

Université Mohamed  
Khider – Biskra  
Faculté des Sciences  
Exactes et Sciences de la  
Nature et de la Vie  
Département Sciences  
de le Matière



جامعة محمد خيضر - بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة  
و علوم الطبيعة و الحياة  
قسم علوم المادة

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de:

**Doctorat en physique**

Option:

**Physique des matériaux et composant Photoniques**

Thème

***Etude ab-initio des propriétés physiques des  
composés binaires et ternaires à base de Scandium***

Par

**SAADA Sara**

Jury

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
Attaf Abdallah	Professeur	Université de Biskra	Président
Lakel Said	Professeur	Université de Biskra	Encadreur
Saib Salima	Professeur	Université de M'sila	Examinatrice
Ouahab Abdelouahab	Professeur	Université de Biskra	Examineur
Ibrir Miloud	Professeur	Université de M'sila	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## Remerciements

*Je remercie Allah tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser cette thèse.*

*Nous remercions notre encadreur ; Pr : **Lakel Saïd** pour l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury, Pr: **Attaf Abdallah**, à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. et les professeurs **Saïb Salima**, **Ibrir Miloud** à l'université de M'sila et **Ouahab Abdelouahab** à l'université de Biskra pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail en acceptant d'être examinateurs.*

*Enfin et surtout, mes remerciements les plus forts reviennent à mes adorables parents, mes sœurs et mes frères.*

**Merci à tous**





## Dédicaces

*Par le soin de Allah et tout le courage et la patience qu'il m'a apporté de ces années d'étude que j'arrive aujourd'hui à voir le fruit de mon travail ce modeste mémoire.*

*Je dédie ce travail*

*A mon père qui a beaucoup souffert pour nous que la vie nous soit de mieux Merci mon Père !*

*A ma mère qui a donné cher et qui a tant sacrifié pour que j'arrive au bon part Merci ma Mère !*

*A toute ma famille, mes frères et mes sœurs.*

*A tous mes amis.*

*Je dédie aussi tous mes respects et toutes mes appréciations a ceux qui mont aidé pendant toute ma carrière.*

*Vous étiez tous de grand soutien pour moi. Merci infiniment.*

*Sara Saada*



---

# *Table des Matières*

---

## *Table des matières*

<i>Remerciements</i>	I
<i>Didicas</i>	II
<i>Table des matières</i>	III
<i>Abréviations</i>	VII
<i>Liste des figures</i>	IX
<i>Liste des tableaux</i>	XII
<i>Introduction générale</i>	1

### *Chapitre I: Généralités sur les nitrures III-N et leurs alliages*

I.1.	Introduction	5
I.2.	Les semi conducteurs III-N	5
I.3.	Avantages des composés III-N	6
I.4.	Propriétés des composés binaires et ternaires des nitrures III-N	7
I.4.1.	Les composés binaires III-N	7
I.4.1.1.	Nitrure de bore (Zb-BN et Wz- BN)	7
I.4.1.2.	Nitrure d'aluminium (Zb-AlN et Wz- AlN)	8
I.4.1.3.	Nitrure d'indium (Zb-InN et Wz- InN)	9
I.4.2.	Les alliages	9
I.4.2.1.	Les composés ternaires III-III-N	10
I.4.2.2.	Les composés ternaires sous forme $A_xB_{1-x}C$	10
I.4.3.	Propriétés des nitrures	11
I.4.3.1.	Propriétés structurale	11
I.4.3.1.1.	cristallographie	11
I.4.3.1.2.	Réseau réciproque	13
I.4.3.1.3.	Zone de Brillouin	13
I.4.3.2.	Propriétés électroniques	14
I.4.3.2.1.	Structure de bande	15
I.4.3.2.2.	Gap direct et gap indirect	15
I.4.3.2.3.	Densité d'état électroniques	16
I.4.4.	Polarisations spontanée et piézoélectrique dans les nitrures	16
I.4.4.1.	La polarisation piézoélectrique	16

<b>I.4.4.2.</b>	La polarisation spontanée	18
<b>I.4.4.3.</b>	La polarisation résultante	19
<b>I.5.</b>	Applications des semi-conducteurs III-N	21
<b>I.6.</b>	Conclusion	22
<b>Références</b>		23

## *Chapitre II : Le formalisme de la DFT*

<b>II.1.</b>	Introduction	26
<b>II.2.</b>	Equation de Schrödinger d'un cristal	26
<b>II.2.1.</b>	L'approximation de Born-Oppenheimer	28
<b>II.2.2.</b>	L'approximation de Hartree	28
<b>II.2.3.</b>	L'approximation de Hartree-Fock	28
<b>II.3.</b>	La théorie de la fonctionnelle de densité	29
<b>II.3.1.</b>	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	30
<b>II.3.2.</b>	Les équations de Kohn Sham	31
<b>II.4.</b>	Fonctionnelle d'échange-corrélation	32
<b>II.4.1.</b>	L'approximation de la densité Locale (LDA)	32
<b>II.4.2.</b>	Approximation du gradient généralisé (GGA)	32
<b>II.5.</b>	Résolution des équations de Kohn-Sham	33
<b>II.6.</b>	Choix de la méthode de calcul	34
<b>II.6.1.</b>	La méthode du Pseudopotentiel (PP)	35
<b>II.6.2.</b>	Méthode des ondes planes (PW)	36
<b>II.6.2.1.</b>	Symétries dans un cristal et zone de Brillouin	37
<b>II.6.2.2.</b>	Théorème de Bloch et base d'ondes planes	37
<b>II.6.3.</b>	Code de calcul CASTEP	38
<b>II.6.4.</b>	Définition de quelque paramètre utilisée dans le calcul	39
<b>II.6.4.1.</b>	L'énergie de coupure	39
<b>II.6.4.2.</b>	La grille des points k	39
<b>II.7.</b>	Conclusion	40
<b>Références</b>		41

## *Chapitre III : Résultats et discussions*

<b>III.1.</b>	Introduction	43
<b>III.2.</b>	Détails des calculs	43

<b>III.3.</b>	<b>Calcul ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires a base de Scandium dans la phase wurtzite</b>	44
<b>III.3.1.</b>	Propriétés structurales des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).	44
<b>III.3.2.</b>	Propriétés électroniques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).	47
<b>III.3.2.1.</b>	Structure de bande	47
<b>III.3.2.1.1.</b>	Structure de bande des composés BN, AlN et InN	47
<b>III.3.2.1.2.</b>	Structure de bande des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	48
<b>III.3.2.2.</b>	Densité d'états électroniques (DOS) et (PDOS)	52
<b>III.3.2.2.1.</b>	Densité d'états des composés BN, AlN, InN	52
<b>III.3.2.2.2.</b>	Densité d'états des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	54
<b>III.3.3.</b>	Propriétés optiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	58
<b>III.3.3.1.</b>	Les constants optiques	58
<b>III.3.3.1.1.</b>	Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$	59
<b>III.3.3.1.2.</b>	L'indice de réfraction $n(\omega)$ et $k(\omega)$	61
<b>III.3.3.1.3.</b>	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	64
<b>III.3.3.1.4.</b>	La réflectivité $R(\omega)$	65
<b>III.3.3.1.5.</b>	Fonction de perte d'énergie $L(\omega)$	66
<b>III.3.4.</b>	Propriétés élastiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).	67
<b>III.3.4.1.</b>	Les constantes élastiques	67
<b>III.3.4.2.</b>	Les modules d'élasticité	71
<b>III.4.</b>	<b>Calcul ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires a base de Scandium dans la phase zinc blende</b>	79
<b>III.4.1.</b>	Propriétés structurale des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	79
<b>III.4.2.</b>	propriétés électroniques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	82
<b>III.4.2.1.</b>	Structure de bande	82
<b>III.4.2.1.1.</b>	Structure de bande des composés BN, AlN et InN	82
<b>III.4.2.1.2.</b>	Structure de bande des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	83
<b>III.4.2.2.</b>	Densité d'états électroniques (DOS) et (PDOS)	87
<b>III.4.2.2.1.</b>	Densité d'états des composés BN, AlN et InN	87
<b>III.4.2.2.2.</b>	Densité d'états des alliages ternaires $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	88
<b>III.4.3.</b>	Propriétés optiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).	91
<b>III.4.3.1.</b>	Les constants optiques	91
<b>III.4.4.</b>	Propriétés élastiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)	99



<b>III.4.4.1.</b>	Les constantes élastiques	99
<b>III.4.4.2.</b>	Les modules d'élasticité	102
<b>III.5</b>	Conclusion	107
<b>Références</b>		108
<b><i>Conclusion Générale</i></b>		112

---

*Liste des  
Abréviations*

---

## *Liste des Abréviations*

### *Les symboles Généraux*

<b>BN</b>	Nitrure de bore
<b>AlN</b>	Nitrure d'aluminium
<b>InN</b>	Nitrure d'indium
<b>ZB</b>	Zinc blende
<b>W</b>	Wurtzite
<b>C</b>	cubique
<b>ZB</b>	Zone de Brillouin (Brillouin)
$P_{pz}$	Polarisation piézoélectrique
$P_{sp}$	Polarisation spontanée
<b>DFT</b>	La théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>GGA</b>	L'approximation gradient généralisée
<b>LDA</b>	Local density approximation
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HK</b>	Hohenberg-Kohn
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>PP</b>	Pseudopotentiel (Pseudopotential)
<b>PW</b>	Onde plane ( plane wave )
<b>TF</b>	Thomas-Fermi
$E_{cut}$	Energie de coupure ( cutoff energy )
$K_{pt}$	Nombre de K-point
<i>Parameters structurales</i>	
$a, c$	Paramètre de maille d'une cristal
$V$	Volume
$\rho$	La densité
<i>Paramètres électroniques</i>	
$E_c$	Energie minimale de la bande de conduction
$E_v$	Energie maximale de la bande de valence
$E_F$	Energie de fermi ( fermi energy )
$E_g$	Bande interdite ( energy band gap )
<b>DOS</b>	Densité d'états
<b>PDOS</b>	Densité d'état partiel
<i>Parameters optiques</i>	
$\epsilon_1(\omega)$	Partie réelle de la fonction diélectriques
$\epsilon_2(\omega)$	Partie imaginaire de la fonction diélectrique

$n(\omega)$	Indices de refraction
$k(\omega)$	Coefficient d'extinction
$\alpha(\omega)$	Coefficient d'absorption
$R(\omega)$	La réflectivité
$L(\omega)$	Fonction de perte d'énergie

*Paramètres élastiques*

$\sigma$	La contrainte
$\varepsilon$	La deformation
$C_{ij}$	Tenseur des constants élastiques
$B$	Module de la compression
$G$	Module de cisaillement ( shear modulus )
$E$	Module de Young ( young modulus )
$\nu$	Coefficient de poisson ( poisson coefficient )
$\theta_D$	Température de Debye
$V_m$	Vitesse moyenne de propagation
$V_l$	Vitesse de propagation longitudinale
$V_t$	Vitesse de propagation transversale

---

*Liste des  
Figures*

---

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1.</b>	Bande interdite de divers composés semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.	6
<b>Figure I.2.</b>	(a) structure Zinc Blende (ZB), (b) structure wurtzite (W)	12
<b>Figure I.3.</b>	Les zones de Brillouin des deux structures : (a) zinc blende et (b) wurtzite.	13
<b>Figure I.4.</b>	Structures de bandes de AlN calculées dans les deux phases.	15
<b>Figure I.5.</b>	Structure de band d'énergies du A - gap indirect et B - gap direct.	15
<b>Figure I.6.</b>	Mise en évidence de l'effet de la contrainte $\sigma$ dans la phase zinc blende et la phase wurtzite.	17
<b>Figure I.7.</b>	Polarité des couches de AlN hexagonales. (a) polarité aluminium (b) polarité azote.	20
<b>Figure I.8.</b>	Génération d'un champ électrique E et de la charge surfacique par la polarisation spontanée dans un cristal AlN wurtzite polarité aluminium.	20
<b>Figure I.9.</b>	Orientation des polarisations spontanée et piézoélectrique pour les nitrures de polarité aluminium suivant la contrainte : (a) la couche A est en tension sur la couche B, (b) la couche A est en compression sur la couche B.	21

### Chapitre II

<b>Figure II.1.</b>	Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.	34
<b>Figure II.2.</b>	Représentation schématique de la construction de la pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiels.	36

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b>	(a) Modèle de zinc- blende (111) et (b) Modèle de wurtzite(211) (X = B, Al, In)	44
<b>Figure III.2.</b>	Evolution de la valeur moyenne du paramètre de réseau à l'équilibre en fonction de la concentration x dans les alliages WZ - $Q_{1-x}Sc_xN$ .	46
<b>Figure III.3.</b>	Structure de bandes électroniques de BN, AlN et InN dans la phase wurtzite.	48
<b>Figure III.4.</b>	Structure de bandes électroniques des alliages $B_{1-x}Sc_xN$ pour la phase wurtzite.	49
<b>Figure III.5.</b>	Structure de bande des composés $Al_{1-x}Sc_xN$ pour la phase wurtzite.	50
<b>Figure III.6.</b>	Structure de bande des composés $In_{1-x}Sc_xN$ pour la phase wurtzite.	51
<b>Figure III.7.</b>	Densité d'états électroniques de BN, AlN et InN total et partiel.	53

