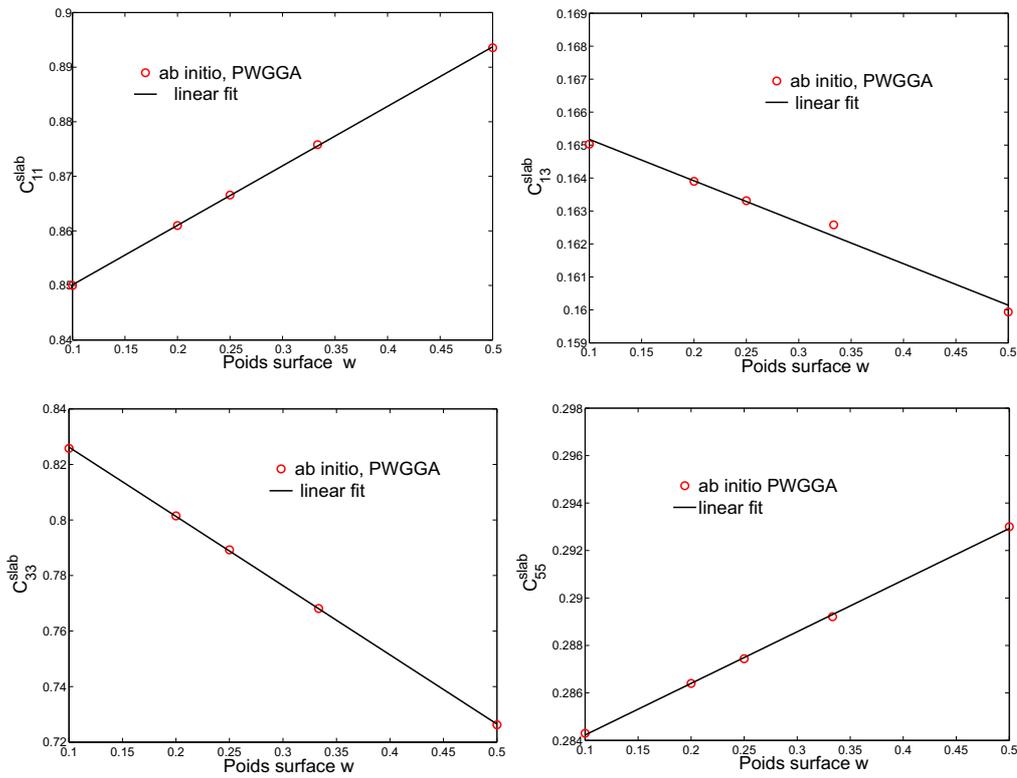


FIGURE 3.9 – Valeurs calculées ab initio de C_{11}^{slab} , C_{33}^{slab} , C_{13}^{slab} et C_{55}^{slab} en fonction du poids de la surface (en Hartree/atome)

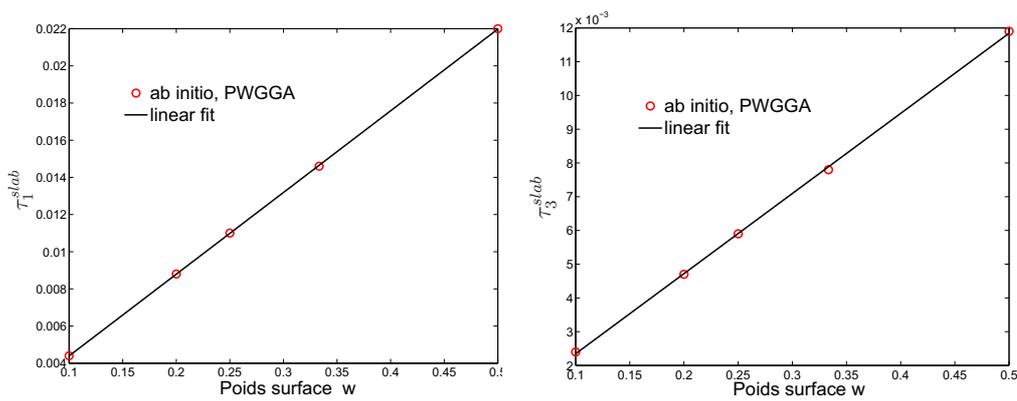


FIGURE 3.10 – Valeurs calculées ab initio de τ_1^{slab} et τ_3^{slab} en fonction du poids de la surface (en Hartree/atome).

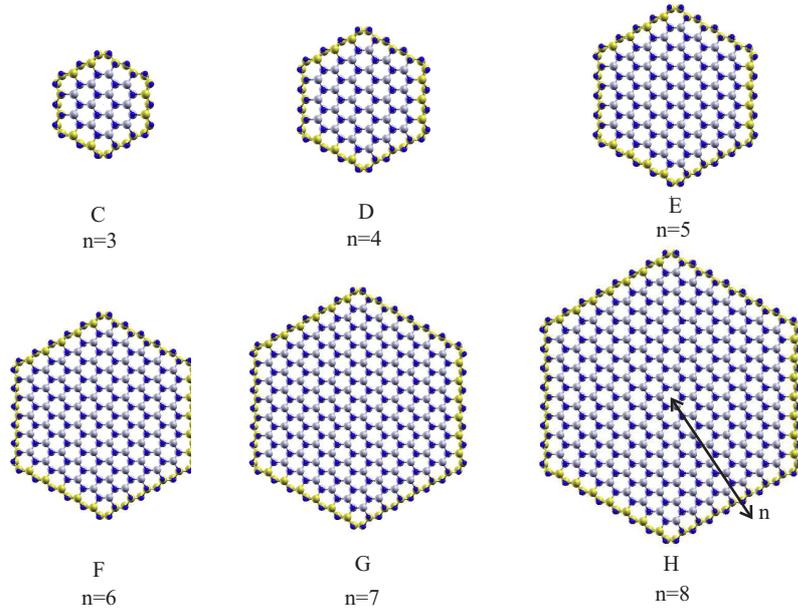


FIGURE 3.11 – Modèles ab initio de nanofils hétérogènes radiaux AlN/GaN pour n de 3 à 8.

mentaire, correspondant à $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ (voir figure 3.11). Les résultats avec $(n - 1)$ couches d’AlN et 1 couche de GaN sont fournis dans le tableau 3.7.

Le module d’Young effectif des nanofils est donné dans le tableau 3.7 en fonction du nombre de couches dans le nanofil. Le modèle continu est construit de la même manière que dans le paragraphe 2.2.5, en utilisant un modèle élastique avec énergie de surface. Les paramètres de surface sont pris comme étant ceux identifiés avec la méthode des films minces. Les équations du modèle sont résolues par éléments finis.

3.3.3.1 Comparaison

Les résultats sont présentés dans la figure 3.12. Nous constatons un très bon accord entre les deux modèles. Des simulations de déformations en relaxation

TABLE 3.7 – Calculs de référence de nanofils complets hétérogènes modélisés par méthode avec fonctionnelle PWGGA.

n	$N = 12n^2$	c_{opt} (Å)	\overline{C}_{33} (Hartree/atome)	Module d’Young (GPa)
3(C)	108	5.128715	0.648028	586.234
4(D)	192	5.098882	0.685313	492.719
5 (E)	300	5.080366	0.709340	449.865
6 (F)	432	5.068043	0.725958	425.413
7 (G)	588	5.059255	0.738105	409.468
8 (H)	768	5.052847	0.747490	389.401

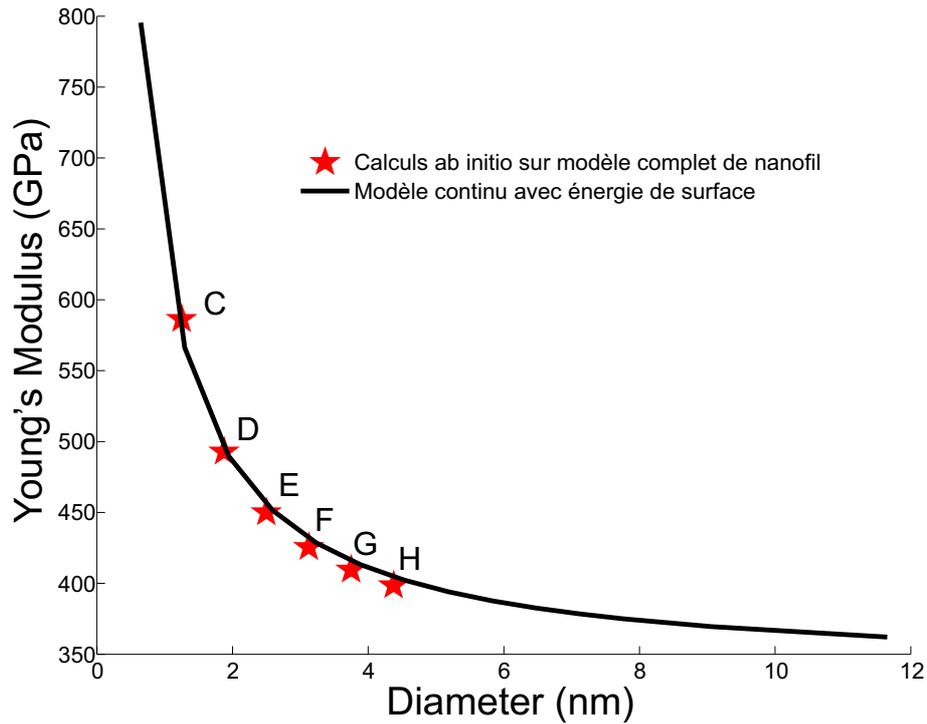


FIGURE 3.12 – Comparaison entre les modèles continus avec énergie de surface et les calculs ab initio complets de nanofils revêtus AlN/GaN : module de Young effectif du nanofil.

pour différents diamètres réalisées par les techniques des éléments finis sont présentées dans la figure 3.13, pour différents diamètres $d = 1$ nm, $d = 10$ nm et $d = 100$ nm. Ici encore, on peut voir très clairement les effets de taille, en constatant que les déformations résiduelles décroissent avec la diminution du rapport surface/volume.

3.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé des méthodologies pour modéliser les effets de taille dans des nanostructures hétérogènes. Dans un premier temps nous avons traité les nano composites stratifiés AlN/GaN et avons modélisé les effets de taille par introduction d'un modèle d'interface imparfaite de type ressort dans un schéma d'homogénéisation de composite stratifié. Une procédure d'identification des coefficients de surface a été proposée, basée sur des simulations ab initio. Le modèle permet de tenir compte des effets de taille, qui se caractérisent par une augmentation de la rigidité avec la diminution de l'épaisseur des couches. Dans un deuxième temps, nous avons proposé une modélisation pour des nanofils hétérogènes radiaux en appliquant la procédure décrite dans le chapitre 2.2.5. Dans ce cas, des modèles de films minces revêtues sont construits et les paramètres de surface du modèle incorporant à la fois l'influence de la surface libre et de la couche de GaN périphérique sont identifiés. Des comparaisons entre le modèle

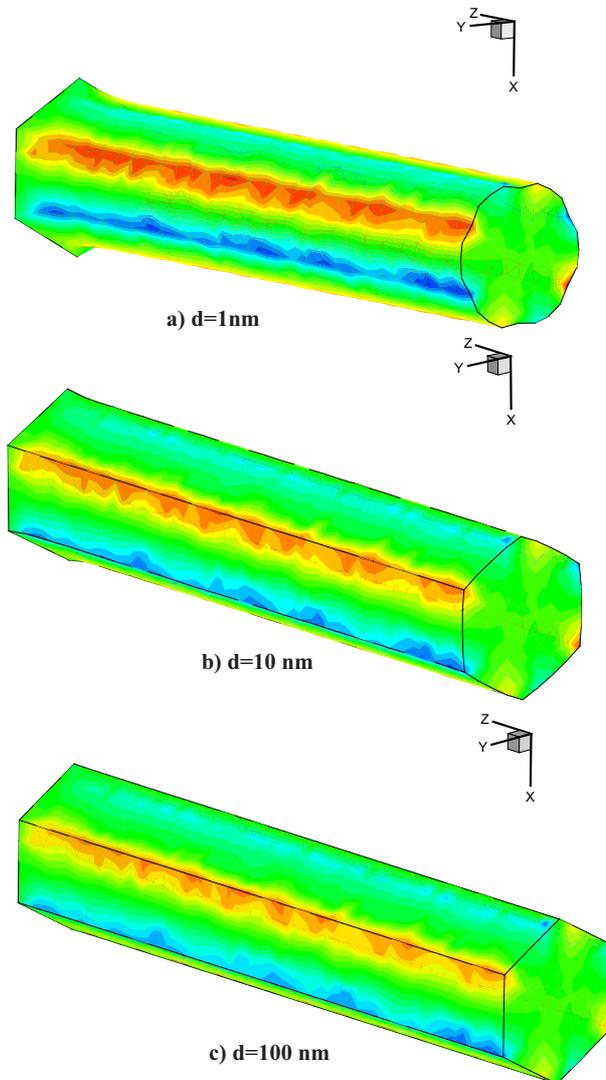


FIGURE 3.13 – Déformations (exagérées 10 fois) de nanofils AlN/GaN hétérogènes encastrés en relaxation pour différents diamètres : a) $d = 1$ nm ; b) $d = 10$ nm ; c) $d = 100$ nm, simulation par éléments finis.

continu, résolu par éléments finis et des calculs complets de nanofils revêtus par la méthode ab initio ont permis de valider le modèle.

Chapitre 4

Modélisation de nano générateurs à base de nanofils

4.1 Introduction

Les potentialités des nanostructures piézoélectriques pour la récupération d'énergie mécanique à partir de l'environnement a été discutée récemment dans [6]. Les dispositifs de récupération d'énergie mécanique à base de nanofils piézoélectriques ont été développés depuis quelques années, principalement dans l'équipe de Z.L. Wang à l'Université de Georgia Tech, aux Etats-Unis [184]. Ce groupe a démontré qu'il était possible de convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique à partir de matrices de nanofils semi-conducteurs de ZnO alignés verticalement sur des supports flexibles en polymères [52, 71], en α -Al₂O₃ [179], n-SiC et n-Si [134, 46], ou en GaN/saphir [181, 104]. Dans [72, 188, 71], des nano générateurs simples ont été fabriqués en dispersant les nanofils de ZnO sur une matrice polymère PMMA. Dans [95], un nanogénérateur ultra-fin d'épaisseur 16 μm a été fabriqué à base de nanofils de ZnO, constituant un capteur actif ou auto-alimenté pour mesurer les déformations locales sur de la peau humaine. Les effets piezotroniques dans des nanofils de GaN ont été étudiés dans [203] en vue d'applications pour des capteurs de force de l'ordre du nano Newton. Les chercheurs se concentrent actuellement sur l'intégration à grande échelle d'assemblages de nanofils monocristallins inorganiques pour des applications dans les nano systèmes et pour des capteurs à très grande sensibilité. Des augmentations remarquables de la densité d'énergie, jusqu'à 2.7 mW/cm³ ont été obtenues avec des nanofils de ZnO alignés verticalement et placés sur un support [188]. Cette avancée remarquable permet aujourd'hui de démontrer que les nano-générateurs peuvent aujourd'hui être comparés à des MEMS en terme de densité d'énergie. Récemment, Lanza et al. [91] ont réalisé un nano-générateur haute performance combinant des nanofils de ZnO alignés, une électrode graphène/Cu et une matrice polymère PMMA.