<b>Figure III.8.</b>	Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages $B_{1-x}Sc_xN$ .	55
<b>Figure III.9.</b>	Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages $Al_{1-x}Sc_xN$ .	56
<b>Figure III.10.</b>	Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages $In_{1-x}Sc_xN$ .	57
<b>Figure III.11.</b>	Les parties imaginaires $\varepsilon_2$ de la Fonction diélectrique de $Q_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	50
<b>Figure III.12.</b>	Les parties réelle de la fonction diélectrique pour les différentes concentrations $x$ du Sc en $Q_{1-x}Sc_xN$ pour la phase wurtzite.	61
<b>Figure III.13.</b>	Les variations des indices de réfraction de l'énergie pour les différentes concentrations $x$ du Sc en $Q_{1-x}Sc_xN$ pour la phase wurtzite.	62
<b>Figure III.14.</b>	Les coefficients d'extinction des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	63
<b>Figure III.15.</b>	Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour des alliages WZ- $Q_{1-x}Sc_xN$ .	64
<b>Figure III.16.</b>	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés WZ- $Q_{1-x}Sc_xN$ .	65
<b>Figure III.17.</b>	La fonction de perte pour les différentes concentrations $x$ du Sc en $B_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de wurtzite.	66
<b>Figure III.18.</b>	Variation des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{13}$ , $C_{33}$ et $C_{44}$ en fonction de concentration $x$ du Sc pour le composé $B_{1-x}Sc_xN$ , $Al_{1-x}Sc_xN$ et $In_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	70
<b>Figure III.19.</b>	Evolution du module de compression (B), de cisaillement (G) et de Young (E) en fonction des concentrations $x$ du Sc en $B_{1-x}Sc_xN$ , $Al_{1-x}Sc_xN$ et $In_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de wurtzite.	75
<b>Figure III.20.</b>	Evolution du coefficient de poisson $\nu$ et du rapport (B/G) en fonction des concentrations $x$ du Sc en $B_{1-x}Sc_xN$ , $Al_{1-x}Sc_xN$ et $In_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de wurtzite.	76
<b>Figure III.21.</b>	La température de Debye $\theta_D$ (°K) pour les différentes concentrations $x$ du Sc en $B_{1-x}Sc_xN$ , $Al_{1-x}Sc_xN$ et $In_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de wurtzite.	77
<b>Figure III.22.</b>	Evolution des valeurs du paramètre de réseau en fonction de concentration $x$ pour les alliages $B_{1-x}Sc_xN$ , $Al_{1-x}Sc_xN$ et $In_{1-x}Sc_xN$ .	80
<b>Figure III.23.</b>	Structure de bandes électroniques de BN, AlN et InN dans la phase zinc blende.	81
<b>Figure III.24.</b>	Structure de bandes électroniques des alliages $B_{1-x}Sc_xN$ pour la phase zinc blende.	83

<b>Figure III.25.</b>	Structure de bande des composés $Al_{1-x}Sc_xN$ pour la phase zinc blende.	84
<b>Figure III.26.</b>	Structure de bande des composés $In_{1-x}Sc_xN$ pour la phase zinc blende.	85
<b>Figure III.27.</b>	Densité d'états électroniques de BN, AlN et InN total et partiel.	86
<b>Figure III.28.</b>	Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages $B_{1-x}Sc_xN$ .	87
<b>Figure III.29.</b>	Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages $Al_{1-x}Sc_xN$ .	88
<b>Figure III.30.</b>	Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages $In_{1-x}Sc_xN$ .	89
<b>Figure III.31.</b>	Les parties imaginaires $\epsilon_2$ de la fonction diélectrique de $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In ) dans la phase zinc blende.	91
<b>Figure III.32.</b>	Les parties réelle de la fonction diélectrique pour les différentes concentrations x du Sc en $Q_{1-x}Sc_xN$ pour la phase zinc blende.	92
<b>Figure III.33.</b>	Les variations des indices de réfraction de l'énergie pour les différentes concentrations x du Sc en $Q_{1-x}Sc_xN$ pour la phase zinc blende.	93
<b>Figure III.34.</b>	Les coefficients d'extinction des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ dans la structure zinc blende.	94
<b>Figure III.35.</b>	Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour des alliages ZB- $Q_{1-x}Sc_xN$ .	95
<b>Figure III.36.</b>	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ZB- $Q_{1-x}Sc_xN$ .	96
<b>Figure III.37.</b>	Fonction de perte d'énergie pour les différentes concentrations x du Sc en $Q_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de zinc blende.	97
<b>Figure III.38.</b>	Variation des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{13}$ , $C_{33}$ et $C_{44}$ en fonction de concentration x du Sc pour le composé $B_{1-x}Sc_xN$ , $Al_{1-x}Sc_xN$ et $In_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	100
<b>Figure III.39.</b>	Evolution du module de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) en fonction des concentrations x du Sc en $B_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de zinc blende.	103
<b>Figure III.40.</b>	Evolution du coefficient de poisson $\nu$ et du rapport (B/G) en fonction des concentrations x du Sc en $B_{1-x}Sc_xN$ pour la phase de wurtzite.	104
<b>Figure III.41.</b>	Variation de la température de Debye en fonction de concentration x du Sc pour le composé ZB - $In_{1-x}Sc_xN$ .	105



---

# Liste des Tableaux

---

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I*

<b>Tableau I.1.</b>	Extrait de la classification périodique des éléments.	6
<b>Tableau I.2.</b>	Présentation des paramètres décrivant, la maille élémentaire des structures les plus importantes que nous avons étudiée.	7
<b>Tableau I.3.</b>	Présentation des paramètres décrivant, la maille élémentaire des structures les plus importantes que nous avons étudiée.	8
<b>Tableau I.4.</b>	Les différents paramètres de deux structures wurtzite et zinc blende.	9
<b>Tableau I.5.</b>	Valeurs théoriques des polarisations spontanées des nitrures binaires.	19

### *Chapitre III*

<b>Tableau. III.1.</b>	Les paramètres structuraux du $B_{1-x}Sc_xN$ dans la phase wurtzite (paramètre du réseau $a$ et $c$ , le volume $V$ et la densité $\rho$ ).	45
<b>Tableau.III.2.</b>	Les calculs des paramètres de maille $a$ et $c$ , le volume $V$ et la densité $\rho$ de l'alliage $Al_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	45
<b>Tableau III.3.</b>	Valeurs calculées des paramètres de réseau $a$ ( $^{\circ}A$ ) et $c$ ( $^{\circ}A$ ), volume de la cellule $V$ ( $^{\circ}A^3$ ) et la masse volumique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) pour le composé WZ - $In_{1-x}Sc_xN$ .	46
<b>Tableau III.4.</b>	Valeurs des constants élastiques exprimées en GPa de l'alliage $B_{1-x}Sc_xN$ dans la phase wurtzite.	67
<b>Tableau III.5.</b>	Les constants élastiques ( $C_{ij}$ en GPa) de $Al_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	68
<b>Tableau III.6.</b>	Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour l' alliage WZ- $In_{1-x}Sc_xN$ .	68
<b>Tableau III.7.</b>	Variation des modules élasticités et la température de Debye $\theta_D$ de l'alliage $Sc_xB_{1-x}N$ en fonction de la concentration $x$ en Sc dans la phase wurtzite.	73
<b>Tableau III.8.</b>	Valeurs calculées de module de Young, coefficient de poisson, vitesses d'ondes $V_t$ , $V_l$ et $V_m$ (m/s) et la température de Debye $\theta_D$ (K) pour les composés $Al_{1-x}Sc_xN$ -WZ	73
<b>Tableau III.9.</b>	Le module de compression (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson $\nu$ , les vitesses longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ), moyenne ( $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) pour l'alliage WZ- $In_{1-x}Sc_xN$ .	74

<b>Tableau III.10.</b>	Le paramètre du réseau optimisé $a$ ( $\text{\AA}$ ), le volume $V$ ( $\text{\AA}^3$ ) et la densité $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ ) calculés pour l'alliage ZB- $B_{1-x}Sc_xN$ .	78
<b>Tableau III.11.</b>	Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le composé $Al_{1-x}Sc_xN$ dans la structure zinc blende.	79
<b>Tableau III.12.</b>	Le paramètre du réseau optimisé $a$ ( $\text{\AA}$ ), le volume $V$ ( $\text{\AA}^3$ ) et la masse volumique $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ ) calculés pour l'alliage ZB- $In_{1-x}Sc_xN$ .	79
<b>Tableau III.13.</b>	Valeurs des constantes élastiques exprimées en GPa de l'alliage $B_{1-x}Sc_xN$ dans la phase wurtzite.	98
<b>Tableau III.14.</b>	Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ en GPa) de $Al_{1-x}Sc_xN$ dans la structure wurtzite.	99
<b>Tableau III.15.</b>	Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour l' alliage WZ- $In_{1-x}Sc_xN$ .	99
<b>Tableau III.16.</b>	Le module de compression $B$ (GPa), le module de cisaillement $G$ (GPa), le module de Young $E$ (GPa), le coefficient de poisson $\nu$ , les vitesses longitudinale et transversale $v_l$ , $v_t$ (m/s), la vitesse moyenne $v_m$ et la température de debye $\theta_D$ ( $K^\circ$ ) pour ZB - $B_{1-x}Sc_xN$ .	101
<b>Tableau III.17.</b>	Valeurs des modules élasticités, les vitesses d'onde et la température de Debye $\theta_D$ de l'alliage $Al_{1-x}Sc_xN$ dans la phase zinc blende.	102
<b>Tableau III.18.</b>	Valeurs de la compressibilité $B$ (GPa), module de cisaillement $G$ (GPa), module de Young $E$ (GPa), le coefficient de Poisson $\nu$ , les vitesses $v_l$ , $v_t$ et $v_m$ et la température de Debye $\theta_D$ ( $^\circ K$ ) pour le composé ZB - $In_{1-x}Sc_xN$ .	102

---

# *Introduction Générale*

---

## Introduction Générale

Ce travail de thèse de doctorat contribue à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des matériaux semi-conducteurs III-N a dopé Scandium en phase wurtzite et zinc blende. Cette étude théorique a été réalisée par des méthodes de calculs dite du premier principe implémentés dans le code de calcul CASTEP (Cambridge Sequential Total energy package) [1,2].

Les nitrures III-N font partie des composés III-V où l'élément cationique III est (B, Al, In...) et l'azote N est l'élément anionique V. Les III-N peuvent cristalliser sous la forme, dans la phase cubique (zinc blende) ou hexagonale (wurtzite), cette dernière est stable et s'obtient dans des conditions habituelles de croissance. De nombreuses études ont été effectuées, et ne cessent de faire l'objet de plusieurs recherches sur le nitrure de bore (BN), le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure d'indium (InN), leurs alliages ternaires III-III-N, dans la phase wurtzite et plus récemment dans la phase zinc blende.

Les semi conducteurs des nitrures d'éléments III ont connu un grand développement au cours des deux dernières décennies. En effet, leurs valeurs de bande interdite (gap énergétique) caractérise les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments III-N, qui jouent un rôle important pour la réalisation des dispositifs électronique et optoélectroniques. Le gap dans ces matériaux est situé entre 5.70 eV pour BN, 6.2 eV pour AlN et 0.7 eV InN. Ils sont de bons candidats à la réalisation des dispositifs émettant aussi bien dans le spectre visible que dans l'ultraviolet proche et l'ultraviolet lointain ; ils sont particulièrement utilisés dans la fabrication des diodes électroluminescentes vertes, bleues et violettes ; ainsi que dans les diodes lasers bleues. Ils trouvent aussi une grande place dans le domaine militaire.

Les III-N dans la structure wurtzite sont d'une piézoélectricité très importante, car les liaisons III-N sont fortement polarisées et les électrons sont essentiellement localisés sur l'atome d'azote. Les constantes piézoélectriques de ces nitrures sont près de dix fois supérieures à celles des III-V ou II-VI conventionnels [3]. Jusqu'à récemment, les III-N étaient qualifiés de semi conducteurs à grand gap, puisqu'il a été accepté que même l'InN le composé de plus faible gap dans cette famille avait relativement 0.78 eV comme valeur de gap déterminée par des mesures d'absorption optique appliquées à des couches polycristallines. Dans une découverte récente et surprenante, il a été montré que l'InN a un gap de seulement 0,78 eV, ce qui étend la gamme des gaps directs couverte par les III-N sur la

région du proche IR [4]. A cause de leurs excellentes propriétés mécaniques ( large module de compression ou Bulk modulus, haut point de fusion, grande dureté, haute conductivité thermique,... ), les III-N sont des matériaux optoélectroniques plus prometteurs car ils ont des propriétés optiques éminentes telles que la plus basse permittivité diélectrique et le gap s'étendant sur la gamme spectrale du visible à l'UV. La plus part des III-N ont un gap direct, d'où leur haute performance d'émission [5]. Les principales applications des III-N sont les LEDs de haut rendement dans la fonction d'affichage et les diodes laser (LDs) utilisées en accumulation optique de haute densité et en impression laser de haute résolution [5]. L'AlN utilisé comme couche tampon dans les hétéroépitaxies où il assure une bonne nucléation de la croissance, est utilisé dans les alliages où il assure un ajustement du gap [3]. L'InN présentant de fort désaccord de maille avec GaN, n'est pas très utilisé, n'étant plus un semi-conducteur à grand gap, et est fortement concurrencé par les autres III-V.