Dans ce chapitre, nous proposons d'appliquer les modèles continus développés précédemment pour modéliser des systèmes simples de dispositifs de récupération d'énergie piézoélectriques à base de nanofils. Les modèles continus et la méthodologie éléments finis présentés dans le chapitre 2 sont utilisées. Ces calculs ont pour but de réaliser des comparaisons directes dans un futur proche avec les expérimentations des profs. M. Lanza et H.L. Duan [91], Université de Pékin, Chine, avec qui une collaboration a été initiée récemment avec le MSME. Cependant, pour

des raisons de temps, les résultats présentés ici ne constituent qu'une première étape vers cet objectif, et n'ont pas encore permis d'aboutir à des comparaisons directes. Nous nous concentrons donc ici sur le développement de la méthodologie de modélisation, qui devra être affinée dans de futurs travaux. Dans un premier temps, nous construisons un modèle de nano générateur composé d'alignements de nanofils/matrice polymère PMMA/monocouche de graphène/électrode métallique. Nous testons l'influence des rapports de forme des nanofils sur le potentiel électrique maximal obtenu lorsqu'un nanofil est fléchi. Ensuite, nous effectuons des calculs d'analyse de sensibilité à la variation de paramètres de conception dans le dispositif, qui peuvent être contrôlés dans le dispositif expérimental, comme la hauteur de remplissage de la matrice de PMMA sur le potentiel électrique obtenu pour une action mécanique sur le dispositif. Dans un deuxième temps, les calculs éléments finis d'un tel dispositif étant assez lourds, nous proposons une modélisation homogénéisée de la matrice et des nanofils, qui peuvent être considérés comme disposés périodiquement. Nous fournissons les coefficients du tenseur élastique équivalent et comparons les calculs complets avec le modèle simplifié pour une déformation du dispositif.

4.2 Système électromécanique de récupération d'énergie à base de nanofils

Nous présentons ici un exemple de dispositif à base de nanofils proposé dans [91]. L'originalité de ce nouveau système par rapport aux précédents est de déposer directement une feuille de graphène monoatomique sur un ensemble de nanofils alignés verticalement, afin de mieux assurer le contact électrique entre l'électrode supérieure et les nanofils. En effet, le graphène, qui est conducteur et hautement flexible, épouse mieux la rugosité formée par les nanofils, ceux-ci n'étant pas tous parfaitement de la même hauteur ni ne possédant la même orientation (voir figure 4.2 a) et b)), des pertes dues aux contacts imparfaits pouvaient être constatées dans les dispositifs proposés précédemment. Avec cette nouvelle solution, 73 % des contacts peuvent être réalisés, permettant de plus forts courants électriques pendant des périodes plus longues. La figure 4.1 montre de façon schématique la méthode de fabrication du nano générateur. Premièrement, les nanofils croissent verticalement sur un substrat de silicone (figure 4.1 a) en utilisant une méthode hydrothermale en vue de former les alignements de nanofils de ZnO [98]. Dans l'étape suivante, une feuille de graphène est transférée sur les nanofils (figure 4.1 b). Finalement, une électrode rigide de cuivre est montée pour former le nano générateur (figure 4.1 c). Les figures 4.2 a), b) montrent des vues du dessus et latérales d'images par microscopie électronique des nanofils, indiquant que les diamètres obtenus varient entre 20 et 100 nm, tandis que leur hauteur moyenne est de 3 μm .

Les figures figure 4.2 b) et c) montrent les mesures de rugosité et de carte de courant électrique par microscopie à force atomique (AFM) à l'aide d'une pointe de Pt-Ir exerçant une force de 0.1 nN. Dans la figure 4.2 d), on peut observer qu'en dépit de la présence de courant appliqué, un courant est mesuré dû aux effets piézoélectriques générés lorsque la pointe d'AFM entre en contact (et se déplace légèrement) sur l'électrode supérieure, faisant fléchir les nanofils.

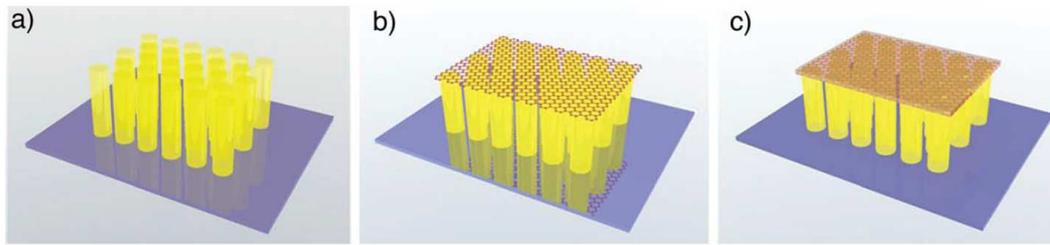


FIGURE 4.1 – Schéma du nano générateur à base de nanofils. (a) nanofils piézo-électriques encastrés dans un substrat. (b) dépôt d'une feuille de graphène. (c) dépôt de l'électrode métallique [91].

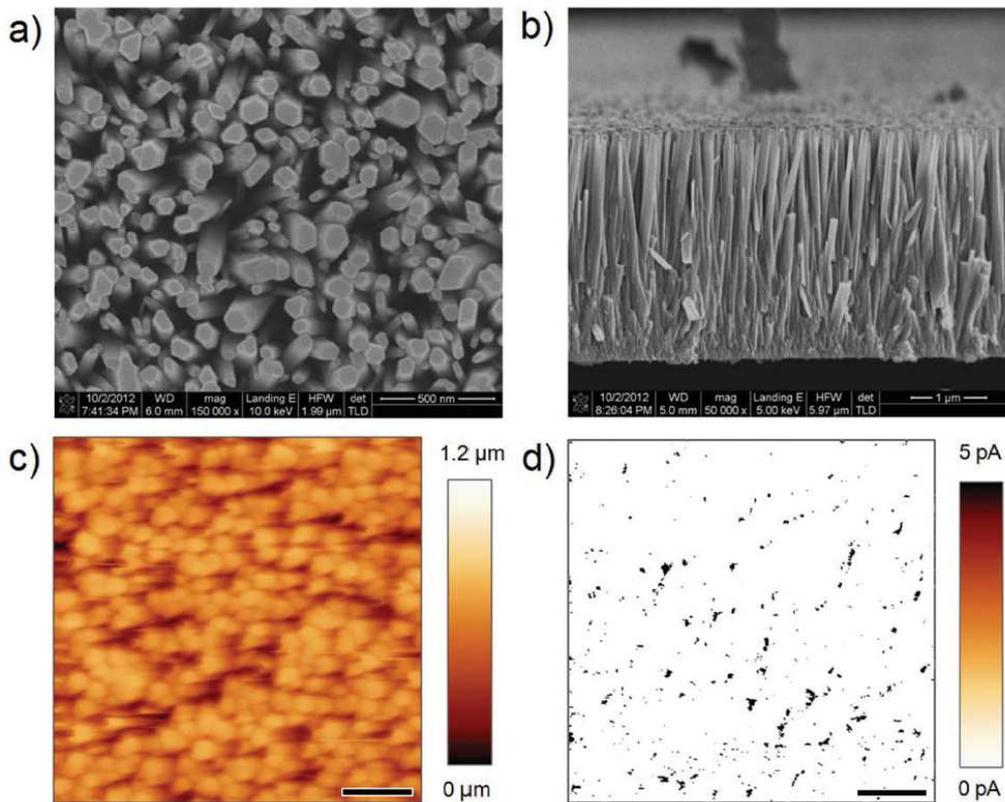


FIGURE 4.2 – Caractérisation des nanofils. (a) et (b) montrent des vues du dessus et latérales des alignements de nanofils. (c) et (d) montrent les cartes de déformations et de courant électrique sur le même échantillon en utilisant une pointe de Pt-Ir exerçant une force de 0.1 nN. L'échelle pour les images (c) et (d) est de 1 μm [91].

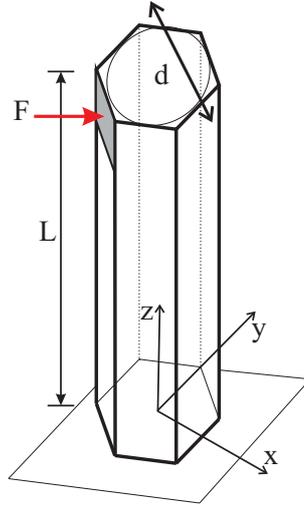


FIGURE 4.3 – Géométrie pour le modèle de nanofil individuel en flexion.

En vue de comprendre ces effets, nous réalisons dans ce chapitre quelques calculs faisant intervenir un système de géométrie simplifiée mais similaire à celle réalisée dans le dispositif décrit ci-dessus. Ici, nous n'avons pas introduit les effets de surface pour deux raisons : a) les diamètres réels des nanofils (entre 20 et 100 nm) sont trop importants pour faire intervenir les effets décrits dans le chapitre 2.4 ; b) les nanofils sont ici coulés dans une matrice de polymère, et les interfaces nanofils de ZnO/PMMA nécessitent d'être caractérisées. L'extension des approches développées ici à ce type d'interface constitue une difficulté en raison de la complexité associée à la modélisation *ab initio* des chaînes polymères, et devront être abordés dans de futurs travaux.

4.3 Etude d'un nanofil individuel

En vue d'étudier les effets piézoélectriques associés à la flexion des nanofils dans le dispositif au passage de la pointe d'AFM, nous modélisons tout d'abord un nanofil individuel. Celui-ci est constitué de ZnO dont la direction principale de croissance est [0001] et possédant une section hexagonale. La longueur L du nanofil est de 600 nm, son diamètre d de 50 nm (voir la figure 4.3).

Une force $F = 80$ nN est appliquée sur une surface de $50 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ sur l'une des faces du nanofil (voir figure 4.3). Le matériau est modélisé comme ayant un comportement piézoélectrique dont les valeurs des coefficients sont indiquées dans le tableau 4.1. Le problème est résolu par la méthode d'éléments finis décrite dans le paragraphe 2.3.3.

On suppose qu'il n'y a pas de champ électrique appliqué et pas de forces volumiques. Le déplacement latéral du nanofil (dans la direction x , voir figure 4.3, est de 162 nm et le potentiel électrique à une hauteur de 600 nm est de $\pm 0.45(V)$. La figure 4.4 montre le résultat du calcul de potentiel électrique pour la flexion du nanofil. Ces résultats sont bien cohérents avec ceux obtenus dans [53] et permettent de valider notre code de calcul développé dans cette thèse.

Dans la suite, nous étudions la sensibilité au potentiel maximal obtenu en flexion pour une force appliquée constante de 80 nN sur la surface de $50 \text{ nm} \times 5$

TABLE 4.1 – Propriétés des nanofils de ZnO dans le dispositif.

Coefficients élastiques (GPa)	C_{11}	C_{33}	C_{13}	C_{12}	C_{55}
	203.3	215.1	103.3	117.8	34.0
Coefficients piézoélectriques (C/m^2)	e_{31}	e_{33}	e_{15}		
	-0.561	1.276	-0.535		
Coefficients des permittivités diélectriques relatives	α_{11}	α_{22}	α_{33}		
	7.77	7.77	8.91		

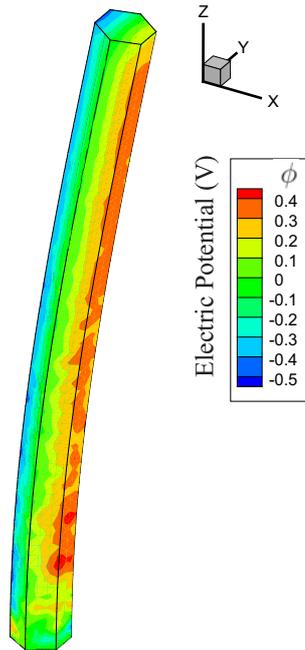


FIGURE 4.4 – Potentiel électrique pour le nanofil de ZnO en flexion pour une longueur $L = 600$ nm et un diamètre de $d = 50$ nm, avec une force latérale appliquée de 80nN.

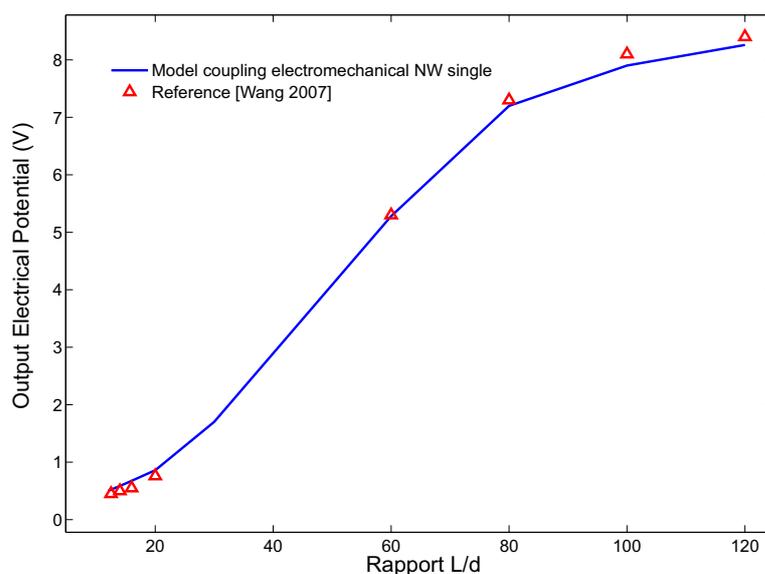


FIGURE 4.5 – Potentiel électrique maximal pour le nanofil de ZnO en flexion pour une longueur $L = 600$ nm et un diamètre variant entre $d = 5$ nm et $d = 50$ nm, avec une force latérale appliquée de 80nN.

nm et différents rapports L/d . La longueur $L = 600$ nm est fixe et le diamètre varie entre $d = 5$ nm et $d = 50$ nm. Dans la figure 4.5, nous comparons les résultats obtenus avec les calculs effectués dans [53]. Nous obtenons un très bon accord avec le calcul de référence. Ces calculs permettent d’observer que le potentiel électrique maximal est obtenu pour le rapport de forme L/d maximal.

4.4 Etude d’un système de nanofils alignés avec électrode graphène/Cu et matrice de PMMA

Nous construisons ici un modèle complet associé au dispositif décrit ci-dessus. Ce dispositif comprend : un ensemble de nanofils de section hexagonale, une matrice PMMA et une feuille de graphène ainsi qu’une électrode en cuivre surmontant les nanofils. Dans la figure 4.6, les maillages de différentes configurations sont représentées : a) un nanofil isolé dans une matrice de PMMA, b) un ensemble de nanofils surmontés d’une électrode graphène/Cu, et c) le dispositif complet, incluant les nanofils dans une matrice de PMMA et surmontés d’une électrode.

Pour la configuration où un seul nanofil est inclus dans une matrice, le diamètre du nanofil est $d = 100$ nm, sa longueur est $L = 3 \mu\text{m}$, et la force latérale appliquée est de 1 nN. Dans toutes les configurations, l’action du substrat est modélisée par l’encastrement des nanofils à leur base inférieure. Pour les cas avec des ensembles de nanofils, nous faisons les hypothèses extrêmement simplificatrices suivantes : a) la feuille de graphène et l’électrode en cuivre adhèrent parfaitement aux nanofils (le glissement n’est pas pris en compte) et b) l’ensemble graphène+électrode en cuivre est modélisé comme une plaque élastique isotrope d’épaisseur 5 nm dont

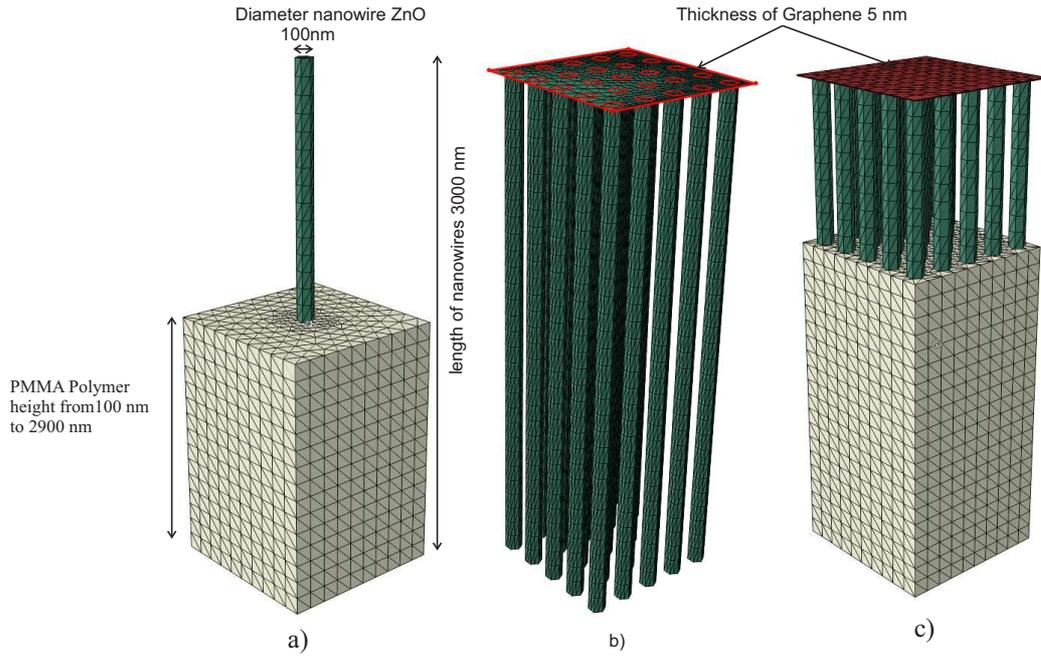


FIGURE 4.6 – Maillage de différentes configurations associées au nano générateur à base de nanofils : a) un nanofil isolé dans une matrice de PMMA, b) un ensemble de nanofils surmontés d’une couche de graphène, et c) le dispositif complet, incluant les nanofils dans une matrice de PMMA et surmontés d’une feuille de graphène et d’une électrode en cuivre.

TABLE 4.2 – Propriétés élastique et diélectrique pour le PMMA, le cuivre et le graphène.

Matériau	E (GPa)	ν	α_r
PMMA	3.7	0.38	2.8-4
Cuivre	129	0.36	6.2

les coefficients élastiques sont ceux du cuivre. De ce fait, la formation de plis ou de flambements de la feuille ne sont ici pas pris en compte et tous les contacts sont supposés parfaits. Ces développements pourraient faire l’objet de travaux futurs. Le substrat est de dimensions $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$ et adhère également parfaitement à la matrice de PMMA. Enfin, les interfaces PMMA/nanofils sont supposées parfaites, l’énergie de surface n’est ici pas prise en compte au vu des diamètres assez importants des nanofils. L’électrode a également des dimensions $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$. Seuls les nœuds liés au substrat (face inférieure) sont encastés, tous les autres sont libres. Plusieurs cas de chargements sont appliqués pour étudier les mécanismes créant les potentiels électriques dans les ensembles de nanofils lorsque ceux-ci sont en flexion. Nous résolvons le problème par la méthode des éléments finis et calculons la distribution de potentiel électrique dans le nano générateur en l’absence de champ électrique extérieur appliqué. Les propriétés diélectriques du cuivre et du PMMA sont fournies dans le tableau 4.2.

Dans un premier temps, nous avons étudié la distribution de potentiel électrique en l’absence de champ électrique appliqué par application de forces (liés à

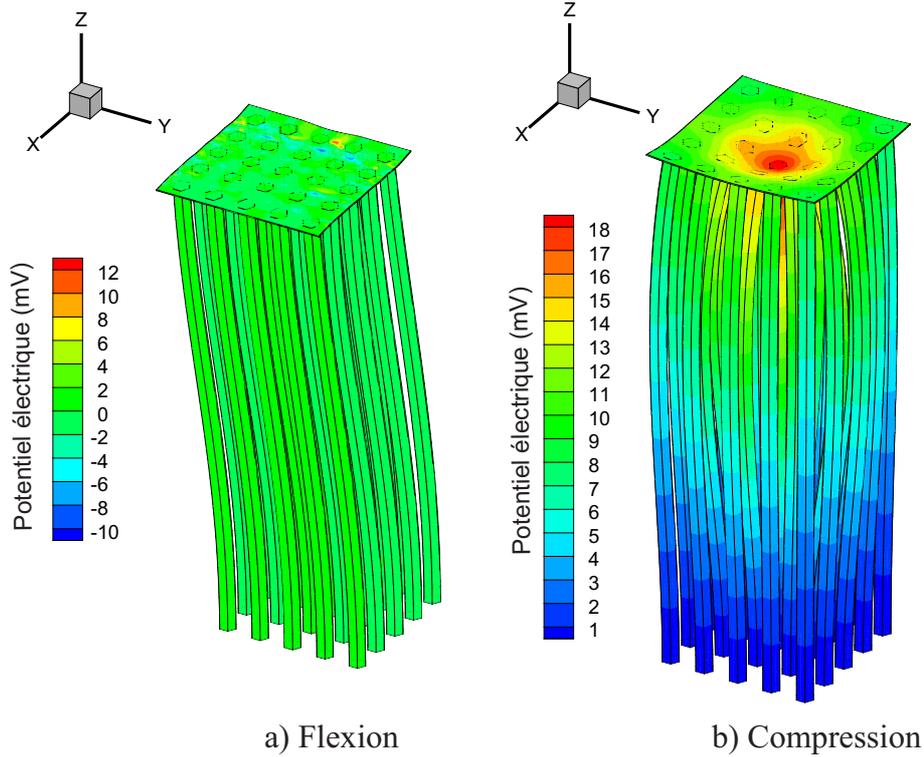


FIGURE 4.7 – Distribution de potentiels électriques dans un assemblage de nanofils sans matrice PMMA, avec une électrode graphène/Cu : a) application d’une force latérale ; b) application d’une force sur la face supérieure (compression).

l’action de la pointe d’AFM) suivant les axes x et z , avec des efforts correspondantes de $Fz = 1$ nN et $Fx = 1$ nN. Les configurations déformées exagérées des nanofils et la distribution de potentiel associée sont présentées dans les figures 4.7 a) et b).

Nous observons que les potentiels minimaux et maximaux pour la configuration en flexion (force latérale) sont de $\phi_{max} = 13$ mV, $\phi_{min} = -11$ mV avec un déplacement latéral $\Delta u_{max} = 49$ nm, et de $\phi_{max} = 10$ mV, $\phi_{min} = -10$ mV, avec $\Delta u_{max} = 96$ nm pour la configuration en compression.

Dans le dispositif expérimental, il est possible de contrôler la hauteur de PMMA déposée pour jouer sur la flexibilité des nanofils tout en maintenant leur cohérence. En vue d’en étudier l’influence, nous menons dans un premier temps une simulation ne mettant en jeu qu’un nanofil dans un volume de PMMA. Une force est appliquée sur le nanofil latéralement. La hauteur de PMMA varie entre 100 nm et $2.9 \mu\text{m}$. Le nanofil possède un diamètre de 100 nm, une section hexagonale, et une longueur de $3 \mu\text{m}$. La figure 4.8 montre le potentiel obtenu pour la même application de force, pour les différentes hauteurs de PMMA. La figure 4.9 montre les effets de la variation de la hauteur de PMMA sur les potentiels maximal et minimal pouvant être atteints.

Nous effectuons ensuite la même analyse avec un ensemble de nanofils surmontés d’une électrode graphène/Cu. Ici encore, une même force est appliquée sur un nanofil, en modifiant la hauteur de PMMA. La figure 4.10 montre la distribution

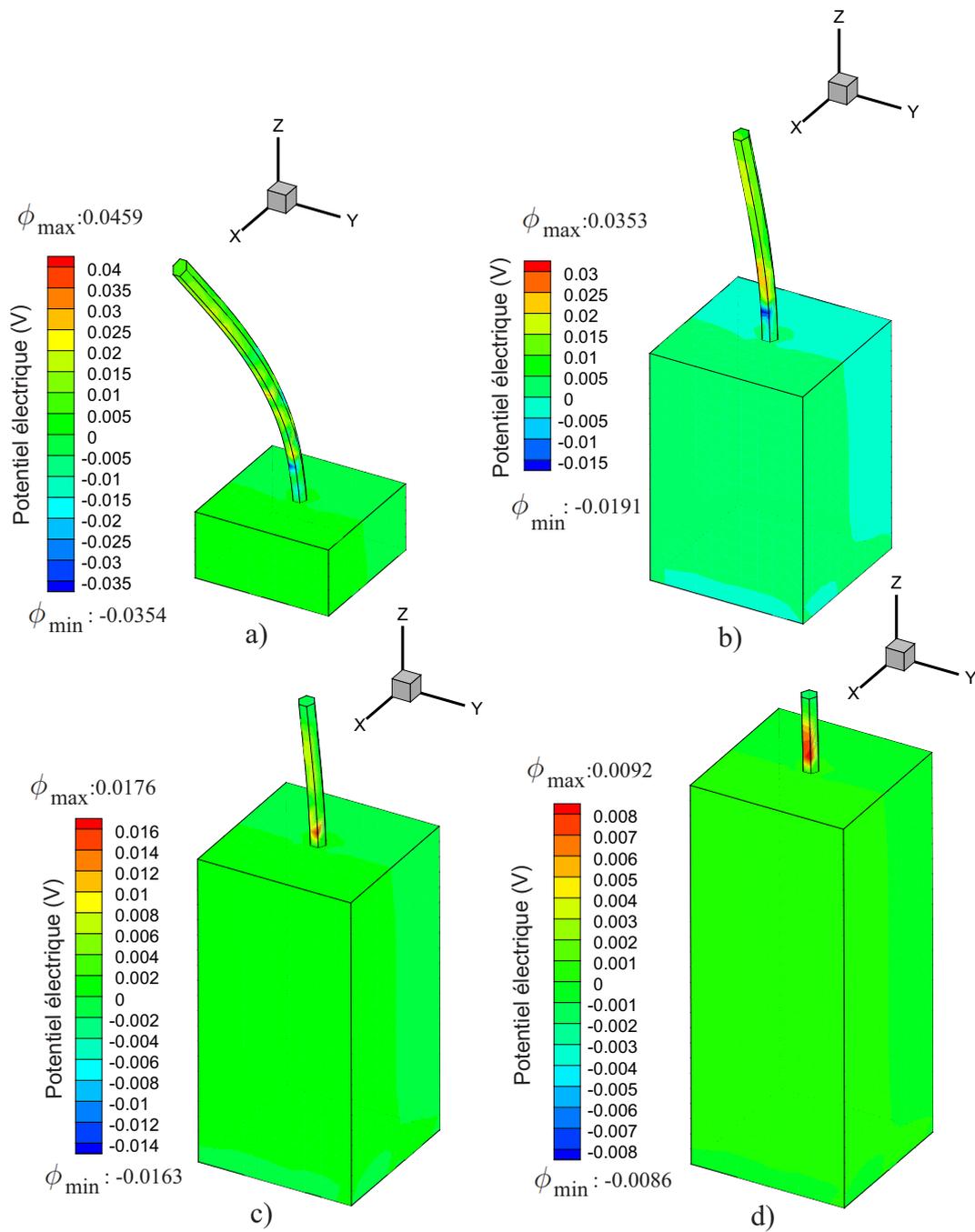


FIGURE 4.8 – Simulations : configuration déformée et potentiel dans un nanofil isolé pour plusieurs hauteurs de PMMA sous l'action d'une force latérale.

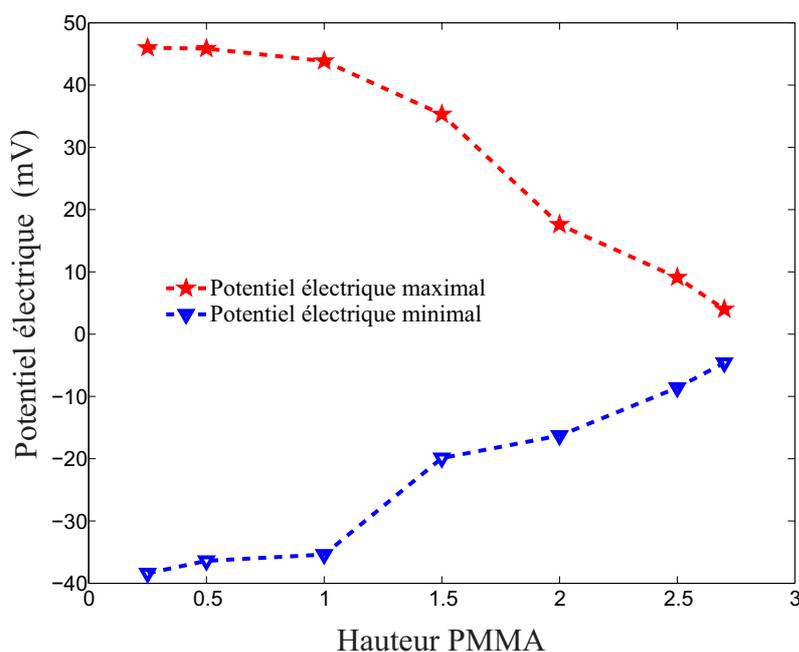


FIGURE 4.9 – Potentiel électrique maximal obtenu en fonction de la hauteur de PMMA pour le nanofil isolé.

de potentiels pour différentes hauteurs de PMMA et la valeur de ce potentiel maximal en fonction de la hauteur de PMMA.