Actuellement , le rôle de la modélisation physique par simulation numérique est très important dans divers domaine de la physique , elle est due à leur réussite dans la description et la prédication des propriétés des matériaux.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel et ondes planes (PP-PW)[6] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[7], implémentée dans le code CASTEP, qui permet d'étudier les propriétés structurales (les paramètres de réseau, le volume et la densité ) ,les propriétés électroniques (la structure de bandes et la densité d'états électronique total et partielle), les propriétés optiques (la réflectivité , le coefficient d'absorption, les constants diélectrique , l'indice de réfraction , le coefficient d'extinction et la fonction de perte ), les propriétés élastiques (les constantes élastique ( $C_{ij}$ ), le module de compression (B), le module cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poison ( $\nu$ ), les vitesses ( $V_l$ ,  $V_s$  et  $V_m$ ) et la température de debye ( $\theta_D$ ) de  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans les deux phases wurtzite et zinc blende pour différentes concentration allant de  $0 = x$  à  $0.5$  .

Après cette introduction, le plan de travail que nous présentons notre travail selon les étapes suivantes :

Le premier chapitre : nous donnons des généralités sur les composés III-N, en particulier les trois nitrures BN, AlN et InN et les alliages ternaires III-III-N: nous présentons leurs applications optoélectroniques pour les semi conducteurs de nitrures d'éléments III.

Le deuxième chapitre : est centré sur La méthode de calcul. Il traite le cadre théorique de notre travail. Nous exposons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous décrivons également la méthode du pseudopotentiel et ondes plane (PP-PW) utilisée dans cette thèse.

Le troisième chapitre : Nous présentons les principaux résultats théoriques obtenus telles que l'étude des propriétés structurales , électronique, optique et élastique pour les différentes concentration ( $x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) de l'alliage  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q= B, Al$  et  $In$ ) dans les phases wurtzite et zinc blende.

Finalement, nous terminons notre thèse par une conclusion générale de cette étude.

---

## Références

- [1] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [2] P.L. Mao, B.Yu, Z. Liu, F. Wang, Y. Ju, J. Magn. Alloy 1, 256, 2013.
- [3] H.Mathieu, *Physique des SCs et des composants électroniques*, 5 édition, Dunod 2004.
- [4] W.Wladek Walukiewicz, *Physica E* 20, 300-307, 2004.
- [5] S.Berrah, H.Abid, A.Boukort, M.Sehil, *Turk J Phys* 30, 2006.
- [6] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joan nopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol 64, 1045, 1992.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, A1133-A1138, 1965.



---

# Chapitre 1

---

*Généralités sur les nitrure III-N  
et leurs alliages*

---

*Le secret de la créativité est de savoir comment cacher ses sources.*

*Albert Einstein*

---

## I.1. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite de la famille des nitrures (nitrure de boron, nitrure d'aluminium et nitrure d'indium). Les nitrures d'éléments III se présentent essentiellement sous deux structures cristallines différentes : phase hexagonale encore appelée Wurtzite et phase cubique ou Zinc blende. La majeure partie des études réalisées sur cette famille de semi-conducteurs a été menée sur la phase wurtzite. Dans ce chapitre, nous allons rappeler les quelques propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs binaires et ternaires des nitrures III-N. Enfin nous terminons ce chapitre par le dopage des nitrures III-N.

## I.2. Les semi conducteurs III-N

Les nitrures des éléments III ont été très tôt synthétisés (1932) [1] et étudiés. Les composés III-N et leurs alliages sont très utilisées pour la réalisation des dispositifs avec des paramètres très particuliers. Ces matériaux sont formes à partir d'un élément de la 3<sup>ème</sup> colonne avec l'Azote de la 5<sup>ème</sup> colonne. Ces semi conducteurs ont un gap direct (varie de 5.85 eV pour BN à 6.23 eV pour AlN jusqu' à 0.7 eV pour InN ). couvrent l'ensemble du spectre visible jusqu'à l'ultraviolets comme ci montre sur la figure (I.1), et par conséquent, ils peuvent permettre la fabrication de dispositifs de luminescence de haute intensité. les matériaux à base des nitrures possèdent des propriétés très bien tel que leurs stabilités à des températures élevées et leurs bonnes conductivités thermiques rendent potentiellement utiles pour la fabrication des dispositifs de forte puissance. Le tableau (I.1) regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

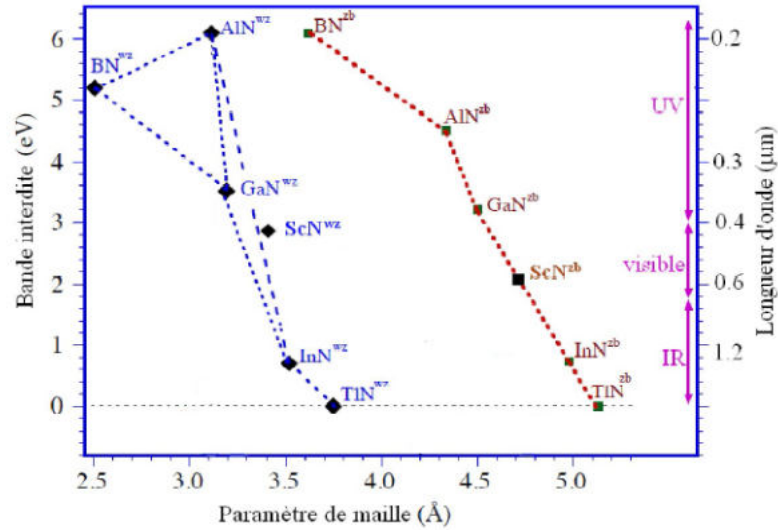


Figure I.1. Bande interdite de divers composés semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille.

Tableau I.1. Extrait de la classification périodique des éléments.

III	IV	V
$10.81^5B$	$12.01^6C$	$14.01^7N$
$26.98^{13}Al$	$28.09^{14}Si$	$30.97^{15}P$
$69.74^{31}Ga$	$72.59^{32}Ge$	$74.92^{33}As$
$114.82^{49}In$	$118.69^{50}Sn$	$121.51^{51}Sb$

### I.3. Avantages des composés III-N

Les principaux avantages des semi conducteurs III-N sont les suivants [2] :

- Une bonne conductivité thermique
- Une bonne puissance de sortie des dispositifs a base des nitrures.
- Une très grande vitesse de commutation .
- Bruit électrique réduite de paquets du système plus petits
- Très résistant à la température, supportée des températures jusqu'a 250°C
- Résistant aux effet du rayonnement fort.
- Une grande stabilité sous pression atmosphérique des gazes inertes au-dessus de 2500°C
- une bonne résistance électrique.
- Très léger ce qui permet de réduire le poids des dispositifs

## I.4. Propriétés des composés binaires et ternaires des nitrures III-N

### I.4.1. Les composés binaires III-N

#### I.4.1.1. Nitrure de bore (Zb-BN et Wz- BN)

Généralement le nitrure de bore cubique est nommé c-BN dans la littérature, mais aussi ZB-BN (zinc blende) ou  $\beta$ -BN [3]. Comme dans la maille cristalline du diamant, les atomes de bore et d'azote du c-BN forment des tétraèdres en se liant entre eux, où chaque atome de bore est entouré par 4 atomes d'azote et vice versa. Dans cet arrangement les atomes de bore et d'azote possèdent une hybridation  $sp^3$ . Grâce aux conditions spéciales de liaisons, le c-BN et le diamant montrent une dureté assez haute, ces deux matériaux sont des isolants électriques à cause de l'absence des liaisons  $\pi$ .

Comme nous l'avons déjà mentionné, le c-BN est un matériau très dur principalement utilisé comme abrasif. Il est un bon matériau isolant possédant une grande résistivité électrique ainsi qu'une très grande conductivité thermique [4]. Un autre avantage important de cette variété par rapport au diamant est sa température d'oxydation qui s'élève à 1300°C (contre 700°C pour le diamant). Une déformation de cette structure cubique amène à une phase de type wurtzite (W-BN) très dure. Cette modification de la structure se produit à des hautes pressions et a été décrite pour la première fois par Bundy et Wentorf [5].

**Tableau I.2.** Présentation des paramètres décrivant, la maille élémentaire des structures les plus importantes que nous avons étudiée.

Propriétés		BN(Zinc Blende)	BN (Wurtzite)
Stabilité		Métastable	Stable
Groupe d'espace [2]		F43m	P6 <sub>3</sub> mc
Paramètre de maille (Å)	Cal	a= 3.615[6]	a= 2.560, c=4.230[7]
	Exp	/	a=2.553 , c=4.215 [8]
Eg (ev)	Cal	5.81 – 4.35 [9]	5.00 – 6.1 [9,10]
	Exp	5.70 – 6.00 [11,12]	5.50 – 7.00 [12]
Densité (g/cm <sup>3</sup> )		3.488[6]	/

### I.4.1.2. Nitrure d'aluminium (Zb-AlN et Wz- AlN)

Le nitrure d'aluminium est largement étudiée principalement pour des applications des dispositifs optoélectronique et piézoélectrique. On présente quelques propriétés de nitrure d'aluminium suivant :

- un gap direct large (6.2 eV) [13].
- une dureté élevée (420 GPa) [14,15].
- une conductivité thermique élevée (3.19W/cm K° at RT) [16] qui le fait un bon substrat pour le GaAs ou le silicium et haute température de stabilité (point de fusion > 2000 °C) [17].
- Son énergie interdite le met plus profondément dans les ultraviolets. Par conséquent, les dispositifs de communication à base d'AlN peuvent fonctionner de manière efficace dans les régions où le fonctionnement d'autres dispositifs peut être perturbé par les émissions visibles ou infrarouges.
- Dans les conditions ambiantes, AlN se stabilise dans la structure de wurtzite sous forme massique [18], (n'existe que dans une structure cristalline Wurtzite).
- La structure zinc blende de AlN est stable seulement quand elle est très mince (1,5 à 2,0 nm) et transforme à la structure wurtzite à des épaisseurs plus importante [19]. Bien que les deux structures wurtzite et zinc blende sont structurellement similaires [ils ne diffèrent que par l'empilement dans la direction (111), les coordinations des atomes soit dans zinc blende ou wurtzite sont exactement les même travers le deuxième voisin]. les différents paramètres des structures zinc blende et wurtzite du AlN sont regroupées dans le tableau (I.3).

**Tableau I.3.** Présentation des paramètres décrivant, la maille élémentaire des structures les plus importantes que nous avons étudiée.

Propriétés	AlN (Zinc Blende)	AlN (Wurtzite)
Stabilité	Métastable	Stable
Groupe d'espace [2]	F43m	P6 <sub>3</sub> mc
Paramétré de maille (Å°) [20]	a= 4.38	a= 3.112 , c=4.982
Eg (ev) [21]	4.9	6.23
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) [6]	3.24	3.258

### I.4.1.3. Nitrure d'indium (Zb-InN et Wz- InN)

La plupart des échantillons de l'InN étudié à ce jour ont des concentrations d'électrons  $n$  supérieure à  $10^{18}/\text{cm}^3$  [22]. On croit que les postes vacants de l'azote sont la cause de la grande concentration d'électrons. Les chercheurs ont indiqué l'effet de la température sur la concentration des porteurs et la mobilité des électrons dans l'InN polycristallin.

- A la température ambiante, la concentration des porteurs est de  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ , qui diminue à un minimum de  $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  à 150 K.
- La mobilité d'électrons à la température ambiante, est de  $2700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , et elle atteint une valeur maximale de  $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à 150 K [23].

Le nitrure d'indium existe sous deux phases cristallines:

- la phase hexagonale, stable qui a une structure cristalline de type wurtzite.
- la phase cubique, métastable qui a une structure cristalline de type zinc blende.

Quelques propriétés de nitrure d'indium en phase wurtzite et zinc blende sont résumés dans le tableau (I.4).

*Tableau I.4. les différents paramètres de deux structures wurtzite et zinc blende.*

Propriétés	InN (Zinc Blend)	InN(Wurtzite)
stabilité	Métastable	stable
Groupe d'espace [2]	F43m	P6 <sub>3</sub> mc
Paramétré de maille (Å)[20]	a= 4.98	a= 3.545, c= 5.703 a=3.548, c=5.760[5]
Eg (ev) [21]	1.94	0.718
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) [6]	6.903	6.813

### I.4.2. Les alliages

Un alliage est une combinaison, en solution ou composé, de deux ou plusieurs éléments. Un alliage avec deux composants est appelé un alliage binaire; avec trois est un alliage ternaire, ce dernier est caractérisé par la présence du coefficient stoechiométriques  $x$ ; avec quatre est un alliage quaternaire, ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et il est caractérisé par la présence de deux coefficients stoechiométriques  $x$  et  $y$ . La substance d'alliage résultant a généralement des propriétés sensiblement différentes de celles de ces composants.