Le tableau 4.3 fournit un bilan des résultats obtenus et quelques comparaisons avec des résultats expérimentaux pour le nanofil isolé fournis dans [52] lorsque ceux-ci sont disponibles.

4.5 Construction d'un modèle simplifié : homogénéisation élastique des nanofils dans la matrice

Il est à noter que les nanofils dans la matrice PMMA forment une microstructure pouvant être considérée comme statistiquement périodique. Les calculs éléments finis impliquant une discrétisation complète des interfaces nanofils/matrice étant assez lourds car impliquant des maillages très fins, nous proposons dans cette partie de remplacer la matrice et les nanofils par un matériau homogène élastique équivalent. Pour cela, nous utilisons des techniques d'homogénéisation numérique dont les principes sont rappelés ci-dessous.

4.5.1 Rappels d'homogénéisation numérique et problème de localisation

Les méthodes d'homogénéisation sont des outils puissants en mécanique et en physique appliquée. Dans le cas linéaire, des approches analytiques ont été proposées pour construire des estimations du comportement effectif d'un matériau

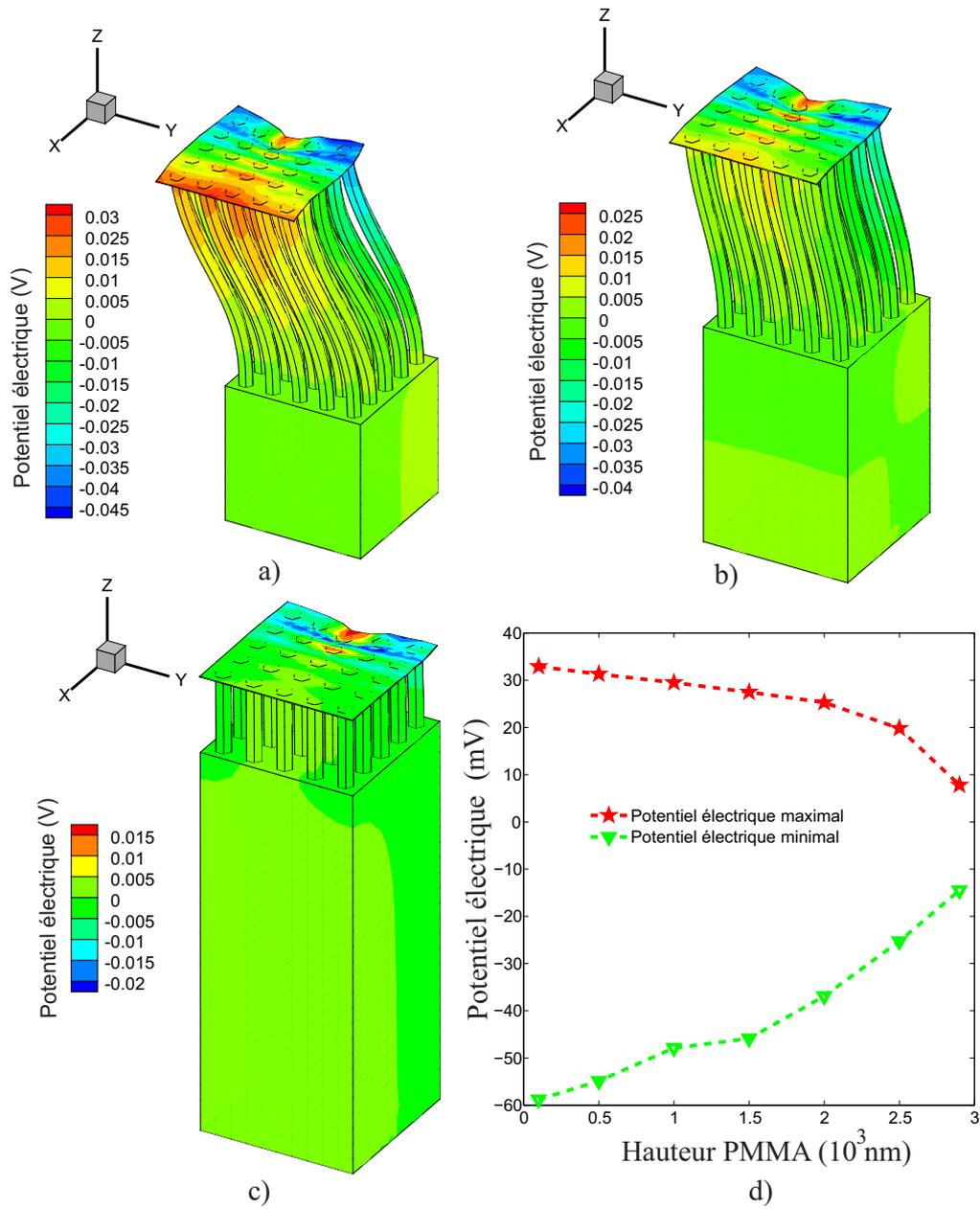


FIGURE 4.10 – Simulations : configuration déformée et potentiel dans des systèmes pour plusieurs hauteurs de PMMA sous l'action d'une force latérale.

TABLE 4.3 – Résultats des simulations de nanofils isolés et de modèles de nano-générateurs.

Configuration	d	L L	F	Surface d'application de la force	ϕ
Nanofil ZnO individuel	50 nm	600 nm	80 nN	250 nm ²	$\simeq 0.45$ V
Reference [53]	50 nm	600 nm	80 nN	250 nm ²	$\simeq 0.405$ V
Nanofil ZnO individuel	100 nm	3 μm	1 nN	100 nm ²	$\simeq 19$ mV
Nanofil individuel avec matrice PMMA épaisseur 200 nm (1 $\mu m \times 1 \mu m$)	100 nm	3 μm	1 nN	100 nm ²	$\simeq 46$ mV
Expt. [52]	300 nm	1 μm	5 nN	AFM tip	$\simeq 45$ mV
Alignement de nanofils avec électrode graphène/Cu (1 $\mu m \times 1 \mu m$) (flexion)	100 nm	3 μm	1 nN	100 nm ²	$\simeq 13$ mV
(compression)	100 nm	3 μm	1 nN	100 nm ²	$\simeq 19$ mV
Alignement de nanofils avec épaisseur de PMMA 200 nm (1 $\mu m \times 1 \mu m$) with graphene electrode Expt. [52]	100 nm	3 μm	1 nN	100 nm ²	33 mV
Alignement de nanofils sur un substrat α -Al ₂ O ₃ ou de saphir (5 $\mu m \times 5 \mu m$) Expt. [52]	20-40 nm	0.2-2.5 μm	5 nN	AFM tip	10 mV
Alignement de sur un substrat PMMA (40 $\mu m \times 40 \mu m$) Expt. [52]	100-350 nm	0.2-2.5 μm	5 nN	AFM tip	15-25 mV
Alignement de nanofils sur un substrat PMMA (40 $\mu m \times 40 \mu m$)	300-500 nm	3-5 μm	5 nN	AFM tip	6-12 mV

à partir d'informations sur sa microstructure (voir par exemple [167, 113]). Les méthodes d'homogénéisation analytiques sont limitées pour des géométries et des comportements simples de la microstructure. Pour surmonter ces difficultés, les méthodes numériques d'homogénéisation ont été proposées depuis de nombreuses années. Parmi les premiers travaux présentant un cadre d'homogénéisation pour l'application aux éléments finis, nous pouvons citer le travaux de Suquet [161, 162], puis plus tard [111] avec des extensions aux méthodes de transformée de Fourier (méthodes FFT) et pour les comportements non linéaires. Nous rappelons ici brièvement les équations associées au problème d'homogénéisation linéaire élastique.

Nous considérons un volume élémentaire représentatif, associé à un domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ de bord $\partial\Omega$. L'objectif est de calculer le tenseur effectif élastique pour le matériau homogène équivalent. Nous faisons l'hypothèse des petites perturbations, et supposons l'absence de forces de volume et d'effets d'inertie.

Le problème à résoudre sur le Volume Élémentaire Représentatif (VER) est défini comme suit : connaissant une déformation macroscopique $\bar{\varepsilon}$, on cherche le champ de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ dans Ω tels que :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (4.1)$$

avec

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) = \mathbb{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) \quad (4.2)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}) + \nabla^T \mathbf{u}(\mathbf{x})) \quad (4.3)$$

et vérifiant

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \rangle = \bar{\varepsilon}. \quad (4.4)$$

où nous rappelons que $\langle \cdot \rangle$ désigne l'opérateur de moyenne spatiale sur Ω .

Dans les équations ci-dessus, l'Eq. (4.1) définit le problème d'équilibre mécanique, (4.2) est la loi de Hooke, avec $\mathbb{C}(\mathbf{x})$ le tenseur élastique du quatrième ordre, supposé connu dans chaque phase, et $\boldsymbol{\varepsilon}$ est le tenseur des déformations linéarisé. Le problème de localisation formulé en contraintes est donné comme suit : connaissant une déformation macroscopique $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$, on cherche le champ de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ dans Ω tel que :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (4.5)$$

avec

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) = \mathbb{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{u}(\mathbf{x})) \quad (4.6)$$

et vérifiant :

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \bar{\boldsymbol{\sigma}} \quad (4.7)$$

La condition (4.4) peut être satisfaite en résolvant le problème (4.1)-(4.4) avec des conditions aux limites appropriées. Le champ de déformations est supposé être la superposition d'un champ constant macroscopique $\bar{\varepsilon}$ et d'un champ local de fluctuations microscopiques $\tilde{\varepsilon}$:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{x}). \quad (4.8)$$

En prenant la moyenne de (4.8) nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \rangle &= \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \langle \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{x}) \rangle = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{x}) d\Omega \\ &= \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{1}{2|\Omega|} \int_{\Omega} \{ \nabla (\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x})) + \nabla^T (\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x})) \} d\Omega \end{aligned} \quad (4.9)$$

où $\tilde{\mathbf{u}}$ est la fluctuation de déplacements telle que $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{u}(\mathbf{x}) - \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}\mathbf{x}$. En utilisant le théorème de la divergence, nous obtenons :

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \rangle = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{1}{2|\Omega|} \int_{\partial\Omega} \{ \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) \} d\Gamma \quad (4.10)$$

En considérant le problème (4.1)-(4.4), la condition (4.4) est satisfaite si le second terme de droite dans (4.10) est nul. Cela peut être réalisé par les conditions suivantes :

1. $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) = 0$ sur $\partial\Omega$,
2. $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x})$ est périodique sur Ω

Les conditions aux limites correspondantes sont obtenues en intégrant (4.8) par rapport à \mathbf{x} . Nous utilisons la terminologie employée dans [81] :

- Les conditions aux limites cinématiquement uniformes, Kinematic Uniform Boundary Conditions (KUBC) : les déplacements $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ sont imposés au point $\mathbf{x} \in \partial\Omega$ tel que :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}\mathbf{x} \quad \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega \quad (4.11)$$

- Les conditions aux limites périodiques (PERIODIC) : les déplacements $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ sur le volume Ω sont de la forme :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}\mathbf{x} + \tilde{\mathbf{u}} \quad \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega \quad (4.12)$$

où la fluctuation $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x})$ est périodique sur Ω . Le vecteur d'efforts $\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}$ est lui anti-périodique sur Ω .

En considérant le problème (4.5)-(4.7), la condition (4.7) est satisfaite pour les conditions aux limites de Neumann suivantes :

- Les conditions aux limites statiquement uniformes, Static Uniform Boundary Conditions (SUBC) : le vecteur d'effort est imposé sur le bord comme :

$$\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \bar{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{n} \quad \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega \quad (4.13)$$

Soit le problème (4.1)-(4.4) avec les conditions aux limites dépendant de $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}$, par exemple les conditions KUBC (4.11) ou PERIODIC (4.12). Le problème étant linéaire, la solution $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ dépend de 6 composantes du tenseur de déformations macroscopiques $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}$ dans le cas 3D. En appliquant le principe de superposition nous pouvons écrire :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}^{11}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{11} + \mathbf{u}^{22}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{22} + \mathbf{u}^{33}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{33}$$

$$+2\mathbf{u}^{12}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{12} + 2\mathbf{u}^{13}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{13} + 2\mathbf{u}^{23}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{23} \quad (4.14)$$

où $\mathbf{u}^{ij}(\mathbf{x})$ est la solution obtenue en imposant une déformation macroscopique $\bar{\varepsilon}$ avec $\bar{\varepsilon}_{ij} = 1$ et toutes les autres composantes à zéro. Nous avons donc, en posant $\varepsilon^{ij}(\mathbf{x}) = \varepsilon(\mathbf{u}^{ij}(\mathbf{x}))$:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{x}) &= \varepsilon^{11}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{11} + \varepsilon^{22}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{22} + \varepsilon^{33}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{33} \\ &+ 2\varepsilon^{12}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{12} + 2\varepsilon^{13}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{13} + 2\varepsilon^{23}(\mathbf{x})\bar{\varepsilon}_{23} \end{aligned} \quad (4.15)$$

L'expression ci-dessus peut être réécrite sous la forme :

$$\varepsilon(\mathbf{x}) = \mathbb{A}(\mathbf{x}) : \bar{\varepsilon} \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (4.16)$$

où $\mathbb{A}(\mathbf{x})$ est le tenseur de localisation du quatrième ordre reliant les tenseurs de déformations macroscopiques et microscopiques tel que :

$$A_{ijkl}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{ij}^{kl}(\mathbf{x}) \quad (4.17)$$

avec

$$\varepsilon_{ij}^{kl}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} (u_{i,j}^{kl} + u_{j,i}^{kl}) \quad (4.18)$$

4.5.2 Calcul du tenseur élastique effectif

En utilisant la loi de Hooke et (4.16) nous obtenons la relation :

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbb{C}(\mathbf{x}) : \mathbb{A}(\mathbf{x}) : \bar{\varepsilon} \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (4.19)$$

En prenant la moyenne spatiale sur Ω nous obtenons :

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}} = \langle \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) \rangle = \langle \mathbb{C}(\mathbf{x}) : \mathbb{A}(\mathbf{x}) \rangle : \bar{\varepsilon} \quad (4.20)$$

Le tenseur de déformations macroscopique (ou homogénéisé) est identifié comme :

$$\bar{\mathbb{C}}_{KUBC} = \langle \mathbb{C}(\mathbf{x}) : \mathbb{A}_{KUBC}(\mathbf{x}) \rangle \quad (4.21)$$

ou

$$\bar{\mathbb{C}}_{PER} = \langle \mathbb{C}(\mathbf{x}) : \mathbb{A}_{PER}(\mathbf{x}) \rangle \quad (4.22)$$

Ci-dessus, \mathbb{A}_{KUBC} et \mathbb{A}_{PER} sont les tenseurs de localisation obtenus pour des conditions aux limites de type KUBC et PERIODIC, respectivement. Soit $\mathbb{S}(\mathbf{x}) = \mathbb{C}^{-1}(\mathbf{x})$ le tenseur de souplesse. En considérant le problème (4.5)-(4.7) avec les conditions aux limites SUBC, nous avons :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbb{S}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbb{S}(\mathbf{x}) : \mathbb{B}(\mathbf{x}) : \bar{\boldsymbol{\sigma}} \quad (4.23)$$

Alors,

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = \langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) \rangle = \langle \mathbb{S}(\mathbf{x}) : \mathbb{B}(\mathbf{x}) \rangle : \bar{\boldsymbol{\sigma}} \quad (4.24)$$

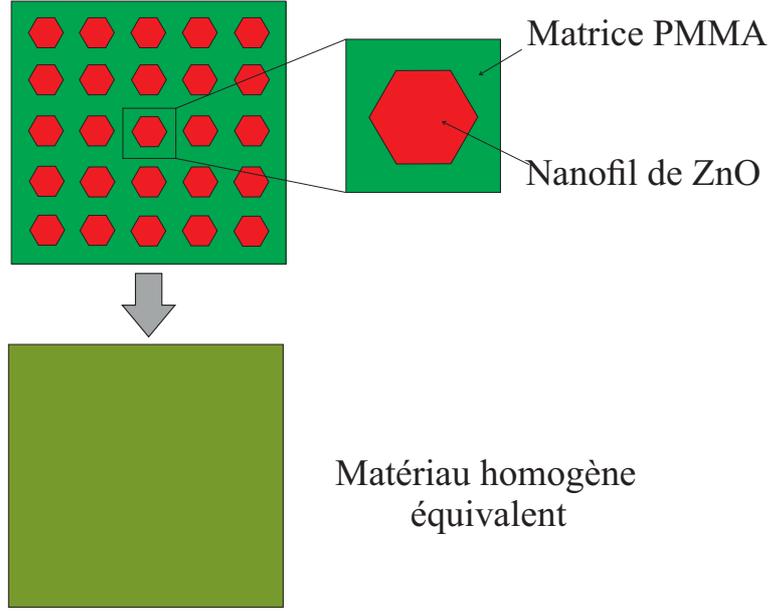


FIGURE 4.11 – Volume élémentaire pour les nanofils alignés dans une matrice polymère, modélisés comme un ensemble périodique.

Ainsi le tenseur d'élasticité effectif peut être exprimé par la forme alternative suivante :

$$\bar{\mathbb{C}}_{SUBC} = \langle \mathbb{C}^{-1}(\mathbf{x}) : \mathbb{B}(\mathbf{x}) \rangle^{-1} \quad (4.25)$$

Si la cellule élémentaire n'est pas un VER (si les valeurs des composantes du tenseur effectif dépendent des conditions aux limites), nous avons les relations suivantes :

$$\bar{\mathbb{C}}_{SUBC} \leq \bar{\mathbb{C}}_{PER} \leq \bar{\mathbb{C}}_{KUBC} \quad (4.26)$$

4.5.3 Résultats

En modélisant l'ensemble des nanofils comme un alignement périodique, la cellule élémentaire pour la matrice incorporant les nanofils peut être définie par un VER comme décrit dans la figure 4.11, où l'inclusion est le nanofil à section hexagonale, dont le tenseur élastique est anisotrope avec les symétries de la wurtzite, et où la matrice de PMMA est un matériau isotrope. Le maillage associé est fourni dans la figure 4.12.

La forme matricielle associée au tenseur du quatrième ordre \mathbb{C} est obtenue en exprimant les relations entre $[\boldsymbol{\sigma}]$ et $[\boldsymbol{\varepsilon}]$. Pour un matériau isotrope, on obtient :

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} (\lambda + 2\mu) & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & (\lambda + 2\mu) & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & (\lambda + 2\mu) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (4.27)$$

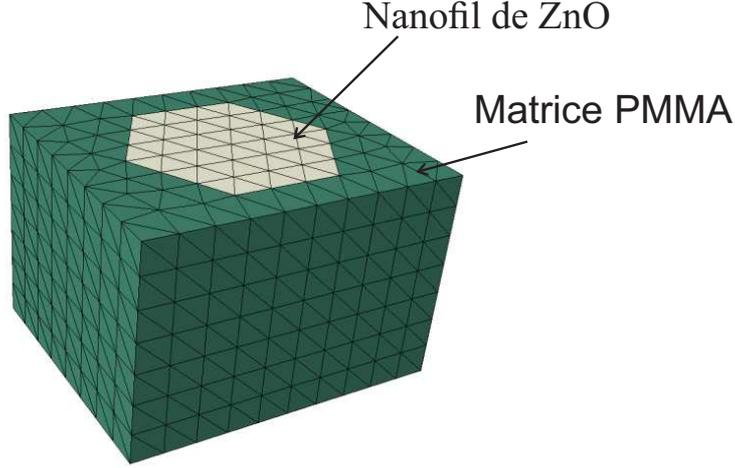


FIGURE 4.12 – Maillage tridimensionnel du VER.

Les valeurs numériques correspondantes sont données par :

$$\mathbf{C}^{PMMA}(GPa) = \begin{bmatrix} 6.93 & 4.24 & 4.24 & 0 & 0 & 0 \\ 4.24 & 6.93 & 4.24 & 0 & 0 & 0 \\ 4.24 & 4.24 & 6.93 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.34 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.34 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.34 \end{bmatrix} \quad (4.28)$$

Pour ZnO (wurtzite), la forme matricielle est donnée par (2.15). Les valeurs numériques correspondantes sont données par :

$$\mathbf{C}^{ZnO}(GPa) = \begin{bmatrix} 203.3 & 117.8 & 103.3 & 0 & 0 & 0 \\ 117.8 & 203.3 & 103.3 & 0 & 0 & 0 \\ 103.3 & 103.3 & 215.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 34 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 34 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 42.75 \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

Nous résolvons le problème (4.1)-(4.4) avec les 6 conditions aux limites suivantes, associées aux 6 composantes indépendantes du tenseur de déformations macroscopique. Pour des raisons de simplicité, nous avons utilisé les conditions aux limites KUBC (linéaires sur les bords du VER), avec :

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(11)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(22)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(33)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(12)} = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(13)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(23)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.31)$$

En appliquant la procédure décrite ci-dessus avec des conditions de type KUBC, on obtient finalement les valeurs numériques suivantes pour le tenseur élastique effectif :

$$\mathbf{C}^{homo}(GPa) = \begin{bmatrix} 10.69 & 6.42 & 6.15 & 0 & 0 & 0 \\ 6.42 & 10.69 & 6.15 & 0 & 0 & 0 \\ 23.25 & 23.25 & 46.87 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3.93 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 9.57 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 11.40 \end{bmatrix} \quad (4.32)$$

Afin de valider notre modèle, nous réalisons deux simulations : (a) une simulation complète (incluant le maillage fin de tous les nanofils individuels et de la matrice, ainsi que de l'électrode), et (b) une simulation utilisant le modèle homogénéisé pour la matériau PMMA/nanofils de ZnO surmonté de l'électrode en cuivre. Pour ces deux simulations, une force de 1 nN est appliquée comme dans les exemples précédents. Nous mesurons le déplacement d'un point de l'électrode suivant la direction x . Nous obtenons pour le modèle homogénéisé : $\Delta u = 10.4$ nm et pour le modèle complet : $\Delta u = 10.38$ nm. Ce très bon accord nous permet de valider le modèle homogénéisé, ainsi que son utilisation pour des simulations plus rapides du système de nanogénérateur. Dans la figure 4.13, les configurations déformées (exagérées) pour les deux modèles sont présentées, ainsi que les champs de déformations. Il est normal que les amplitudes de déformations représentées pour les deux modèles soient différentes, car dans le modèles complet les gradients de déformation sont beaucoup plus importants localement en raison des hétérogénéités.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé des modélisations de dispositifs de récupération d'énergie à base de nanofils, en se basant sur les travaux expérimentaux récents de Lanza et al. [91]. Les modèles continus éléments finis piézoélectriques développés dans le chapitre 2 ont été utilisés, bien que les effets de surface n'aient pas été pris en compte en raison d'une part des grands diamètres de nanofils utilisés dans les expérimentations, et d'autre part en raison de l'interface polymère/nanofils qui reste encore à caractériser. Les modélisations éléments finis réalisées ont permis d'obtenir des indications comme les valeurs de potentiel maximales dans le système en fonction de certains paramètres de conception (rapport longueur/diamètre des nanofil, hauteur de PMMA, etc). En vue de réaliser des simulations plus efficacement pour des optimisations futures de systèmes, nous avons également proposé une démarche d'homogénéisation pour remplacer les nanofils et la matrice de PMMA par un matériau équivalent élastique. Ces développements et les résultats obtenus nécessitent d'être validés par les expérimentations menées dans le cadre de la collaboration initiée avec H.L. Duan et M. Lanza à l'Université de Pékin, Chine, et constituent une première étape vers des modélisations plus réalistes de nano générateurs.

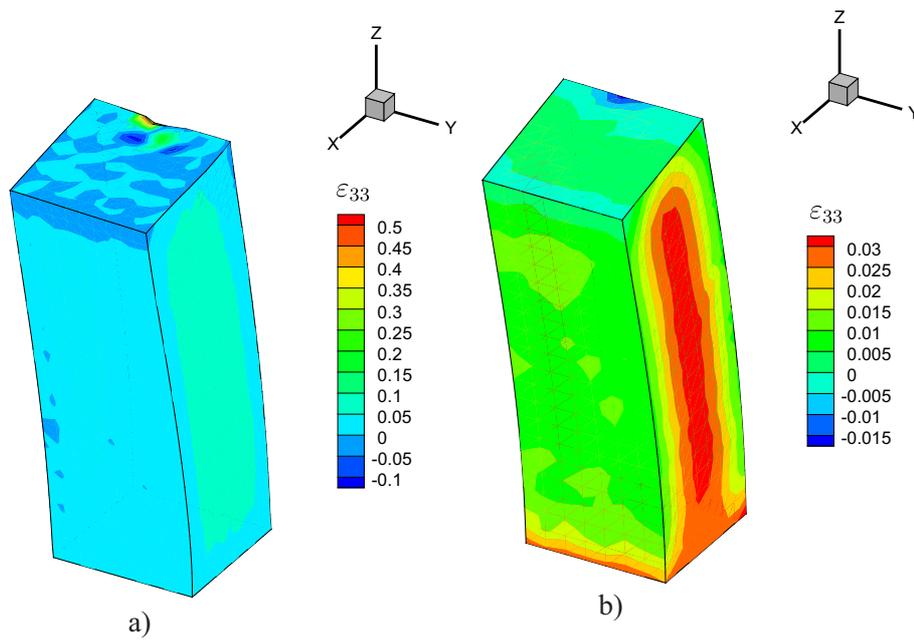


FIGURE 4.13 – Comparaison entre modèles complet et modèle homogénéisé (matrice PMMA+nanofils ZnO remplacés par un matériau homogène équivalent) : champ de déformations ϵ_{33} ; (a) modèle complet ; (b) modèle homogénéisé.

Conclusion générale et perspectives

4.7 Conclusions

Dans ce travail de thèse, un cadre multi-échelle a été proposé pour la modélisation des nanostructures élastiques et piézoélectriques présentant des effets de taille. Ces effets concernent des augmentations des propriétés effectives avec les tailles caractéristiques des nanostructures, comme par exemple le diamètre des nanofils ou les épaisseurs dans les nano composites stratifiés. Les calculs *ab initio* étant extrêmement coûteux pour les systèmes de très grandes tailles faisant intervenir un nombre important d'atomes, il n'est pas envisageable avec les moyens de calculs actuels de réaliser des modélisations complètes de systèmes complexes tels que des dispositifs de récupération d'énergie à base de nanofils. L'objectif principal de ce travail a donc été de développer des modèles continus capables de reproduire certains effets apparaissant pour de petites échelles dans les nanostructures, essentiellement liés aux surfaces et aux interfaces en raison du rapport important surface sur volume lorsque la taille atteint quelques dizaines de nanomètres. Le principal avantage des modèles continus est qu'ils peuvent être résolus efficacement par des techniques numériques comme la méthode des éléments finis, à de très faibles coûts de calculs. L'originalité des travaux présentés ici a été de développer une approche multi échelle combinant la mécanique des milieux continus avec des modélisations à l'échelle atomique et des calculs *ab initio*. Au cours des différents développements, les calculs *ab initio* servent à la fois à l'identification de coefficients utilisés dans les modèles continus, et à leur validation, par la résolution de systèmes complètement décrits à l'échelle atomique. Concrètement, les développements et les résultats suivants ont pu être obtenus :

1. La construction d'un modèle piézoélectrique capable de capturer les effets de taille aux très petites échelles dans les nanofils, par introduction d'un modèle d'énergie de surface approprié.
2. La proposition d'une méthodologie permettant d'identifier les coefficients du modèle surfacique piézoélectrique à partir de calculs *ab initio* basés sur la théorie des phases de Berry.
3. Le développement d'un modèle de nano composite stratifié présentant des effets de taille associés à la modification des propriétés élastiques et de son identification par calculs *ab initio*.
4. L'application de la méthodologie multi échelle développée pour les nanofils homogènes aux nanofils hétérogènes revêtus.
5. Une première proposition de modélisation pour des dispositifs de récupération d'énergie à base de nanofils, comprenant une étape d'homogénéisation

du matériau équivalent incluant les nanofils incorporés dans une matrice polymère (PMMA).

4.8 Perspectives

Ce travail de thèse ouvre de nombreuses perspectives, d'une part concernant les développements théoriques et méthodologiques associés à la modélisation multi échelle des nanostructures, et d'autre part des applications potentielles à l'étude et la conception des dispositifs à base de nanofils piézoélectriques pour la récupération d'énergie. Concernant les développements théoriques, le cadre piézoélectrique linéaire de la modélisation des nanostructures pourrait être étendu à d'autres comportements mécaniques (non linéaires, dynamiques) et multi physiques (couplages mécanique-thermique, mécanique magnétique, optique...). Un point crucial pour les applications aux systèmes incluant des nanofils dans des matrices polymères est la caractérisation des effets de l'interface nanofils/polymères. La difficulté réside ici dans la très grande complexité associée à la modélisation des chaînes polymère pour les calculs *ab initio* et les aspects stochastiques liés. Enfin, les applications aux systèmes de récupération d'énergie électro mécaniques à base de nanofils présentés dans ce travail nécessiteront d'être développés et validés par des expérimentations. Des perspectives en ce sens sont envisagées d'une part avec l'initiation d'une collaboration entre le MSME et l'Université de Pékin (College of Engineering) et d'autre part avec un projet de collaboration entre le MSME, l'IMEP-LAHC de Grenoble et le CRHEA de Sophia Antipolis.