### I.4.2.1. Les composés ternaires III-III-N

Les nitrures d'éléments III (BN, AlN, InN et leurs alliages) forment une famille de semi-conducteurs aux propriétés remarquables. Leur énergie de bande interdite couvre une gamme spectrale très large allant du proche-infrarouge à l'ultraviolet profond. Ils sont aussi le siège d'une polarisation interne d'origine spontanée et piézoélectrique qui donne lieu à un champ interne très élevé qui peut être exploité pour accorder la longueur d'onde d'émission via l'effet Stark quantique. De plus, ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles en termes de stabilité à haute température, résistance mécanique et insensibilité aux radiations. Parmi les applications majeures des semi-conducteurs nitrures, on peut citer : les dispositifs d'éclairage en lumière blanche destinés à remplacer les sources incandescentes ou fluorescentes actuelles ; les diodes lasers UV pour l'enregistrement numérique à haute densité ; les transistors rapides de puissance ; les capteurs biochimiques, etc... Néanmoins, contrairement aux semi-conducteurs usuels (silicium, arséniure de gallium) ces matériaux souffrent de la présence de défauts (dislocations traversant) en densité gigantesque. Cette particularité n'empêche pourtant pas la réalisation de diodes luminescentes de très haute performance.

Les nitrures d'éléments : III-( BN, AlN, InN et leurs alliages) se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc blende (cubique). Ces composés forment des structures tétracoordonnées (de quatre coordinations et pouvant adopter une géométrie plane ou tétraédrique régulière dont les sommets sont occupés par ses quatre plus proches voisins selon les puits de potentiel), avec des liaisons intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente. La structure wurtzite est présentée une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille  $c$  correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille  $a$  correspondant au côté de l'hexagonale de base.

### I.4.2. Les composés ternaires sous forme $A_xB_{1-x}C$

L'alliage ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est composé des molécules AC avec une fraction molaire  $x$  et des molécules BC avec une fraction  $(1-x)$ . Ainsi, la propriété physique  $G(x)$  peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ces deux composés binaires AC et BC [24]. La valeur moyenne de la propriété physique  $G$  étant :

$$G(x) = x G_{AC} + (1 - x)G_{BC} \quad (I-1)$$

Par exemple les paramètres de maille des alliages ternaires sont le plus souvent déterminés à partir de la loi de Végard [25] :

$$a(x) = x a_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (I-2)$$

Avec :  $a_{AC}$  : est la constante de réseau du composé AC.

$a_{BC}$  : est la constante de réseau du composé BC.

$x$  : la concentration molaire.

Et la variation de la bande interdite  $E_g$  en fonction de la concentration  $x$  est donné par :

$$E_g(A_x B_{1-x} C) = xE_g(AC) + (1 - x)E_g(BC) + x(1 - x)b(A_x B_{1-x} C) \quad (I-3)$$

Avec :  $E_g(AC)$  est le gap du composé AC

$E_g(BC)$  est le gap du composé BC

$b$  étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience.

L'origine du bowing est due à l'aspect structural et au désordre composition qui sont très dominés dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

### I.4.3. Propriétés des nitrures

Les nombreuses propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du III-N, font de ce semi conducteur un élément attractif dans plusieurs domaines d'utilisation. Nous citerons dans ce paragraphe un ensemble de propriétés jugées utiles pour la suite de notre étude.

#### I.4.3.1. Propriétés structurales

##### I.4.3.1.1. cristallographie

Les nitrures cristallisent sous deux formes : cubique et hexagonale.

##### a. La phase cubique « Zinc Blende »

La plupart des matériaux III-N cristallisent dans la structure Zinc Blende présentée sur la figure (I.5). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous réseaux cubiques faces centrées (cfc), l'un comprenant des atomes de la colonne III et l'autre des atomes de la colonne V, interpénétrés et décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $a\sqrt{3}/4$  [111], où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau.

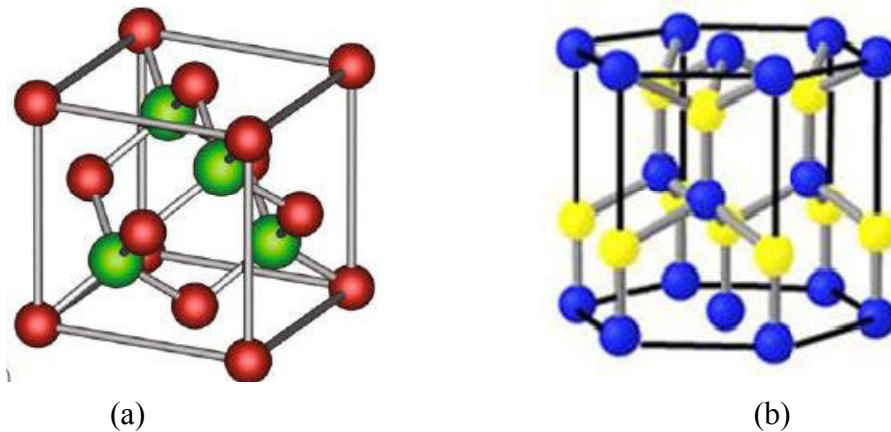
De ce fait, dans les matériaux III-N, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas de GaN, AlN et InN, l'azote possède cinq électrons périphériques et le gallium, l'indium et l'Aluminium, trois. Dans le cristal de



GaN, chaque atome d'azote est entouré de quatre atomes de gallium, et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'azote. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions  $N^-$  et  $Al^+$ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons, qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier. On les appelle les semi-conducteurs polaires [26].

**b. La phase hexagonale « Wurtzite »**, est thermodynamiquement stable. Elle est composée de deux réseaux hexagonaux comprenant chacun un type d'atomes, interpénétrés et décalés de  $5/8$ ème de la maille élémentaire.

La phase cubique est caractérisée par une séquence d'empilement des bicouches cation-anion, où chaque cation (anion) est lié avec quatre anions (cations). Les bicouches s'empilent selon trois positions distinctes : ...ABCABC... suivant la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$ . Pour la structure hexagonale, la séquence d'empilement est ...ABABAB... [27]. Les deux structures diffèrent uniquement au niveau de la séquence d'empilement des plans cristallins : l'entourage cristallographique des atomes ne diffère qu'à partir du troisième voisin.



**Figure I.2.** (a) structure Zinc Blende (ZB), (b) structure wurtzite (W).

La forme cubique des nitrures, a été observée pour la première fois sous forme d'inclusions dans la structure hexagonale. Cependant, son obtention n'a pas été intentionnelle et n'a pas été prise au sérieux. Mais les calculs théoriques qui ont été faits sur ses paramètres électriques et optiques, ont montré qu'elle présente plusieurs avantages par rapport à l'hexagonale grâce à sa haute symétrie. Du point de vue technologique ; elle est plus facile à cliver pour réaliser des cavités lasers ; et son élaboration sur substrats conducteurs permettrait son intégration microélectronique.

### c. Paramètre de maille

Dans la structure wurtzite, il y a deux paramètres de maille:  $a$  dans le plan et  $c$  hors plan. Dans la structure zinc blende, la distance entre les plans atomiques d'indice de Miller ( $hkl$ ) est la même en raison de symétrie dans cette structure. Les tableaux (I.2, I.3, I.4) résumant quelques paramètres des nitrures dans leurs structures wurtzite et zinc blende.

#### I.4.3.1.2. Réseau réciproque

A toute structure cristalline sont associées deux réseaux, le réseau direct et le réseau réciproque appelé aussi réseau de Fourier. Cette appellation dérive du fait que toutes les propriétés du cristal obéissent à sa périodicité, ce qui permet de développer ses propriétés en série de Fourier. Tout point de ce réseau reste inchangé par une translation définie par son vecteur:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (\text{I-7})$$

où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller.

Le théorème de Bloch garantit l'invariance des propriétés par symétrie et ceci s'applique également au potentiel cristallin.

#### I.4.3.1.3. Zone de Brillouin

Pour un cristal périodique, les paramètres internes ont la périodicité du réseau. Le réseau direct est défini par la première zone de Brillouin.

Les grandeurs physiques dans le cristal sont périodiques dans l'espace direct, il suffit de les connaître dans la maille élémentaire du réseau pour les reconnaître dans tout le cristal. Il est de même dans l'espace réciproque, il suffit de les avoir pour la première zone de Brillouin.

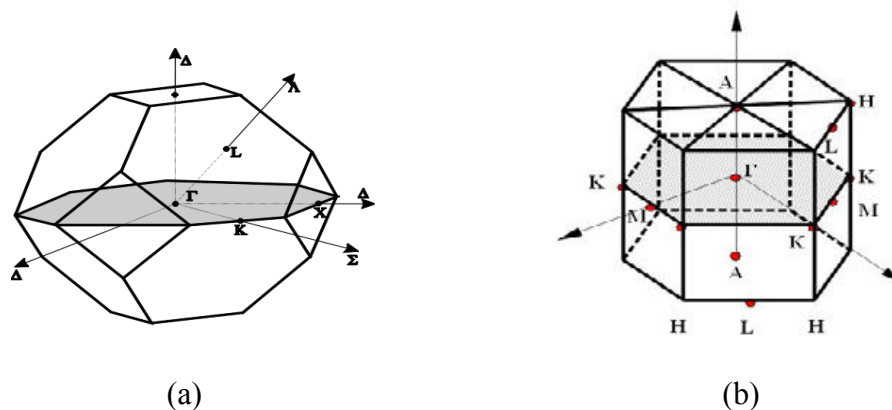


Figure I.3. Les zones de Brillouin des deux structures : (a) zinc blende et (b) wurtzite [28].

**a. Les points de haute symétrie**

$\Gamma$  : Centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées  $k_{\Gamma}(0, 0, 0)$ .

$X$ : Centre d'une face carrée de l'octaèdre appartenant à l'un des axes  $k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$  avec l'une des faces carrées.

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0) \quad (\text{I-8})$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0) \quad (\text{I-9})$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1) \quad (\text{I-10})$$

$L$ : Centre d'une face hexagonale de l'octaèdre ayant les coordonnées.

$$k_l = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \quad (\text{I-11})$$

$W$ : Point  $W$  se trouve sur l'un des sommets des faces carrées et de coordonnées.

$$k_w = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1) \quad (\text{I-12})$$

$Z$ : Point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre et de coordonnées.

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1) \quad (\text{I-13})$$

**b. Les lignes de haute symétrie**

$\Delta$  : Ligne de direction (100), reliant le centre  $\Gamma$  au point  $X$ .

$\Sigma$  : Point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .

$\Lambda$  : Ligne de direction (100), reliant le centre de la zone ( $\Gamma$ ) au centre d'une face hexagonale qui est le point  $L$  de l'octaèdre.

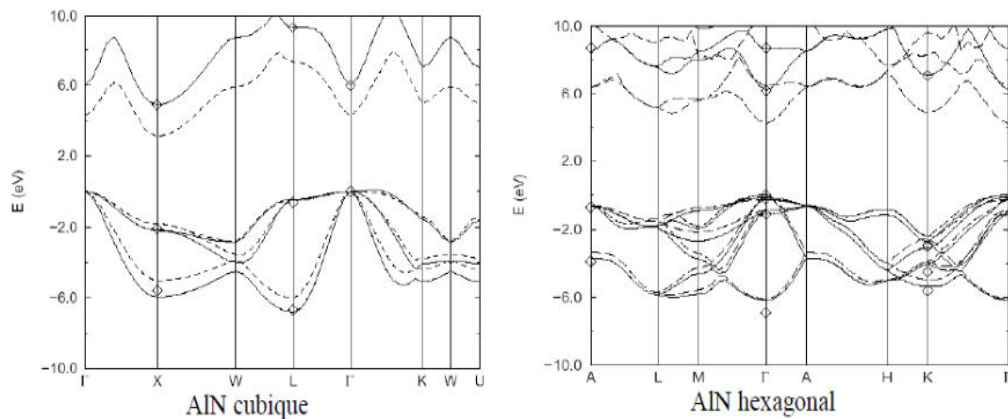
**I.4.3.2. Propriétés électroniques**

Les semi-conducteurs III-N ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type  $s$  et de type  $p$  de chaque atome forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$ : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti-liantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0K$ , pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales anti-liantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de

largeur  $E_g$  (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [29], le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ .

#### I.4.3.2.1. Structure de bande

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction Figure (I.4). Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.[30]



**Figure I.4.** Structures de bandes de AlN calculées dans les deux phases[31].

#### I.4.3.2.2. Gap direct et gap indirect

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans figure (I-5) font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur.

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$ . Les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des  $k$  (au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ ). Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap

indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité.

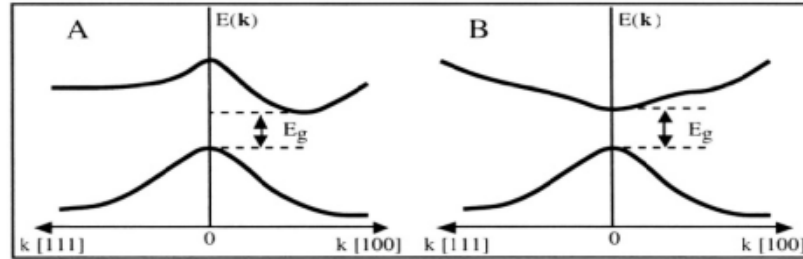


Figure I.5. Structure de band d'énergies du A - gap indirect et B - gap direct [32].

#### I.4.3.2.3. Densité d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électroniques totale (DOS) est le nombre d'états occupés par les électrons ayant une énergie donnée. La projection de cette densité sur les harmoniques sphériques  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$  donne la densité d'états électroniques partielle (PDOS). La densité partielle illustre les niveaux des transitions électroniques possibles et montre la nature des liaisons qui existe entre les éléments constituant le matériau.

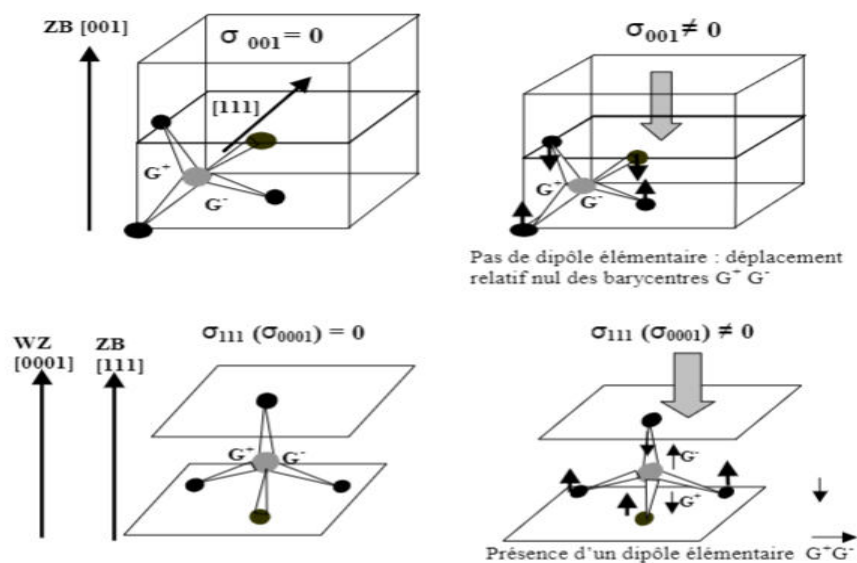
### I.4.4. Polarisation spontanée et piézoélectrique dans les nitrures

La structure wurtzite peut être représentée par deux sous-réseaux interpénétrés, celui des anions ( $N^{3-}$ ) et celui des cations ( $Q^{3+}$  :  $Q = B, Al, In$ ), décalés selon l'axe  $c$ . Ce décalage peut être décrit par le paramètre  $u$ . Cette structure est dite non-centrosymétrique, c'est-à-dire que les barycentres de ces deux sous-réseaux ne se superposent pas, créant ainsi une polarisation spontanée et un caractère piézoélectrique.

#### I.4.4.1. La polarisation piézoélectrique

La polarisation piézoélectrique trouve essentiellement son origine dans la symétrie du cristal. L'effet piézoélectrique peut se définir comme l'apparition d'une polarisation électrique dans une couche semi-conductrice lorsque celle-ci est soumise à une contrainte  $\sigma$  qui modifie la maille du cristal en brisant sa symétrie. L'effet inverse existe également dans certains matériaux, à savoir une modification du volume de maille cristalline lorsqu'on lui applique une polarisation électrique. De nombreux dispositifs permettant des déplacements à l'échelle du nanomètre fonctionnant sur ce principe sont commercialisés.

Comme nous l'avons déjà mentionné les nitrures peuvent cristalliser suivant deux phases cristallines. Ces deux phases : zincblende (cubique) et wurtzite (hexagonale) sont non centrosymétriques. Ceci induit l'existence en leur sein de l'effet piézoélectrique. L'apparition du champ électrique peut être représentée par un modèle ionique simple faisant intervenir le déplacement, sous l'effet de la contrainte, des barycentres des charges positives et négatives à l'intérieur des tétraèdres formant la maille cristalline. Il apparaît alors à l'intérieur de chaque tétraèdre de la maille un dipôle élémentaire orienté selon la direction de la contrainte comme on peut le voir dans la Figure (I.6).



**Figure I.6.** Mise en évidence de l'effet de la contrainte  $\sigma$  dans la phase zincblende suivant les direction (001) et (111) ainsi que dans la phase wurtzite suivant la direction (0001). Aucune polarisation n'est engendrée dans la phase cubique pour une contrainte suivant (001).

En revanche une contrainte suivant (0001) dans la phase hexagonale engendrera une polarisation piézoélectrique équivalente à une contrainte (111) dans la structure zincblende.

Il est important de noter que les deux phases cristallines des nitrures vont se conduire différemment face à un état de contrainte.

- Une contrainte suivant la direction de croissance (0001) dans la phase hexagonale va donner naissance à une polarisation d'origine piézoélectrique suivant cette direction car le déplacement relatif des barycentres des charges positives et négatives est non nul.
- La différence majeure entre les deux phases, à savoir que la phase cubique suivant la direction (001) ne présente aucune polarisation piézoélectrique. Nous montrer on que ceci fournit aux couches cubiques un avantage certain sur la phase hexagonale pour la

réalisation de dispositifs optoélectroniques. La valeur de la polarisation d'origine piézoélectrique peut être quantifiée à partir de la valeur de la contrainte présente dans la couche. On montre que la polarisation peut s'écrire sous la forme:

$$P_i^{pz} = d_{ijk} \cdot \sigma_{jk} \quad (\text{I-14})$$

où  $P_i^{pz}$  est la polarisation piézoélectrique dans la direction  $i$ .

$\sigma_{jk}$  est le tenseur des contraintes dans la couche.

$d_{ijk}$  est le tenseur d'ordre 3 représentant les coefficients piézoélectriques propres au matériau. Ces différents tenseurs possèdent plusieurs éléments identiques ou nuls pour des raisons de symétrie dans la maille cristalline.

Après simplification seule subsiste une composante piézoélectrique suivant l'axe de croissance  $z$  pour la phase hexagonale. Cette composante s'écrit:

$$P_z^{pz} = 2 \cdot d_{31} \cdot \sigma_1 \quad (\text{I-15})$$

Le tenseur de contraintes  $\sigma_1$  peut être exprimé en fonction des déformations dans la couche hexagonale grâce aux coefficients élastiques du matériau de la manière suivante :

$$P_z^{pz} = 2 \cdot d_{31} \cdot \left( C_{11} + C_{12} + C_{13} \cdot \frac{-2C_{13}}{C_{33}} \right) \varepsilon_1 \quad (\text{I-16})$$

où  $\varepsilon_1 = \frac{a-a_0}{a_0}$  est la déformation dans le plan,

avec:  $a_0$  le paramètre de la maille non contrainte.

$a$  celui de la couche en contrainte.

Dans la littérature de nombreuses valeurs très dispersées de coefficients piézoélectriques sont rapportées, nous citerons simplement les références suivantes : [33 - 35]. Nous concluons sur ce sujet en signalant que des champs d'origine piézoélectrique peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que 10 MV/cm dans les nitrures.

#### **I.4.4.2. La polarisation spontanée**

En l'absence de toute contrainte dans une couche de nitrure wurtzite, celle-ci peut cependant présenter une polarisation macroscopique non nulle. La structure wurtzite est la structure de plus haute symétrie permettant ce phénomène [33] . Cette polarisation

spontanée s'explique de la même façon que la polarisation piézoélectrique, c'est dire par une non superposition des barycentres des charges positives avec celui des charges négatives. Ce décalage entre les deux barycentres des charges a deux origines :

- La première est la non idéalité de la structure wurtzite, plus précisément l'irrégularité des tétraèdres formant le cristal. Les distances entre les atomes à fort caractère ionique varient suivant l'axe de croissance, chaque tétraèdre possèdera donc un dipôle élémentaire. Ces dipôles élémentaires s'ajoutent pour donner dans la structure une polarisation spontanée macroscopique dirigée suivant l'axe de croissance du matériau [0001].
- La deuxième est une raison de rupture de symétrie dans le cristal à partir du troisième voisin. Effectivement le cristal n'est plus centrosymétrique à partir du troisième voisin ce qui engendre la création d'un dipôle électrique suivant la direction [0001] dans la phase hexagonale (voir Figure I.6).

Naturellement, la polarisation spontanée dépend de la différence d'électronégativité des atomes mis en jeu et du rapport  $c/a$ , et est donc différente d'un matériau à l'autre (tableau I.5).

**Tableau I.5.** Valeurs théoriques des polarisations spontanées des nitrures binaires.

	BN	AlN	InN
Polarisation spontanée (C. m <sup>-2</sup> )	-	-0.081 <sup>a</sup>	-0.032 <sup>a</sup>
	-	-0.090 <sup>b</sup>	-0.042 <sup>b</sup>
<sup>a</sup> Ref [33] <sup>b</sup> Ref [36]			

#### I.4.4.3. La polarisation résultante

D'après Bernardini et al.[33] la contribution de la polarisation spontanée est comparable à celle de la polarisation piézoélectrique dans les nitrures, et ne doit donc pas être négligée. La polarisation totale dans la couche de nitrure en phase hexagonale sera alors la résultante de la somme des deux types de polarisations : piézoélectrique et spontanée, elle s'écrit donc :

$$\vec{P} = \vec{P}_{sp} + \vec{P}_{pz} \quad (\text{I-17})$$

Dans les nitrures en phase hexagonale une orientation est importante: il s'agit du sens de la liaison Al-N suivant la direction [0001]. Cette orientation est appelée polarité de



la couche (voir Figure I.7). Les échantillons que nous avons étudiés sont de polarité aluminium.

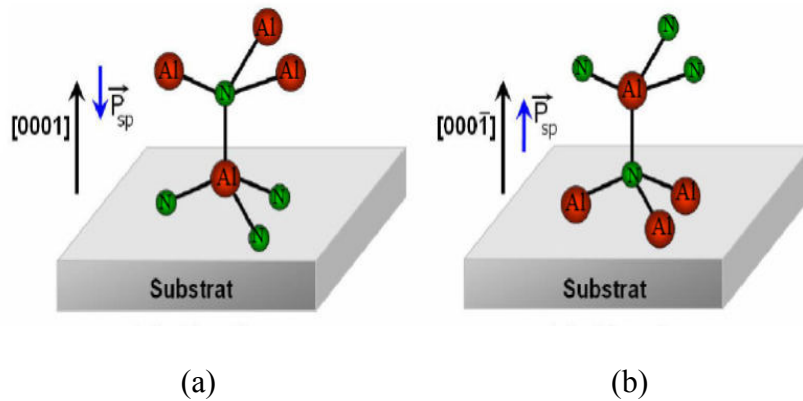


Figure I.7. Polarité des couches de AlN hexagonales. (a) polarité aluminium (b) polarité azote.

A l'intérieur du matériau, les charges liées se compensent. Par contre, à la surface, la séparation des charges du dernier plan de dipôle n'est plus compensée, ce qui va faire apparaître des plans de charges de signe opposé d'un côté et de l'autre du cristal comme le montre la figure (I.8).

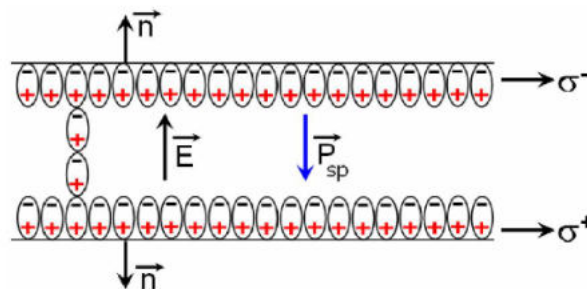


Figure I.8. Génération d'un champ électrique  $E$  et de la charge surfacique par la polarisation spontanée dans un cristal AlN wurtzite polarité aluminium [33].

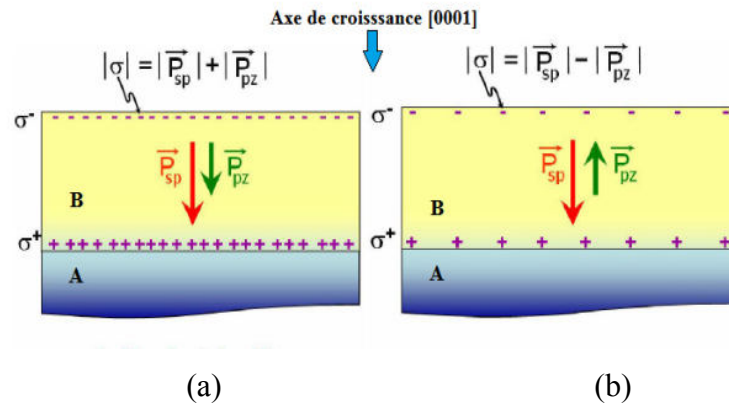
Une polarisation  $\vec{P}$  quelle que soit son origine, induit à la surface du cristal une densité surfacique de charge  $\sigma$  donnée par:

$$\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n} \tag{I-18}$$

avec  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface et orienté vers l'extérieur.

Dans les nitrures de polarité aluminium la polarisation spontanée est orientée suivant la direction de croissance dans le même sens que celle-ci. Pour ce qui est de la polarisation piézoélectrique est orientée suivant l'axe de croissance. En revanche son sens

dépend du type de contrainte présent dans la couche. Les différentes possibilités sont représentées dans la figure (I.9).



**Figure I.9.** Orientation des polarisations spontanée et piézoélectrique pour les nitrures de polarité aluminium suivant la contrainte : (a) la couche A est en tension sur la couche B, (b) la couche A est en compression sur la couche B.