Bibliographie

- [1] R. Agrawal, P. Bei, E. E. Gdoutos, and H. D. Espinosa. Elasticity size effects in ZnO nanowires - A combined experimental-computational approach. *Nano Letters*, 8(11) :3668–3674, 2008.
- [2] R. Agrawal and H. D. Espinosa. Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. a first principles investigation. *Nano Letters*, 11(2) :786–790, 2011.
- [3] R. Agrawal, B. Peng, and E.E. Gdoutos and H.D. Espinosa. E elasticity size effects in ZnO nanowires - a combined experimental - computational approach. *Nano Letters*, 8(11) :3668–3674, 2008.
- [4] R. Agrawal, B. Peng, and H. D. Espinosa. Experimental-computational investigation of ZnO nanowires strength and fracture. *Nano Letters*, 9(12) :4177–4183, 2009.
- [5] J. Arbiol, C. Magen, P. Becker, G. Jacopin, A. Chernikov, S. Schafer, F. Furtmayr, M. Tchernycheva, L. Rigutti, J. Teubert, S. Chatterjee, J. R. Morante, and M. Eickhoff. Self-assembled GaN quantum wires on GaN/AlN nanowire templates. *Nanoscale*, 4 :7517–7524, 2012.
- [6] G. Ardilla, R. Hinchet, M. Mouis, and L. Montès. Scaling prospects in mechanical energy harvesting with piezo nanowires. *European Physics Journal-Applied Physics*, 63 :14407, 2013.
- [7] S. Ashraf, A. C. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, P. R. Chalker, P. Beahan, S. Hindley, R. Odedra, P. A. Williams, and P. N. Heys. MOCVD of vertically aligned ZnO nanowires using bidentate ether adducts of dimethylzinc. *Chemical Vapor Deposition*, 17(1-3) :45–53, 2011.
- [8] Y. Benveniste. The effective mechanical behaviour of composite materials with imperfect contact between the constituents. *Mechanics of Materials*, 4(2) :197–208, 1985.
- [9] Y. Benveniste. A general interface model for a three-dimensional curved thin anisotropic interphase between two anisotropic media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(4) :708 – 734, 2006.
- [10] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical Review B*, 56 :R10024–R10027, 1997.

- [11] Ghania Boucekkine. *Méthodes de la chimie quantique. Dossier Techniques de l'ingénieur*. 2012.
- [12] S. Brisard, L. Dormieux, and D. Kondo. Hashin-shtrikman bounds on the shear modulus of a nanocomposite with spherical inclusions and interface effects. *Computational Materials Science*, 50(2) :403–410, 2010.
- [13] A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur. Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices. *Journal of Applied Physics*, 81(9) :6332–6338, 1997.
- [14] M. Cadek, J.N. Coleman, K.P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister anf A. Fonseca, J.B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, and W.J. Blau. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes : the role of nanotube surface area. *Nano Letters*, 4 :353–356, 2004.
- [15] R. C. Cammarata, K. Sieradzki, and F. Spaepen. *Journal of applied physics*, 87 :1227–1234, 2000.
- [16] R.C. Cammarata. Surface and interface stress effects in thin films. *Progress in Surface Science*, 46 :1–38, 1994.
- [17] Y. Cao and D. Jena. High-mobility window for two-dimensional electron gases at ultrathin AlN/GaN heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 90(18) :182112, 2007.
- [18] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang, and J. P. Tu. Syntheses and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bulk nanocomposites with laminated nanostructure. *Applied Physics Letters*, 92(14) :143106, 2008.
- [19] G. Carlotti, D. Fioretto, G. Socino, and E. Verona. Brillouin scattering determination of the whole set of elastic constants of a single transparent film of hexagonal symmetry. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 7(48) :9147, 1995.
- [20] S. D. Carnevale, J. Yang, P. J. Phillips, M. J. Mills, and R. C. Myers. Three-dimensional GaN/AlN nanowire heterostructures by separating nucleation and growth processes. *Nano Letters*, 11(2) :866–871, 2011.
- [21] M. Catti, Y. Noel, and R. Dovesi. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(11) :2183 – 2190, 2003.
- [22] R. Pandeyyand M. Causa', N.M. Harrison, and M. Seel. The high-pressure phase transitions of silicon and gallium nitride : a comparative study of hartree-fock and density functional calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8 :3993–4000, 1996.
- [23] H. Chang, Z. Sun, K. Y.-F. Ho, X. Tao, F. Yan, W.-M. Kwok, and Z. Zheng. A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure. *Nanoscale*, 3 :258–264, 2011.

- [24] C.-H. Chen, S.-J. Chang, S.-P. Chang, M.-J. Li, I.-C. Chen, T.-J. Hsueh, and C.-L. Hsu. Electroluminescence from n-ZnO nanowires/p-GaN heterostructure light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 95(22) :223101, 2009.
- [25] C.-Y. Chen, G. Zhu, Y. Hu, J.-W. Yu, J. Song, K.-Y. Cheng, L.-H. Peng, L.-J. Chou, and Z. L. Wang. Gallium nitride nanowire based nanogenerators and light-emitting diodes. *ACS Nano*, 6(6) :5687–5692, 2012.
- [26] C.Q. Chen, Y. Shi, Y.S. Zhang, J. Zhu, and Y.J. Yan. Size dependence of Young’s modulus in ZnO nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :075505, 2006.
- [27] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, and S. J. Young. Optoelectronic characteristics of {UV} photodetector based on ZnO nanowire thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 479 :674 – 677, 2009.
- [28] T. Chen, M.-S. Chiu, and C.-N. Weng. Derivation of the generalized Young-Laplace equation of curved interfaces in nanoscaled solids. *Journal of Applied Physics*, 100 :074308, 2006.
- [29] H.-M. Cheng, W.-H. Chiu, C.-H. Lee, S.-Y Tsai, and W.-F. Hsieh. Formation of branched ZnO nanowires from solvothermal method and dye-sensitized solar cells applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(42) :16359–16364, 2008.
- [30] F.-H. Chu, C.-H. Huang, C.-L. Hsin, C.-W. Wang, S.-Y. Yu, P.-H. Yeh, and W.-W. Wu. Well-aligned ZnO nanowires with excellent field emission and photocatalytic properties. *Nanoscale*, 4(5) :1471–1475, 2012.
- [31] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Applied Physics Letters*, 81(10) :1869–1871, 2002.
- [32] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi. Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Physical Review B*, 50 :10715–10721, 1994.
- [33] S. Cuenot, C. Frétiigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten. Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. *Physical Review B*, 69 :165410, 2004.
- [34] S. Dai, M. L. Dunn, and H. S. Park. Piezoelectric constants for ZnO calculated using classical polarizable core-shell potentials. *Nanotechnology*, 21(44) :445707, 2010.
- [35] S. Dai, M. Gharbi, P. Sharma, and H. S. Park. Surface piezoelectricity : Size effects in nanostructures and the emergence of piezoelectricity in non-piezoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 110(10) :104305–104305, 2011.
- [36] R. Dingreville, J. Qu, and M. Cherkaoui. Surface free energy and its effects on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and film. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53 :1827–1854, 2005.

- [37] L. Dormieux and D. Kondo. Non linear homogenization approach of strength of nanoporous materials with interface effects. *International Journal of Engineering Science*, 71 :102–110, 2013.
- [38] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunderd, and C. M. Z-Wilson. Crystal : a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Z. Kristallogr.*, 220 :571–573, 2005.
- [39] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Z-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D’Arco, and M. Llunell. Crystal06 user’s manual, university of torino, torino. 2006.
- [40] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Z-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Marrison, I. J. Bush, Ph. D’Arco, and M. Llunell. Crystal09 user’s manual. University of Torino, Torino, 2009.
- [41] H. L. Duan, J. Wang, Z. P. Huang, and B. L. Karihaloo. Eshelby formalism for nano-inhomogeneities. *Proceeding of the Royal Society A*, 461(2062) :3335–3353, 2005.
- [42] H.L. Duan, X. Yi, Z.P. Huang, and J. Wang. A unified scheme for prediction of effective moduli of multiphase composites with interface effects. part i : Theoretical framework. *Mechanics of Material*, 39 :81–95, 2007.
- [43] J. W. Elam, Z. A. Sechrist, and S. M. George. ZnO/Al₂O₃ nanolaminates fabricated by atomic layer deposition : growth and surface roughness measurements. *Thin Solid Films*, 414(1) :43 – 55, 2002.
- [44] H. D. Espinosa, R. A. Bernal, and M. M-Jolandan. A review of mechanical and electromechanical properties of piezoelectric nanowires. *Advanced Materials*, 24 :4656–4675, 2012.
- [45] C. Falconi, G. Mantini, A. D’Amico, and Z. L. Wang. Studying piezoelectric nanowires and nanowalls for energy harvesting. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 139(2) :511 – 519, 2009.
- [46] Z. Fan, J. C. Ho, T. Takahashi, R. Yerushalmi, K. Takei, A. C. Ford, Y. L. Chueh, and A. Javey. Toward the development of printable nanowire electronics and sensors. *Advanced Materials*, 21(37) :3730–3743, 2009.
- [47] F. Fang, J. Futter, A. Markwitz, and J. Kennedy. UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method. *Nanotechnology*, 20(24) :245502, 2009.
- [48] P. Fei, P.-H. Yeh, J. Zhou, S. Xu, Y. Gao, J. Song, Y. Gu, Y. Huang, and Z. L. Wang. Piezoelectric potential gated field-effect transistor based on a free-standing ZnO wire. *Nano Letters*, 9(10) :3435–3439, 2009.
- [49] P.J. Feibelman. Pulay-type formula for surface stress in a local-density-functional, linear combination of atomic orbitals, electronic-structure calculation. *Physical Review B*, 44 :3916–3925, 1991.

- [50] S. P. Fillery, H. Koerner, L. Drummy, E. Dunkerley, M. F. Durstock, D. F. Schmidt, and R. A. Vaia. Nanolaminates : Increasing dielectric breakdown strength of composites. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(3) :1388–1396, 2012.
- [51] H. Fu and L. Bellaiche. First-principles determination of electromechanical responses of solids under finite electric fields. *Physical Review Letters*, 91 :057601, 2003.
- [52] P. X. Gao, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang. Nanowire piezoelectric nanogenerators on plastic substrates as flexible power sources for nanodevices. *Advanced Materials*, 19(1) :67–72, 2007.
- [53] Y. Gao and Z. L. Wang. Electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire. the fundamental theory of nanogenerator and nanopiezotronics. *Nano Letters*, 7(8) :2499–2505, 2007.
- [54] Y.-W. Gao and X.-D. Jia. Thermoelectric properties of polycrystalline thin films under an external magnetic field. *Journal of Electronic Materials*, 41(3) :552–559, 2012.
- [55] Z. Gao, J. Zhou, y. Gu, P. Fei, Y. Hao, G. Bao, and Z. L. Wang. Effects of piezoelectric potential on the transport characteristics of metal-ZnO nanowire-metal field effect transistor. *Journal of Applied Physics*, 105(11), 2009.
- [56] C. Gatti, V. R. Saunders, , and C. Roetti. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals : The case of urea. *he Journal of Chemical Physics*, 101 :10686, 1994.
- [57] R. Ghosh, M. Dutta, and D. Basak. Self-seeded growth and ultraviolet photoresponse properties of ZnO nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, 91(7) :073108, 2007.
- [58] S. T. Gu and Q. C. He. Interfacial discontinuity relations for coupled multifield phenomena and their application to the modeling of thin interphases as imperfect interfaces. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(7) :1413 – 1426, 2011.
- [59] M.E. Gurtin and A.I. Murdoch. A continuum theory of elastic material surfaces. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 57 :291–323, 1975.
- [60] J.C. Hamilton and W.G. Wolfer. Theories of surface elasticity for nanoscale objects. *Surface Science*, 603 :1284–1291, 2009.
- [61] Z. Hashin. Thermoelastic properties of fiber composites with imperfect interface. *Mechanics of Materials*, 8(4) :333 – 348, 1990.
- [62] Z. Hashin. Thermoelastic properties of particulate composites with imperfect interface. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 39(6) :745 – 762, 1991.

- [63] Z. Hashin. Thin interphase/imperfect interface in elasticity with application to coated fiber composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(12) :2509 – 2537, 2002.
- [64] Q. C. He. Mécanique des interfaces. *Cours de Master de l'Université de Marne-la- Vallée*, 2006.
- [65] Y. He, Y. Zhao, C. Fan, J. Kang, R. Han, and X. Liu. Performance evaluation of GaAs-GaP core-shell-nanowire field-effect transistors. *IEEE Transactions on electron devices*, 56 :1199–1203, 2009.
- [66] Z. He, L. Dormieux, E. Lemarchand, and D. Kondo. A poroelastic model for the effective behavior of granular materials with interface effect. *Mechanics Research Communications*, 43 :41–45, 2012.
- [67] C. Herring. The use of classical macroscopic concepts in surface energy problems. In : Gomer, R. and Smith, C.S. (Eds.), *Structure and Properties of Solid Surfaces*. The University of Chicago Press, Chicago., pages 5 – 81, 1953.
- [68] D. Herzbach and M. H. Müser. Piezoelectric coefficients by molecular dynamics simulations in the constant stress ensemble : A case study of quartz. *Computer Physics Communications*, 174(1) :17 – 23, 2006.
- [69] N. A. Hill and U. Waghmare. First-principles study of strain-electronic interplay in ZnO : Stress and temperature dependence of the piezoelectric constants. *Physical Review B*, 62 :8802–8810, 2000.
- [70] M.-T. Hoang, J. Yvonnet, A. Mitrushchenkov, and G. Chambaud. First-principles based multiscale model of piezoelectric nanowires with surface effects. *Journal of Applied Physics*, 113(1) :-, 2013.
- [71] Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, L. Lin, L. R. Snyder, and Z. L. Wang. A nanogenerator for energy harvesting from a rotating tire and its application as a self-powered pressure/speed sensor. *Advanced Materials*, 23 :4068–4071, 2011.
- [72] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, G. Zhu, and Z. L. Wang. High-output nanogenerator by rational unipolar assembly of conical nanowires and its application for driving a small liquid crystal display. *Nano Letters*, 10 :5025–5031, 2010.
- [73] C.-T. Huang, J. Song, W.-F. Lee, Y. Ding, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen, and Z. L. Wang. GaN nanowire arrays for high-output nanogenerators. *Journal of the American Chemical Society*, 132(13) :4766–4771, 2010.
- [74] Y. Huang, X. Bai, and Y. Zhang. In situ mechanical properties of individual ZnO nanowires and the mass measurement of nanoparticles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :L179–L184, 2006.
- [75] H. Iwanaga, A. Kunishige, and S. Takeuchi. Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals. *Journal of Materials Science*, 35 :2451, 2000.