Nous avons décrit l'origine de l'importante polarisation spontanée existant dans les nitrures en phase hexagonale. Nous avons montré que cette polarisation est absente dans la phase cubique lorsque celle-ci est épitaxiée suivant la direction (001). Ceci est une des particularités que la phase cubique par rapport à la phase hexagonale.

### I.5. Applications des semi-conducteurs III-N

Les applications des matériaux semi conducteurs à grand gap permettent d'atteindre un niveau de performance bien supérieur à celui des semi conducteurs classiques. L'avènement des technologies basées sur les nitrures du groupe III-III-N permettront une large gamme d'applications. En optoélectronique, le nitrure de gallium GaN est aujourd'hui le semi conducteur à grand gap le plus utilisé au niveau industriel dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED). Un aspect écologique majeur qui en découle est une diminution de moitié de la consommation d'électricité dédiée à l'éclairage prévue dans prochaines années grâce à l'utilisation de ces LED. La fabrication de diodes lasers (LD) de couleur bleu à base de composés III-N permet d'augmenter la capacité des dispositifs de stockage d'informations numériques sur disques optiques. En électronique de puissance, les transistors HEMT à base de nitrures offrent des performances très supérieures à ceux réalisés sur des semi conducteurs comme Si ou GaAs au niveau de la densité de puissance et du rendement énergétique.

On conclut des applications des semi-conducteurs III-N que :

- Electronique de puissance
- La technologie Bleu-Ray
- Impression laser
- Dans le domaine de la photovoltaïque (utilisé pour formés InGaN/GaN) pour balayer plusieurs longueurs d'onde.
- Interrupteur d'alimentation rapide de mode (SPSN switcher power supply) utilisé dans les avions... etc
- La micro-électronique (les transporteurs du capteurs, des modules à haute fréquence).
- Les systèmes de radio maritime et les systèmes de défense.
- Les systèmes erratiques (télécommunications et des satellites).
- Les systèmes environnementaux( contrôle des émissions).

## **I.6. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé les principales propriétés des semi conducteurs III-N spécifiquement les composés binaire BN, AlN et InN et certains composés ternaires III-III-N et  $A_{1-x}B_xN$  dans les deux types de structures wurtzite et zinc blende. Nous avons parlé des principaux avantages du III-N et nous avons aussi donné quelques concepts physiques en insistant spécialement sur les propriétés structurales, électroniques et piézoélectriques. En outre quelques applications des nitrures III-N.

*Références*

- [1] Johnson W.C., Parsons J.B., Crew M.C., J. Phys. Chem. 234, 2651, 1932.
- [2] Adachi S. Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, 2005.
- [3] Taylor K. M., Ind. Eng. Chem. 47, 2506-2509, 1955.
- [4] H. Saitoh, W.A. Yarbough, Diamond Relat. Mater. 137, 1992.
- [5] Bundy F. P. ; Wentorf R. H., J. Chem. Phys 38, 1144-1149, 1963.
- [6] Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 978-0-470-74369-0, 2009.
- [7] M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, Semicond. Sci. Technol. 23,125036, 2008.
- [8] J.H. Edgar, Properties of Group III Nitrides, INSPEC, London, 1994.
- [9] D. Vogel, P. Kruger, Phys. Rev. B 55,12836, 1997.
- [10] V.V. Ilyasov, T.P. Zhdanova, Phys. Solid State 45, 816, 2003.
- [11] L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, Appl. Phys. Lett. 80. 1177, 2002.
- [12] Y.F. Tsay, A. Vaidyanathan, Phys. Rev. B: Condens. Matter 19. 5422.1979.
- [13] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg, S.L. Gilbert, J Appl , Phys 44. 292. 1973.
- [14] P. Limsuwan, N. Udomkan, S. Meejoo, P. Winotai, Int. J. Mod. Phys. B 19, 2073. 2005.
- [15] A. Kumar, H.L. Chan, J.J. Weimer, L. Sanderson, Thin Solid Films 308. 406. 1997.
- [16] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids 48 641. 1987.
- [17] Y. Baik, R.A.L. Drew, Key Eng Mat 122–124. 553. 1996.
- [18] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kikoyu, Jpn. J. Appl. Phys 36, L1059. 1997.
- [19] L. Hultman, S. Benhenda, G. Radnoczi, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, I. Petrov, Thin Solid Films 215. 152. 1992.
- [20] I. Vurgaftmana , J.R Meyer, L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, J.Appl. Phys.Vol 89. N° 11, 2001.
- [21] H. Morkoc, andbook of Nitride Semiconductors and Devices, Material Properties, Physics and Grawth, Vol 1, ISBN: 978-3-527-40837-5, 2008.

- [22] Martinez\_Guerrero, Esteban Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique, Institut nationale des sciences appliquées Lyon, 2002.
- [23] S. Strite and H. Morkoç , GaN, AlN, and InN: A Review, Materials Research Laboratory and Coordinated Science Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois 61801, 1992.
- [24] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, 1987.
- [25] L. Veagard, Z. Phys. 5, 17. 1921.
- [26] Laure Siozade, étude expérimentale et théorique de structure semi-conducteur à base de Nitrure De Gallium, Ecole doctorale des Sciences Fondamentales, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II.
- [27] Martinez\_Guerrero, Esteban Elaboration en épitaxie par jets moléculaires des nitrures d'éléments III en phase cubique, Institut nationale des sciences appliquées Lyon, 2002.
- [28] Philippe Agnès, Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus (Thèse) : Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999.
- [29] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665. 1990.
- [30] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, paris, ISBN 210 005654 9, 2001.
- [31] Pugh, S.K., Dugdale, D.J., Brand, S., and Abram, R.A. Band-gap and k.P. parameters for GaAlN and GaInN alloys J. Appl. Phys, n°7, vol. 86, 3768-3772. 1999.
- [32] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556. 1976.
- [33] Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt. Phys. Rev. B, 56(16) : R10024\_R10027, 1997.
- [34] Martin,G. Botchkarev ,A. Rockett, A and Morkoc, H. Valence-band discontinuities of wurtzite GaN , AlN and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy. Appl. Phys. Lett, n° 18, vol 68, 2541-2543. 1996.
- [35] F. Bernardini and V. Fiorentini. Phys. Rev.B, 64(8): 085207, 2001.
- [36] I. Vurgaftman, et J. R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, J. Appl. Phys. 94, 3675. 2003.
- [37] O. Briot, MOVPE growth of nitrides. In group III nitride semiconductors compounds, edited by B.Gil. Oxford: Clarendon press.70-122, 1998.

- [38] J. Neugebauer, and C.G. Van de Valla Gallium vacancies and yellow luminescence in GaN Appl, Phys. Lett. n° 4. vol 69. 503-505, 1996.
- [39] S.K. Estreicher, D.E. Boucher Theoretical studies in GaN. In optoelectronic properties of semiconductors and superlattices. Edited by S. J. Pearton. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 171-199, 1997.
- [40] B.K. Meyer, A. Hoffmann, P. Thurian. Defect spectroscopy in the nitrides. In Group III nitride semiconductors compound: physics and application edited by B. Gil. Oxford: Clarendon press, 243-306, 1998.
- [41] BC. Chung , M. Gershenson, The influence of oxygen on the electrical and optical properties of GaN crystals grow by metalorganic vapour phase epitaxy, J. Appl. Phys, vol 72, n° 2, pp. 651-659, 1992.
- [42] C. Stampfl, J. Neugebauer, C. G. Van deWalle. Doping of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N alloys. Mater. Sci. Eng., B59, 253, 1999.

---

# Chapitre II

---

## *Le formalisme de la DFT*

---

*La voie du progrès n'est ni rapide ni facile.*

*Marie Curie*

---

## II.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques, optiques, ...) des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Les techniques d'expérimentation utilisées pour traiter de tel système semble des fois très compliquées, difficiles à réaliser et coûteuses. Dans cette optique, les méthodes du premier principe fournissent toute une gamme d'approches complémentaires adaptées au traitement de ces matériaux. Ainsi, ce travail de mémoire se propose d'adopter une approche théorique utilisant des calculs ab initio de type Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (ou Density Functional Theory, DFT, en Anglais).

Dans ce chapitre nous allons montrer que la densité d'électrons joue un rôle essentiel dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système constituant des électrons et noyaux en interaction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) donne les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système, et la densité d'électrons joue un rôle essentiel.

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de  $3N$  variables ( $N$  est le nombre total de particules du système) par la densité électronique qui est une fonction de seulement de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono corps.

En 1927 L. H. Thomas [1] fut le premier à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité, on basant sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Ce formalisme a été ensuite développé par E. Fermi en 1927 [2] et P. A. Dirac en 1930 [3]. Mais, c'était qu'au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn(1964) [4] et Kohn-Sham(1965) [5] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

## II.2. Equation de Schrödinger d'un cristal

Considérons un système matériel constitué par  $n$  électrons et  $N$  noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \quad (\text{II-01})$$



H est l'opérateur hamiltonien du système,  $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$  est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble  $\{\mathbf{r}_i\}$  contient les variables décrivant les électrons et  $\{\mathbf{R}_j\}$  celles décrivant les noyaux,  $E$  est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde  $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$ .

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{II-02})$$

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \quad (\text{II-03})$$

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \quad (\text{II-04})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{II-05})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-06})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II-07})$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle de noyaux suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie d'interaction électrons-électrons et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux.  $m$  et  $M$  sont les masses des électrons et noyaux respectivement,  $Z_{\alpha}$  et  $Z_{\beta}$  sont les charges des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} k e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} k e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (\text{II-08})$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

### II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [6], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Tel que :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-09})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II-03) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

### II.2.2. L'approximation de Hartree

Selon Hartree, la fonction d'onde globale est décrite par le produit de toutes les fonctions nanoélectroniques.  $\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_N(\mathbf{r}_N)$ . L'équation de Shrodinger est composée de l'opérateur énergie cinétique, potentiel d'interaction électron-noyau  $V_N$  et électron-électron dit de Hartree  $V_H$ . La somme est regroupée dans un potentiel effectif. Le problème qui se pose est celui lié au potentiel  $V_H$  car il comporte un calcul à deux centres. Pour remédier à ce problème, Hartree propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'onde mono électroniques arbitraires on obtient la densité de charge par la relation  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) * \psi_i(\mathbf{r})$ , le potentiel de Hartree est obtenu par l'équation de poisson  $\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0}$ , ( $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide). Par la suite, l'équation de Schrödinger suivante (II-5) sera résolue pour obtenir d'autres fonctions d'ondes monoélectroniques et le cycle continu.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N + V_H^i \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-10})$$

### II.2.3. L'approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree, est en contradiction avec le principe d'exclusion de Pauli, faute d'être antisymétrique (étant donné que les électrons sont des fermions) lors d'un échange de deux particules quelconque. Plus tard, la fonction d'onde de Hartree est remplacée par un déterminant de Slater [7] des fonctions d'onde nanoélectroniques qui garantit l'antisymétrie de la fonction d'onde, conduisant au système d'équations de Hartree-fock suivant :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_i\right]\phi_i(\mathbf{r}) + V_{ext}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-11})$$

$V_{ext}\phi_i(\mathbf{r})$ : Est le terme non-local d'échange ajouté. Son expression est la suivante:

$$V_{ext}\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-12})$$

Le système d'équations (II-6) se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend de la fonction d'onde.

Elle reste cependant insuffisante du fait qu'elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Ces effets sont d'origine quantique. Cette méthode peut être améliorée en incluant les effets de corrélation à travers une méthode qui s'appelle « *l'interaction des configurations* » avec une combinaison de plusieurs déterminants de Slater, conduisant en principe à la fonction d'onde exacte mais très coûteuse en temps de calcul. En effet, le nombre de configurations augmente très vite avec le nombre d'électrons du système. Cependant, elle ne peut traiter que les systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules.

### II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Ceci dit une fonction scalaire de la position  $\rho_0(\mathbf{r})$ , principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [4] ainsi que Mermin [8], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [5], qui l'a rendue utile par des

approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons.

### II.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn(1964) [4]. Cette approche repose sur deux théorèmes :

- **Théorème 1**

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et donc entre  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$  et la fonction d'onde de l'état fondamental  $\psi_{fond}$ .

$$E = E_{\rho_{fond}} = E_{HK_{fond}} + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-13})$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-14})$$

Où  $F_{HK}[\rho_{fond}]$  : La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$  : L'énergie cinétique.

$V[\rho]$  : L'interaction électron-électron.

Le premier théorème ne nous donne pas des informations suffisantes qui déterminent si une densité quelconque est celle de l'état fondamental. Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

- **Théorème 2**

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\psi[\mathbf{r}]$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ .

$$E_{\rho_{fond}}(\mathbf{r}) = \text{Min } E_{\rho} \quad (\text{II-15})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai  $\rho_{test}$  définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai  $\psi_{test}$ . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II-16})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie

Le système  $E(\mathbf{r})$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  pour un système à  $N$  électrons interagissant.