- [76] J. A. Christman, R. R. Woolcott, A. I. Kingon, and R. J. Nemanich. Piezoelectric measurements with atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 73(26) :3851–3853, 1998.
- [77] J. E. Jaffe. Ab initio prediction of GaN (10 $\bar{1}$ 0) and (110) anomalous surface relaxation. *Physical Review B*, 53 :R4209, 1996.
- [78] J. E. Jaffe, N. M. Harrison, and A. C. Hess. Ab initio study of ZnO 10 $\bar{1}$ 0 surface relaxation. *Physical Review B*, 49 :11153–11158, 1994.
- [79] J. E. Jaffe and A. C. Hess. Hartree-fock study of phase changes in zno at high pressure. *Physical Review B*, 48 :7903, 1993.
- [80] T. J. Kang, J.-W. Yoon, D.-I. Kim, S. S. Kum, Y.-H. Huh, J.-H. Hahn, S. H. Moon and H.-Y. Lee, and Y. H. Kim. Sandwich-type laminated nanocomposites developed by selective dip-coating of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 19(3) :427–432, 2007.
- [81] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin. Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40(13-14) :3647 – 3679, 2003.
- [82] S. Keller, S. Heikman, I. Shen, I. P. Smorchkova, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra. GaN-GaN junctions with ultrathin AlN interlayers : Expanding heterojunction design. *Applied Physics Letters*, 80(23) :4387–4389, 2002.
- [83] N. M. Kiasari, S. Soltanian, B. Gholamkhash, and P. Servati. Room temperature ultra-sensitive resistive humidity sensor based on single zinc oxide nanowire. *Sensors and Actuators A : Physical*, 182 :101 – 105, 2012.
- [84] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt. Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*, 47 :1651–1654, 1993.
- [85] K. Kitamura, T. Yatsui, M. Ohtsu, and G.-C. Yi. Fabrication of vertically aligned ultrafine ZnO nanorods using metal-organic vapor phase epitaxy with a two-temperature growth method. *Nanotechnology*, 19(17) :175305, 2008.
- [86] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47 :558, 1996.
- [87] K. Kukli, J. Ihanus, M. Ritala, and M. Leskela. Tailoring the dielectric properties of HfO₂-Ta₂O₅ nanolaminates. *Applied Physics Letters*, 68 :3737, 1996.
- [88] S.-S. Kwon, W.-K. Hong, S. Jo, J. Maeng, T.-W. Kim, S. Song, and T. Lee. Piezoelectric effect on the electronic transport characteristics of ZnO nanowire field-effect transistors on bent flexible substrates. *Advanced Materials*, 20(23) :4557–4562, 2008.

- [89] I. Wang, X. Zhang, S. Zhao, G. Zhou, Y. Zhou, and J. Qi. Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives. *Applied Physics Letters*, 86(2) :–, 2005.
- [90] V. Lacivita, A. Erba, Y. Noël, R. Orlando, Ph. D’Arco, and R. Dovesi. Zinc oxide nanotubes : An ab initio investigation of their structural, vibrational, elastic, and dielectric properties. *The Journal of Chemical Physics*, 138 :–, 2013.
- [91] M. Lanza, M. Reguant, G. Zou, P. Lv, H. Li, R. Chin, H. Liang, D. Yu, Y. Zhang, Z. Liu, and H. Duan. High performance piezoelectric nanogenerators using two-dimensional flexible top electrodes. *Advanced Materials Interfaces*, page 1300101, 2014.
- [92] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and C.L. Wang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature*, 420(6911) :57–61, 2002.
- [93] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature materials*, 4(6) :455–459, 2005.
- [94] M. Lee, J. Bae, J. Lee, C.-S. Lee, S. Hong, and Z. L. Wang. Self-powered environmental sensor system driven by nanogenerators. *Energy and Environment Science*, 4 :3359–3363, 2011.
- [95] S. Lee, R. Hinchet, Y. Lee, Y. Yang, Z.-H. Lin, G. Ardilla, L. Montès, M. Mouis, and Z.L. Wang. Ultrathin nanogenerators as self-powered/active skin sensors for tracking eye ball motion. *Advanced Functional Materials*, 24(8) :1163–1168, 2014.
- [96] I. N. Levine. *Quantum Chemistry. Fifth Edition.* 2000.
- [97] C. Li, W. Guo, Y. Kong, and H. Gao. Size-dependent piezoelectricity in zinc oxide nanofilms from first-principles calculations. *Applied Physics Letters*, 90, 2007.
- [98] H. Li, Q. Zhao, W. Wang, H. Dong, D.S. Xu, G.J. Zou, H.L. Duand, and D.P. Yu. Novel planar-structure electrochemical devices for highly flexible semitransparent power generation/storage sources. *Nano Letters*, 13 :1271–1277, 2013.
- [99] W. Li, O. Auciello, R.N. Premnath, and B. Kabius. Giant dielectric constant dominated by maxwell-wagner relaxation in Al₂O₃-TiO₂ nanolaminates synthesized by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 96 :162907, 2007.
- [100] X.-F. Li, B.-L. Wang, and K.Y. Lee. Size effects of the bending stiffness of nanowires. *Journal of Applied Physics*, 105 :074306, 2009.
- [101] Y. Li, F. D. Valle, M. Simonnet, I. Yamada, and J.-J. Delaunay. High-performance uv detector made of ultra-long ZnO bridging nanowires. *Nanotechnology*, 20(4) :045501, 2009.

- [102] Y. Li, J. Xiang, F. Qian, S. Gradecak, Y. Wu, H. Yan, D. A. Blom, and C. M. Lieber. Dopant-free GaN/AlN/AlGaIn radial nanowire heterostructures as high electron mobility transistors. *Nano Letters*, 6(7) :1468–1473, 2006.
- [103] Y.-F. Lin, J. Song, Y. Ding, S.-Y. Lu, and Z. L. Wang. Piezoelectric nanogenerator using CdS nanowires. *Applied Physics Letters*, 92(2) :-, 2008.
- [104] J. Liu, P. Fei, J. Zhou, R. Tummala, and Z. L. Wang. Toward high output-power nanogenerator. *Applied Physics Letters*, 92(17) :-, 2008.
- [105] C.-Y. Lu, S.-P. Chang, S.-J. Chang, T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, Y.-Z. Chiou, and I.-C. Chen. A lateral ZnO nanowire UV photodetector prepared on a ZnO :Ga/glass template. *Semiconductor Science and Technology*, 24(7) :075005, 2009.
- [106] R. J. M-Hwa, Y.-C. Tseng, and C.-H. Wu. Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates. *Composites Science and Technology*, 65(5) :775 – 779, 2005.
- [107] L. Mateu and F. Moll. Review of energy harvesting techniques and applications for microelectronics. In *Proc. SPIE*, volume 5837, pages 359–373, 2005.
- [108] B. Mazumder, M. H. Wong, C. A. Hurni, J. Y. Zhang, U. K. Mishra, and J. S. Peck. Asymmetric interfacial abruptness in N-polar and Ga-polar GaN/AlN/GaN heterostructures. *Applied Physics Letters*, 101(9) :-, 2012.
- [109] L. E. McNeil, M. Grimsditch, and R. H. French. Vibrational spectroscopy of aluminum nitride. *Journal of the American Ceramics Society*, 76 :1132, 1993.
- [110] X. Q. Meng, H. Peng, Y. Q. Gai, and J. Li. Influence of ZnS and MgO shell on the photoluminescence properties of ZnO core/shell nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(3) :1467–1471, 2010.
- [111] J.-C. Michel, H. Moulinec, and P. Suquet. Effective properties of composite materials with periodic microstructure : a computational approach. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 114 :109–143, 1999.
- [112] R. E. Miller and V. B. Shenoy. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotechnology*, 11 :139–147, 2000.
- [113] G.M. Milton. The theory of composites. *Cambridge University Press, Cambridge*, 2002.
- [114] A. Mitrushchenkov, G. Chambaud, J. Yvonnet, and Q.-C. He. Towards an elastic model of wurtzite AlN nanowires. *Nanotechnology*, 21(25) :255702, 2010.
- [115] A. Mitrushchenkov, R. Linguerrì, and G. Chambaud. Piezoelectric properties of AlN, ZnO, and $\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ nanowires by first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(17) :6883–6886, 2009.

- [116] M. Miyoshi, H. Ishikawa, T. Egawa, K. Asai, M. Mouri, T. Shibata, M. Tanaka, and O. Oda. High-electron-mobility AlGaN / AlN / GaN heterostructures grown on 100-mm-diam epitaxial AlN/sapphire templates by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 85(10) :1710–1712, 2004.
- [117] B. Montanari, C. Civalleri, C.M. Zicovich-Wilson, and R. Dovesi. Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum α -Al₂O₃. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106 :1703–1714, 2006.
- [118] A. I. Murdoch. A thermodynamical theory of elastic material interfaces. *Q. J. Mech. Appl. Math.*, 29 :245–275, 1976.
- [119] D. Music and J. M. Schneider. The correlation between the electronic structure and elastic properties of nanolaminates. *JOM*, 59(7) :60–64, 2007.
- [120] C.W. Na, H.-S. Woo, I.-D. Kim, and J.-H. Lee. Selective detection of NO₂ and C₂H₅OH using a Co₃O₄-decorated ZnO nanowire network sensor. *Chemical Communications*, 47 :5148–5150, 2011.
- [121] N. Nakamura, H. Ogi, and M. Hirao. Elastic, anelastic, and piezoelectric coefficients of GaN. *Journal of Applied Physics*, 111(1) :013509, 2012.
- [122] Y. Noel, M. Llunell, R. Orlando, Ph. D’Arco, and R. Dovesi. Eperformance of various hamiltonians in the study of the piezoelectric properties of crystalline compounds. *Physical Review B*, 66 :214107, 2002.
- [123] T. Palacios. Beyond the AlGaIn/GaN HEMT : new concepts for high-speed transistors. *Physica Status Solidi (a)*, 206(6) :1145–1148, 2009.
- [124] J. Y. Park, Y. K. Park, and S. S. Kim. Formation of networked ZnO nanowires by vapor phase growth and their sensing properties with respect to {CO}. *Materials Letters*, 65 :2755 – 2757, 2011.
- [125] K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G.-T. Hwang, S.-J. L. Kang, Z. L. Wang, and K. J. Lee. Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates. *Nano Letters*, 10(12) :4939–4943, 2010.
- [126] W. F. Pergers, J. Criswell, B. Civalleri, and R. Dovesi. Ab initio calculations of elastic constants of crystalline systems with the crystal code. *Comp. Phys. Comm.*, 180 :1753–1759, 2009.
- [127] E. W. Petersen, E. M. Likovich, K. J. Russell, and V. Narayanamurti. Growth of ZnO nanowires catalyzed by size-dependent melting of au nanoparticles. *Nanotechnology*, 20(40) :405603, 2009.
- [128] P. Podsiadlo, Z. Tang, B. S. Shim, and N. A. Kotov. Counterintuitive effect of molecular strength and role of molecular rigidity on mechanical properties of layer-by-layer assembled nanocomposites. *Nano Letters*, 7(5) :1224–1231, 2007.

- [129] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, K. L. Choy, S. Y. Pung, V. Engels, M. Cabaj, A. E. H. Wheatley, and J. C. Schouten. ZnO based nanowires grown by chemical vapour deposition for selective hydrogenation of acetylene alcohols. *Catalysis Science & Technology*, 1(5) :768–777, 2011.
- [130] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C-Y. Wen, and C. M. Lieber. Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *Nano Letters*, 5(11) :2287–2291, 2005.
- [131] F. Qian, S. Gradecak, H.-G. Park, Y. Dong, Y. Ding, Zhong Z. L. Wang, and C. M. Lieber. Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers. *Nature material*, 7 :701–706, 2008.
- [132] H. Le Quang and Q.-C. He. Size-dependent effective thermoelastic properties of nanocomposites with spherically anisotropic phases. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(9) :1899–1931, 2007.
- [133] C.D. Reddy, A. Ramasuramaniam, VB Shenoy, and Y.-W. Zhang. Edge elastic properties of defect-free single-layer graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 94 :101904, 2009.
- [134] M. Riaz, J. Song, O. Nur, Z. L. Wang, and M. Willander. Study of the piezoelectric power generation of ZnO nanowire arrays grown by different methods. *Advanced Functional Materials*, 21 :628–633, 2010.
- [135] L. Rigutti, G. Jacopin, L. Largeau, E. Galopin, A. D. Bugallo, F. H. Julien, J.-C. Harmand, F. Glas, and M. Tchernycheva. Correlation of optical and structural properties of GaN/AlN core-shell nanowires. *Physical Review B*, 83 :155320, 2011.
- [136] D. Riihela, M. Ritala, R. Matero, and M. Leskela. Analysis of AlN thin films by combining TOF-ERDA and NRB techniques. *Thin Solid Films*, 7, 1996.
- [137] G. Romano, G. Mantini, A. D. Carlo, A. D’Amico, C. Falconi, and Z. L. Wang. Piezoelectric potential in vertically aligned nanowires for high output nanogenerators. *Nanotechnology*, 22(46) :465401, 2011.
- [138] M. Rosini and R. Magri. Surface effects on the atomic and electronic structure of unpassivated GaAs nanowires. *ACS Nano*, 4(10) :6021–6031, 2010.
- [139] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, and J. M. Xu. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33) :14037–14047, 1996.
- [140] E. Ruiz, S. Alvarez, and P. Alemany. Electronic structure and properties of aln. *Physical Review B*, 49 :7115, 1994.
- [141] B.A. Samuel, A.V. Desai, and M.A. Haque. Design and modeling of a MEMS pico-Newton loading/sensing device. *Sens. Actuators A*, 127(1) :155–162, 2006.

- [142] M. A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, and U. Gösele. Finite element method calculations of ZnO nanowires for nanogenerators. *Applied Physics Letters*, 92(12) :–, 2008.
- [143] D. A. Scrymgeour and J. W. P. Hsu. Correlated piezoelectric and electrical properties in individual ZnO nanorods. *Nano Letters*, 8(8) :2204–2209, 2008.
- [144] P. Sharma and S. Ganti. Size-dependent Eshelby’s tensor for embedded nano-inclusions incorporating surface/interface energies. *Journal of Applied Mechanics ASME*, 71 :663–671, 2004.
- [145] P. Sharma, S. Ganti, and N. Bhate. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities. *Applied Physics Letters*, 82 :535–537, 2003.
- [146] L. Shen, S. Heikman, B. Moran, R. Coffie, N.-Q. Zhang, D. Buttari, I. P. Smorchkova, S. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra. AlGa_N/AlN/GaN high-power microwave HEMT. *Electron Device Letters, IEEE*, 22(10) :457–459, 2001.
- [147] V. B. Shenoy. Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces. *Physical Review B*, 71 :094104, 2005.
- [148] D. Shia, C. Y. Hui, and E. P. Giannelis S. D. Burnside. An interface model for the prediction of Young’s modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites. *Polymer Composites*, 19(5) :608–617, 1998.
- [149] K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, and H. Okumura. First-principles study on piezoelectric constants in strained BN, AlN, and GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(12A) :L1421, 1998.
- [150] R Shuttleworth. The surface tension of solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63(5) :444, 1950.
- [151] R.P. Singh, M. Zhang, and D. Chan. Toughening of a brittle thermosetting polymer : effects of reinforcement particle size and volume fraction. *J. Mater. Sci.*, 37 :781–788, 2002.
- [152] N. Sköld, L. S. Karlsson, M. W. Larsson, M.-E. Pistol, W. Seifert, J. Tragrdh, and L. Samuelson. Growth and optical properties of strained GaAsGa_xIn_{1-x}P core/shell nanowires. *Nano Letters*, 5(10) :1943–1947, 2005.
- [153] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, and A. Garcia. The Siesta method for ab initio order-N materials simulations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :2745–2779, 2002.
- [154] J. Song, X. Wang, E. Riedo, and Wang Z.L. Elastic properties of vertically aligned nanowires. *Nano Letters*, 5(10) :1954–1958, 2005.
- [155] J. Song, J. Zhou, and Z. L. Wang. Piezoelectric and semiconducting coupled power generating process of a single ZnO belt/wire. a technology for harvesting electricity from the environment. *Nano Letters*, 6(8) :1656–1662, 2006.

- [156] W. S. Su, Y. F. Chen, C. L. Hsiao, and L. W. Tu. Generation of electricity in gan nanorods induced by piezoelectric effect. *Applied Physics Letters*, 90(6) :063110–063110–3, 2007.
- [157] D.-I. Suh, C. C. Byeon, and C.-L. Lee. Synthesis and optical characterization of vertically grown ZnO nanowires in high crystallinity through vapor-liquid-solid growth mechanism. *Applied Surface Science*, 257(5) :1454 – 1456, 2010.
- [158] D.-I. Suh, S.-Y. Lee, T.-H. Kim, J.-M. Chun, E.-K. Suh, O.-B. Yang, and S.-K. Lee. The fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells with a branched structure of ZnO nanowires. *Chemical Physics Letters*, 442 :348 – 353, 2007.
- [159] C. Sun, J. Shi, and X. Wang. Fundamental study of mechanical energy harvesting using piezoelectric nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 108(3) :-, 2010.
- [160] X. W. Sun, B. Ling, J. L. Zhao, S. T. Tan, Y. Yang, Y. Q. Shen, Z. L. Dong, and X. C. Li. Ultraviolet emission from a ZnO rod homojunction light-emitting diode. *Applied Physics Letters*, 95(13) :-, 2009.
- [161] P. Suquet. *Plasticité et homogénéisation*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1982.
- [162] P. Suquet. Elements of homogenization for linear elastic solid mechanics. In *Lecture Notes in Physics*, pages 23–44. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [163] Y. Tak, S. J. Hong, J. S. Lee, and K. Yong. Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion. *Journal of Materials Chemistry*, 19 :5945–5951, 2009.
- [164] M. J. Tambe, S. K. Lim, M. J. Smith, L. F. Allard, and S. Gradeak. Realization of defect-free epitaxial core-shell GaAs/AlGaAs nanowire heterostructures. *Applied Physics Letters*, 93(15) :151917 – 151917–3, 2008.
- [165] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, and J. Přívratská. Piezoelectric materials. In *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics*, pages 119–185. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [166] L. C. Tien, S. J. Pearton, D. P. Norton, and F. Ren. Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition. *Journal of Materials Science*, 43(21) :6925–6932, 2008.
- [167] S. Torquato. *Random Heterogeneous Materials : Microstructure and Macroscopic Properties*. Springer, 2001.
- [168] D. Vanderbilt. Berry-phase theory of proper piezoelectric response. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(2) :147 – 151, 2000.
- [169] D. Vanderbilt and R. D. K-Smith. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Physical Review B*, 48 :4442–4455, 1993.

- [170] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413 :597–602, 2001.
- [171] G. Wang and X. Li. Predicting Young's modulus of nanowires from first-principles calculations on their surface and bulk materials. *Journal of Applied Physics*, 104 :113517, 2008.
- [172] J. Wang, H.L. Duan, Z.P. Huang, and B.L. Karihaloo. A scaling law for properties of nano-structured materials. *Proceeding of the Royal Society A*, 462, 2006.
- [173] J. S. Wang, C. S. Yang, P. I. Chen, C. F. Su, W. J. Chen, K. C. Chiu, and W. C. Chou. Catalyst-free highly vertically aligned ZnO nanoneedle arrays grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics A*, 97(3) :553–557, 2009.
- [174] S. Wang, P. Li, J. H. Ryou, R. D. Dupuis, C. J. Summers, and Z. L. Wang. Growth of uniformly aligned ZnO nanowire heterojunction arrays on GaN, AlN, and Al_{0.5}Ga_{0.5}N substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 127(21) :7920–7923, 2005.
- [175] X. Wang. Piezoelectric nanogenerators - harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale. *Nano Energy*, 1(1) :13 – 24, 2012.
- [176] X. Wang, Z. Jun, J. Song, J. Liu, N. Xu, and Z. L. Wang. Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire. *Nano Letters*, 6(12) :2768–2772, 2006.
- [177] X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 316(5821) :102–105, 2007.
- [178] Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures : growth, properties and applications. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(25) :R829, 2004.
- [179] Z. L. Wang. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312 :242–246, 2006.
- [180] Z. L. Wang. Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity, and sensing. *Applied Physics A*, 88(1) :7–15, 2007.
- [181] Z. L. Wang. Towards self-powered nanosystems : From nanogenerators to nanopiezotronics. *Advanced Functional Materials*, 18(22) :3553–3567, 2008.
- [182] Z. L. Wang. Piezopotential gated nanowire devices : Piezotronics and piezophototronics. *Nanotoday*, 5 :540–552, 2010.
- [183] Z. L. Wang, X. Wang, J. Song, J. Liu, and Y. Gao. Piezoelectric nanogenerators for self-powered nanodevices. *Pervasive Computing, IEEE*, 7(1) :49–55, 2008.
- [184] Z.L. Wang and J. Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312 :242–246, 2006.

- [185] J. Weissmuller and J. W. Cahn. Mean stresses in microstructures due to interface stresses : A generalization of a capillary equation for solids. *Acta Materialia*, 45(5) :1899–1906, 1997.
- [186] E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughening of nanorods and nanotubes. *Science*, 277 :1971–1975, 1997.
- [187] H.J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu. Piezoelectricity in ZnO nanowires : A first-principles study. *Applied Physics Letters*, 89(22) :223111–223111–3, 2006.
- [188] S. Xu, Q. Yong, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang. Self-powered nanowire devices. *Nature Nanotechnology*, 5 :366–373, 2010.
- [189] X. Xu, A. Potié, S. Rudeesun, J. W. Lee, B. Bogdan, B. Thierry, B. Salem, and L. Montès. An improved AFM cross-sectional method for piezoelectric nanostructures properties investigation : application to GaN nanowires. *Nanotechnology*, 22(10) :105704, 2011.
- [190] Z. Yan and L. Y. Jiang. The vibrational and buckling behaviors of piezoelectric nanobeams with surface effects. *Nanotechnology*, 22(24) :245703, 2011.
- [191] Jiashi YANG. *Special topics in the theory of piezoelectricity*. Springer. Springer.2010.
- [192] S. Yang, D. Prendergast, and J. B. Neaton. Strain-induced band gap modification in coherent core/shell nanostructures. *Nano Letters*, 10(8) :3156–3162, 2010.
- [193] K. Yoshio, A. Onodera, H. Satoh, N. Sakagami, and H. Yamashita. Stal structure of ZnO : Li at 293 K and 19 K by X-ray diffraction. *Ferroelectrics*, 264(1-4) :1791–1796, 2001.
- [194] J. Yvonnet, A. Mitrushchenkov, G. Chambaud, and Q.-C. He. Finite element model of ionic nanowires with size-dependent mechanical properties determined by ab initio calculations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 200 :614 – 625, 2011.
- [195] J. Yvonnet, A. Mitrushchenkov, G. Chambaud, Q.-C. He, and S.-T. Gu. Characterization of surface and nonlinear elasticity in wurtzite ZnO nanowires. *Journal of Applied Physics*, 111(12) :014309, 2012.
- [196] J. Yvonnet., H. Le Quang, and Q.-C. He. An XFEM/level set approach to modelling surface/interface effects and to computing the size-dependent effective properties of nanocomposites. *Comput. Mech.*, 42 :704–712, 2008.
- [197] J. Zhang, T. Wu, W. Jiang, and L. Chen. Microstructure and properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ nanocomposites fabricated by spark plasma sintering. *Composites Science and Technology*, 68 :68, 2008.

- [198] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 21(41) :4087–4108, 2009.
- [199] X.-M. Zhang, M.-Y. Lu, Y. Zhang, L.-J. Chen, and Z. L. Wang. Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire array grown on p-GaN thin film. *Advanced Materials*, 21(27) :2767–2770, 2009.
- [200] M.-H. Zhao, Z. L. Wang, and S. X. Mao. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope. *Nano Letters*, 4(4) :587–590, 2004.
- [201] T.I. Zhodi and P. Wriggers. *An introduction to Computational Micromechanics*. Springer, 2005.
- [202] J. Zhong, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, C. K. Choi, J. J. Song, D. M. Mackie, and H. Shen. Integrated ZnO nanotips on GaN light emitting diodes for enhanced emission efficiency. *Applied Physics Letters*, 90(20) :-, 2007.
- [203] Y.S. Zhou, R. Hinchet, Y. Yang, G. Ardilla, R. Songmuang, F. Zhang, Y. Zhang, W. Han, K. Pradel, L. Montès, M. Mouis, and Z.L. Wang. Nano-Newton transverse force sensor using a vertical GaN nanowire based on the piezotronic effect. *Advanced Materials*, 25(6) :883–888, 2013.
- [204] R. Zhu, D. Wang, S. Xiang, Z. Zhou, and X. Ye. Piezoelectric characterization of a single zinc oxide nanowire using a nanoelectromechanical oscillator. *Nanotechnology*, 19(28) :285712, 2008.
- [205] R. Zhu, D. Wang, S. Xiang, Z. Zhou, and X. Ye. Zinc oxide nanowire electromechanical oscillator. *Sensors and Actuators A : Physical*, 154 :224 – 228, 2009.

Résumé

Les nanostructures, et en particulier les nanofils semi-conducteurs, ont suscité ces dernières années un très grand intérêt pour de nombreuses applications comme les systèmes de récupération d'énergie ou les capteurs de très haute précision. Dans de telles structures des expérimentations et des calculs théoriques ab-initio ont mis en évidence des effets de taille, pouvant modifier significativement les propriétés électromécaniques pour des diamètres de fils en dessous de 10 nm. L'objectif de ce travail de thèse est de proposer des modélisations multi échelle des propriétés électromécaniques de nanostructures, telles que les nanofils ioniques et des nanocomposites stratifiés, permettant de reproduire les effets de taille associés à l'échelle nanométrique dans un cadre continu, en se basant sur des calculs ab-initio pour identifier et valider les modèles. Dans une première partie, les effets de surface dans des nanofils piézoélectriques isolés homogènes sont modélisés. Une approche multi échelle est développée, incluant une modélisation continue des nanofils en prenant en compte une énergie de surface supplémentaire dans un cadre piézoélectrique, dont les paramètres associés sont identifiés par calculs ab-initio. Pour cela, une procédure basée sur un modèle de films minces est développée, permettant au travers de calculs ab-initio sur des films d'épaisseurs successives d'isoler l'énergie volumique et de surface, et d'en déduire les coefficients élastiques et piézoélectriques de surface. Les équations du modèle continu sont ensuite résolues par une méthode d'éléments finis incluant des éléments de surface adaptés. Le modèle multi échelle continu est comparé à des calculs ab-initio impliquant des modèles atomistiques complets de nanofils de différents diamètres (de 0,6 à 3,9 nm) pour valider les effets de taille des propriétés électromécaniques. Dans une deuxième partie, des modèles multi échelles sont construits en vue de modéliser les effets de taille pour des nanostructures hétérogènes. Ces structures incluent des nanofils revêtus, ou des nanocomposites stratifiés. Pour les nanofils avec hétérogénéités radiales, l'approche précédemment développée est étendue au cas des surfaces revêtues, et le modèle continu fait intervenir une énergie de surface incluant les effets du revêtement. Pour les nanocomposites stratifiés AlN/GaN, les effets de taille observés par calculs ab-initio sont dus à des effets d'interface et induisent des propriétés élastiques dépendantes des épaisseurs des couches. Un modèle de matériau homogénéisé continu est proposé, incluant un modèle d'interface imparfaite, permettant d'inclure les effets de taille, identifiés par calculs ab-initio. Dans une dernière partie, des applications à des systèmes de nanogénérateurs à base de nanofils sont proposées, faisant intervenir des ensembles de nanofils alignés dans une matrice polymère et surmontés par une feuille de graphène. Les approches précédemment développées sont utilisées pour modéliser ces structures par éléments finis.

Mots clés : nanomécanique, nanofils, coupages électro-mécaniques, effets de taille, calculs ab-initio, méthodes multi échelles, nanocomposites stratifiés.

Abstract

Nanostructures, and more specifically semiconductor nanowires, have drawn special attention in recent years for many applications such as energy harvesting systems or sensors of very high precision. Many recent experiments and theoretical ab-initio calculations have evidenced size effects, which can significantly modify the electromechanical properties of nanowires for diameters below 10 nm. The objective of this thesis is to provide multi-scale modeling of electromechanical properties of nanostructures, such as ionic nanowires and laminated nanocomposites, to reproduce the size effects associated with nanoscale in a continuum model, based on ab-initio calculations to identify and validate the models. In a first part, the surface effects in isolated homogeneous piezoelectric nanowires are modeled. A multi-scale approach is developed, including continuous nanowires modeling taking into account an additional surface energy in the piezoelectric laminates where the associated parameters are identified by ab-initio calculations. For this, a procedure based on slabs is developed, allowing through first-principles calculations on successive slabs thicknesses to isolate the surface energy and to deduce the surface elastic and piezoelectric coefficients. The equations of the continuous model are then solved by a finite element method including appropriate surface elements. The continuous multi-scale model is compared with ab-initio calculations involving full atomistic models of nanowires with different diameters (from 0.6 to 3.9 nm) to validate model regarding size effects of electromechanical properties. In the second part, multi-scale models are constructed to describe the size effects for heterogeneous nanostructures. These structures include coated nanowires or laminated nanocomposites. For nanowires with radial heterogeneity, the previously developed approach is extended to the case of coated surfaces, and involves a continuous surface energy incorporating the effects of the coating. For laminated AlN/GaN nanocomposites, size effects observed by ab-initio calculations are caused by the presence of the interfaces and induce size-dependent elastic properties with respect to the layer thickness. A continuum model based on an imperfect interface is proposed to describe the size dependent effective elastic properties of the overall composite, which are identified by ab-initio calculations. In the last part, nanogenerators system based on nanowires are modeled, involving nanowires arrays aligned in polymer substrates with graphene electrode. The previously developed finite element models are used to simulate the electromechanical properties of such systems.

Keywords : nanowire piezoelectric, effect surface, effect interface, first-principles, size-dependent properties, nanocomposites, homogenization.