$V_H(\mathbf{r})$  : Le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II-17})$$

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ : Le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-18})$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créée par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\psi_i = \left[ \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i \quad (\text{II-19})$$

### II.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham

$$[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{occ} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-20})$$

$$[-\Delta + V_{eff}] \varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-21})$$

$$V_{eff} = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_I \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-22})$$

Le premier terme est le potentiel de Hartree, le deuxième est celui de l'interaction d'échange et de corrélation. Puisque la variation du dernier terme en fonction de la densité est inconnue, les approximations utilisées doivent être basées sur la forme de  $E_{xc}$ . L'ensemble des équations (II-15), (II-16) et (II-17) constituent les équations de Kohn-Sham qui est résolues d'une façon auto-cohérente. En effet, à partir d'une densité de test, on obtient un

potentiel  $V_{eff}$  pour lequel l'équation (II 16) est résolue et une nouvelle densité électronique est obtenue. Le processus continue jusqu'à atteindre la précision souhaitée.

## II.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale, la recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

### II.4.1. Approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}(\rho)$ , Kohn et Sham proposait en 1965 l'approximation de la densité local (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puis écrire [9] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-23})$$

Ou  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point  $r$ , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de  $[\rho(\mathbf{r})]$ , par exemple ceux proposée par Vosko et Wilk [10], ou encor de Perdew, Zunger [11] et de Teter et Pade [12].

### II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité  $\rho(r)$  à travers son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients [13]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-24})$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ . Dans cette thèse, nous avons utilisés la forme de GGA proposé par Perdew-Burke et Enzerhoft [14].

## II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II-25})$$

Où les  $\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la (Figure II.2). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{II-26})$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-27})$$

i représente la i<sup>ème</sup> itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être suivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

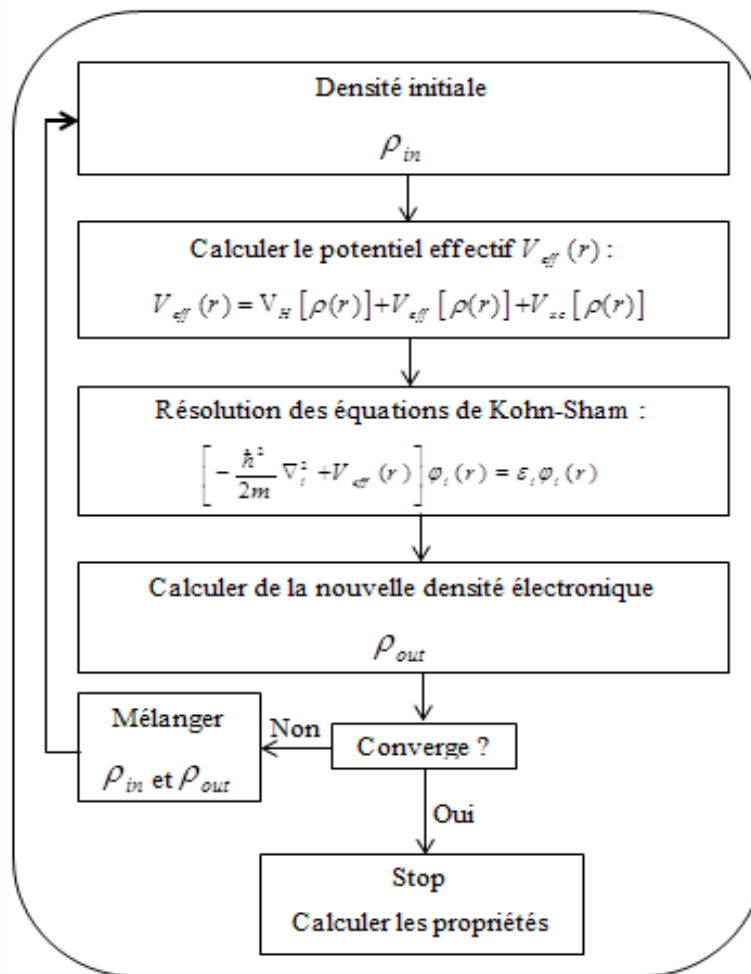


Figure II.1. Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham..

## II.6. Choix de la méthode de calcul

Le choix de la méthode de calcul pour la résolution des équations de Kohn-Sham est lié aux choix de traitement des différents constituants de ces équations : Energie cinétique des électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  et le potentiel d'échange-corrélation, et ainsi que la base de projection des fonctions d'ondes  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Un tel choix d'implémentation est faite pour minimiser le coût des calculs en temps machine on maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus. Pour sélectionner une méthode de calcul, on doit retenus les principes généraux suivants :

- a. L'énergie cinétique dans le cas des éléments légers, peut être traitée de façon non relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.



- b. Le choix du traitement du potentiel d'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie pour les fonctions d'ondes  $\psi_i(r)$ .
- c. Les bases de type orbitale localisée ou orbitales atomiques peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules). Les bases d'ondes planes sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
- d. Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base.

### II.6.1. La méthode du Pseudopotentiel (PP)

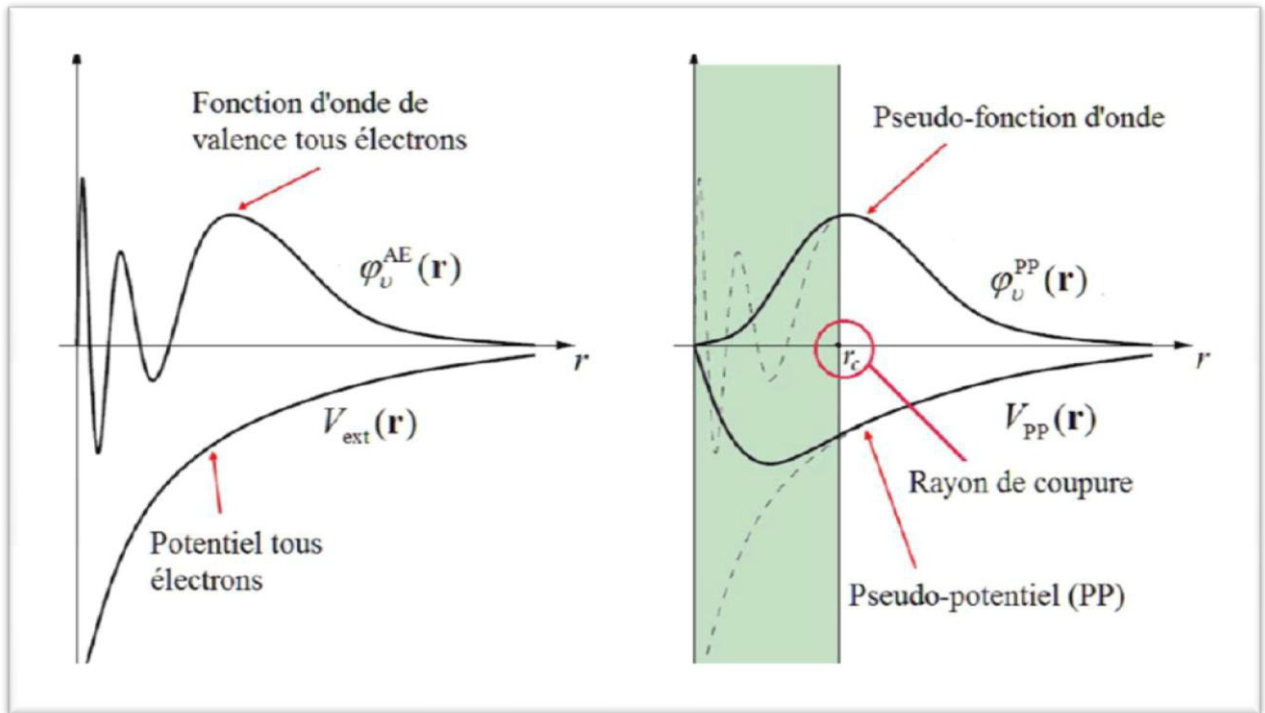
Les atomes qui composent un cristal ou une molécule sont entourés de plusieurs couches électroniques. Les électrons des couches les plus proches du noyau sont très peu influencés par l'environnement extérieur. À l'inverse, les électrons des couches externes y sont très sensibles. Ainsi, pour simuler le comportement d'un atome, il suffit de simuler le comportement des électrons externes en considérant que les électrons des couches internes ne sont pas influencés par l'environnement.

C'est l'idée des pseudopotentiels [15-17]. On parle alors d'électrons "de valence" pour les électrons des couches externes qui seront explicitement simulés dans le calcul, et des électrons "de cœur" pour les électrons figés dans le pseudopotentiel. Ces électrons de cœur ne sont pas affectés par l'environnement, mais influent ce dernier. Ils ont deux principaux effets :

- écranter la charge du noyau : loin du noyau, dans les couches supérieures, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons et des électrons de cœur.
- provoquer de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons des couches supérieures : les fonctions d'ondes électroniques doivent être orthogonales entre elles pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. Plus les électrons sont dans des couches supérieures, plus le nombre de nœuds de leurs fonctions d'ondes sera grand.

Les pseudopotentiels doivent donc mimer l'effet des électrons de cœur (charge écranter, énergies des états propres, propriétés de diffusion, ...) tout en ayant un potentiel effectif le plus doux possible, comme on le voit sur la figure (II-2). De plus, au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$  défini lors de la création du pseudopotentiel, les quantités "tous électrons" et "pseudisés" doivent être identiques. Grâce à l'utilisation de pseudopotentiels le calcul sera plus rapide car :

- il y a moins d'électrons à traiter, le calcul est donc moins lourd.
- il y a moins de degrés de liberté (les électrons de cœur étant "gelés"), donc l'algorithme de convergence est plus efficace, et la convergence plus rapide.



**Figure II.2.** Représentation schématique de la construction de la pseudo fonction d'onde et le pseudo potentiels [18].

Il existe quatre grands types de pseudopotentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients:

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamann et al [19].
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt.[20]
- les pseudopotentiels dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [21].
- les pseudopotentiels projetés PAW, acronyme de l'anglais <<projector augmented-wave>>, qui ne conservent pas la norme [22].

Nous avons choisi d'utiliser des pseudopotentiels ultra-doux pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique dans le code de calcul Castep. Dans la section qui suit, nous allons mettre l'accent sur ce type de pseudopotentiel.

### II.6.2. Méthode des ondes planes (PW)

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation de certaines approximations liées à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT) et que nous présentons dans cette section.

### II.6.2.1. Symétries dans un cristal et zone de Brillouin

Les conditions cycliques de Born-Von Karman (super conditions de symétrie de translation) permettent de préserver la symétrie de translation d'un cristal parfait fini, conduisent à la quantification des vecteurs  $\vec{k}$  de l'espace réciproque et introduisent la notion de densité d'états. Ces conditions périodiques suppriment les effets de bord et les cristaux modélisés deviennent infinis. Les propriétés de symétrie du cristal sont alors utilisées pour la résolution de l'équation monoélectronique, et toutes les propriétés du cristal possèdent alors la même symétrie que le groupe d'espace. Ceci implique que l'hamiltonien est opérateur invariant pour toute opération de symétrie du groupe spatial et il devient alors possible de simplifier la recherche des éléments propres de l'équation de Schrödinger. L'invariance des propriétés du cristal dans l'espace direct pour toute translation du réseau direct entraîne l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace réciproque. Ainsi pour toute translation  $\vec{G}$  de l'espace réciproque, les états d'énergie monoélectronique  $E_n(\vec{k})$ , fonctions des vecteurs de l'espace réciproque, peuvent s'écrire :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II-33})$$

où  $n$  est l'indice de la bande et  $\vec{k}$  appartient à la première zone de Brillouin définie comme la plus petite portion de l'espace réciproque centrée sur l'un des points du réseau réciproque, permettant, par des translations  $\vec{G}$ , de générer tous les points de l'espace réciproque. Il devient alors inutile de calculer les états d'énergie  $E_n(\vec{k})$  en tout point de l'espace réciproque, mais seulement dans la première zone de Brillouin et mieux encore dans la première zone de Brillouin réduite par l'utilisation des symétries ponctuelles du cristal.

### II.6.2.2. Théorème de Bloch et base d'ondes planes

Toute fonction périodique peut se décomposer en une base complète de coefficients de Fourier  $C_n$ . Le théorème de Bloch nous permet d'écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{G}} C_{n,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-34})$$

où  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction périodique possédant la périodicité du réseau,  $n$  est l'index de la bande et  $\vec{k}$  est un vecteur quelconque de la première zone de Brillouin. L'hamiltonien monoélectronique devient :

$$\sum_{\vec{G}'} C_{n,\vec{k}+\vec{G}'} \left( \frac{(\vec{k}+\vec{G}')^2}{2} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right) = \varepsilon_{n(\vec{k}+\vec{G})} C_{n,(\vec{k}+\vec{G})} \quad (\text{II-35})$$

et la densité électronique s'écrit comme une double sommation sur tous les états  $(n, \vec{k})$  occupés développés sur la base d'onde planes  $\vec{G}$ .

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} C_{n, (\vec{k} + \vec{G})} C_{n, (\vec{k} + \vec{G}')}^* e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-36})$$

Le terme d'énergie cinétique est diagonal et les potentiels s'expriment selon leurs coefficients de Fourier et constituent les termes non diagonaux de la matrice hamiltonienne. Cependant, il n'existe aucune méthode permettant de déterminer les valeurs propres. En organisant la matrice hamiltonienne de sorte que les termes diagonaux soient croissants et les termes non-diagonaux décroissants, la matrice hamiltonienne est dite "diagonale dominante", et au delà d'une certaine valeur, il devient possible d'approximer les potentiels à zéro. La matrice infinie devient alors une matrice finie et la recherche des premières bandes d'énergie électronique consiste alors en la détermination des valeurs propres. Le développement des  $\psi_{n, \vec{k}}$  est alors tronqué et les sommes infinies sur tous les vecteurs  $\vec{k}$  deviennent des sommes finies. La précision du calcul des premiers éléments propres sera d'autant plus juste que le nombre d'onde sera élevé. Des méthodes numériques implémentées dans la bibliothèque BLAS-LAPACK [25] utilisées par le code de calcul CASTEP permettent la recherche d'éléments propres pour des matrices d'ordre suffisamment grand représentant des systèmes contenant un nombre important d'atomes avec une précision relativement élevée.

### II.6.3. Code de calcul CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al [26-28]. Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio commercialisés par Accelrys. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin, une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels ab initio avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultra\_doux. Des procédures de minimisation directe de l'énergie sont utilisées pour obtenir, les fonctions

d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur  $G$  appartient à la partie irréductible de la zone de Brillouin sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points-k car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points-k. Comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [29]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points-k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

#### II.6.4. Définition de quelque paramètre utilisée dans le calcul

##### II.6.4.1. L'énergie de coupure

Représente un critère d'arrêt correspondant à la minimisation de l'erreur Commise au niveau de l'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limité par une sphère dans l'espace réciproque représenté en termes d'énergie de coupure,  $E_{cut}$ , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II-37})$$

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre  $K$  et  $\vec{K}$  de vecteur est défini comme [30]:

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II-38})$$

##### II.6.4.2. Les grilles des points k

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation (II-16) et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points k an de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car

les opérations de symétrie permettent de régénérer la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [9] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points  $k$ . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point  $k$ , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la BZ en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité [10].

## II.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons montré aussi la base du pseudo potentiel en combinaison avec les ondes planes (PP-PW) sur laquelle a été construite la théorie DFT. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. La mise en œuvre est faite à l'aide de code de calcul CASTEP.

## References

- [1] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [2] E. Fermi, "Un methodostatistico per determinazione di alcuneprioritadel l'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [3] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34 :1293, 1929. 14
- [8] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [9] V. Sahni, *Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation*, New York.
- [10] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis", *Can. J. Phys.* **58**, 1200-1211 (1980).
- [11] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems", *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [12] Teter-Pade fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 54, 1703 (1996).
- [13] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol. **71**, No. 5, p 1253 (1999).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] HELLMANN, H. A new approximation method in the problem of many electrons. *Journal of Chemical Physics* 3, 61 (1935).
- [16] COHEN, M. L., AND HEINE, V. *Solid State Physics*, vol. 24. Academic, New York, 1970.

- [17] YIN, M., AND COHEN, M. Theory of ab initio pseudopotential calculations. *PhysicalReview B* 25, 7403 (1982).
- [18] Khelifa, H., Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa<sub>3</sub>, 2013, Setif.
- [19] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [20] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
- [22] Blöchl, P. E., *Phys. Rev. B* 50 17953 (1994).
- [23] HAMANN, D., SCHLÜTTER, M., AND CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter* 43, 20 (1979), 1494–1497.
- [24] N. Troullier and J. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [25] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, third edition, 1999. 23
- [26] STEWART J. CLARK, MATTHEW D. SEGALL, CHRIS J. PICKARD, PHIL J. HASNIP, MATT I. J. PROBERT, KEITH REFSON AND MIKE C. PAYNE, *Z. KRISTALLOGR.* 220 (2005) 567.
- [27] M.D. SEGALL, P.J.D LINDAN, M.J. PROBERT, C.J. PICKARD, P.J. HASNIP, S.J. CLARK AND M. C.PAYNE, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [28] M.C. PAYNE, M.P. TETER, D.C. ALLAN, T.A. ARIAS AND J. D. JOANNOPOULOS, *Rev.Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [29] H. J. MONKHORST AND J. D. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [30] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. 102, pp. 443-453, 2009.



---

# Chapitre III

---

## *Résultats et discussions*

---

*Ce qui doit être pris en compte est le poids des expériences, pas le nombre*

*Isaac Newton*

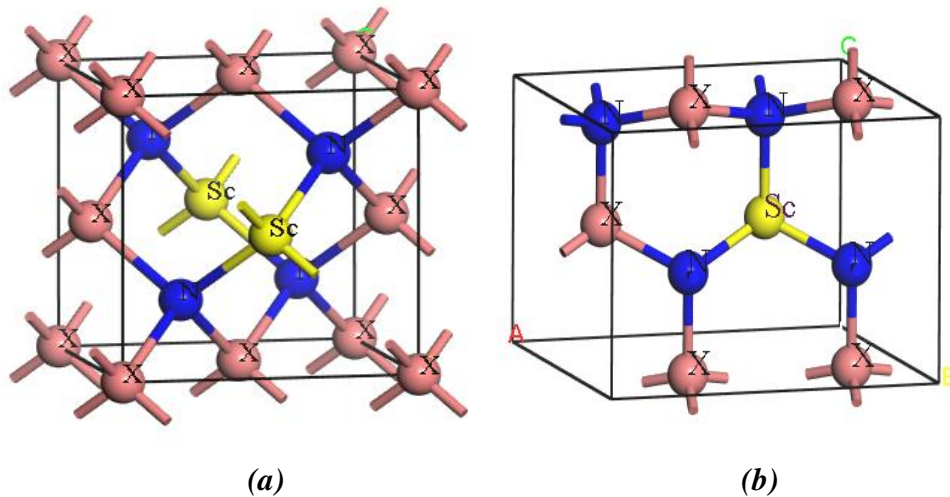
---

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et la discussion sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques pour les différentes concentrations ( $x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375$  et  $0.5$ ) des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al, In$ ) dans les deux phases wurtzite et zinc blende. Au long de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des composés étudiés dans la phase wurtzite et zinc blende avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

### III.2. Détails des calculs

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des alliages ternaire  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al$  et  $In$ ) dans les phases Wurtzite et Zinc blende sont étudiées à l'aide du code CASTEP [1]. Dans ce code de simulation, on utilise la méthode de pseudopotentiel dans le cadre de DFT [2,3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation du gradient généralisé de Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE) [4]. Des calculs pseudopotentiels sont effectués pour chacun des Sc:  $3s^23p^63d^1 4s^2$ , B:  $1s^22s^2p^1$ , Al:  $3s^23p^1$ , In:  $5s^25p^14d^{10}$  et N:  $2s^22p^3$ . Nous avons adopté l'approche des pseudo potentiels ultra-doux (USP) [5] pour modéliser les interactions ion-électron. Les propriétés structurales de  $Q_{1-x}Sc_xN$  ont été étudiées pour réaliser l'effet de la substitution Sc sur les atomes B, Al et In dans les structures Wurtzite et Zinc blende. La coupure d'énergie de base de l'onde plane a été fixée à 500 eV pour WZ- $Sc_xB_{1-x}N$  et 600 eV pour Zb-  $Sc_xB_{1-x}N$ , 700 eV pour WZ- $Sc_xAl_{1-x}N$  et 800 eV pour Zb-  $Sc_xAl_{1-x}N$  et 600 eV pour WZ-  $Sc_xIn_{1-x}N$  et 700 eV pour Zb-  $Sc_xIn_{1-x}N$ . Pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, nous utilisons la méthode du pack Monkhorst [6] avec une séparation de  $0,024 \text{ eV}/\text{Å}$  pour tous les composés. Les tolérances pour l'optimisation de la géométrie sont définies comme suit: La différence de l'énergie totale est de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ eV/atome}$ , la force maximale est de  $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$ , le stress maximale est de  $0,02 \text{ GPa}$  et le déplacement maximal est de  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$ .



**Figure.III.1.** (a) Modèle de Zinc blende (111) et (b) Modèle de Wurtzite (211)  
( $X = B, Al$  et  $In$ ).

### III.3. Calcul ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium dans la phase Wurtzite.

#### III.3.1. Propriétés structurales des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ ( $Q = B, Al$ et $In$ ).

Avant de calculer les propriétés élastiques et électroniques et optiques, il faut passer par l'optimisation structurale. Nous avons calculés les propriétés structurales des composés binaires BN, AlN et InN, ainsi que de leurs alliages ternaires  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  pour  $x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375$  et  $0.5$  dans la structure wurtzite.

Les résultats de calcul des paramètres de maille  $a, c$  et le volume  $V$  sont regroupés dans les tableaux (III-1, III-2, III-3) avec les résultats de mesures expérimentale et théoriques disponibles dans le but est d'évaluer nos résultats obtenus. Pour le composé binaires BN peut voir clairement que nos résultats calculés sont en bon accord avec l'expérimental [7,8] et d'autres données théoriques [9], aucun résultat expérimental et théorique sur  $B_{1-x}Sc_xN$  ( $x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) ont été publiés dans la littérature. Pour l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$ , les résultats énumérés dans le tableau (III-2) montrent une augmentation des constantes du réseau et du volume cellulaire après le remplacement de Sc. La raison en est attribuée au rayon d'aluminium qui est inférieur à celui de Scandium. Lorsque Sc remplace Al, une déformation du réseau apparaît et la contrainte résiduelle générée au cours du processus de cristallisation augmente le volume, ce qui rend de le composé d'AlN dopé avec Sc supérieur à celui de l'AlN pur, les résultats de l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$  sont comparées aux résultats expérimentaux [10,11] et aux autres calculs [12,13,14,15] disponibles. Pour l'alliage  $In_{1-x}Sc_xN$ , nous reportons au tableau (III-3) un récapitulatif des différentes valeurs des paramètres de réseau, le volume et la densité. Dans ce même tableau une comparaison est

faite entre les résultats expérimentaux [16] et théoriques [17,18] provenant de travaux disponibles en bibliographie. Les résultats des constantes de réseau de InN sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques. A notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental ou théorique concernant l'alliage  $\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  pour les différents concentrations ( $x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ), ce qui nous permet de dire que nos résultats peuvent servir comme référence.

**Tableau III.1.** Les paramètres structuraux du  $B_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  dans la phase wurtzite (paramètre du réseau  $a$ ,  $c$  et le volume  $V$ ).

Composé	Référence	$a$ (°Å)	$c$ (°Å)	$V$ (°Å <sup>3</sup> )
WZ- BN	Présent	2.552	4.221	23.806
	Exp	2.553 <sup>a</sup> , 2.553 <sup>b</sup>	4.215 <sup>a</sup> , 4.228 <sup>b</sup>	
	Autres cal	2.560 <sup>c</sup>	4.230 <sup>c</sup>	
$\text{Sc}_{0.0625}\text{B}_{0.9375}\text{N}$	Present	2.570	4.251	24.315
$\text{Sc}_{0.125}\text{B}_{0.875}\text{N}$	Present	2.694	4.400	27.654
$\text{Sc}_{0.1875}\text{B}_{0.8125}\text{N}$	Present	2.788	4.435	29.853
$\text{Sc}_{0.25}\text{B}_{0.75}\text{N}$	Present	2.793	4.440	29.994
$\text{Sc}_{0.375}\text{B}_{0.625}\text{N}$	Present	2.837	4.451	31.023
$\text{Sc}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{N}$	Present	3.001	4.467	34.839
<sup>a</sup> Ref[7] <sup>b</sup> Ref[8] <sup>c</sup> Ref[9]				

**Tableau III.2.** Les calculs des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  et le volume  $V$  de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  dans la structure wurtzite.

Composés	Reference	$a$ (°Å)	$c$ (°Å)	$V$ (°Å <sup>3</sup> )
WZ-AlN	Present	3.123	4.985	42,104
	Exp	3.11 <sup>a</sup> , 3.1120 <sup>b</sup>	4.98 <sup>a</sup> , 4.9821 <sup>b</sup>	
	Autres cal	3.136 <sup>c</sup> ; 3.09 <sup>d</sup>	4.954 <sup>c</sup> ; 4.959 <sup>d</sup>	
$\text{Sc}_{0.0625}\text{Al}_{0.9375}\text{N}$	Present	3.151	5.032	43,266
$\text{Sc}_{0.125}\text{Al}_{0.875}\text{N}$	Present	3.180	5.041	44,145
$\text{Sc}_{0.1875}\text{Al}_{0.8125}\text{N}$	Present	3.208	5.076	45,238
$\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$	Present	3.236	5.006	45,396
$\text{Sc}_{0.375}\text{Al}_{0.625}\text{N}$	Present	3.249	5.205	47,581
$\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	Present	3.333	5.001	48,111
	Theory	3.295 <sup>e</sup> , 3.38 <sup>f</sup>	5.002 <sup>e</sup> , 5.041 <sup>f</sup>	
<sup>a</sup> Ref [10] <sup>b</sup> Ref [11] <sup>c</sup> Ref [12] <sup>d</sup> Ref [13] <sup>e</sup> Ref [14] <sup>f</sup> Ref [15]				

Tableau III.3. Valeurs calculées des paramètres de réseau  $a$  (°Å),  $c$  (°Å) et le volume de la cellule  $V$  (°Å<sup>3</sup>) pour le composé WZ -  $In_{1-x}Sc_xN$ .

Composés	Référence	$a$ (°Å)	$c$ (°Å)	$V$ (°Å <sup>3</sup> )
WZ -InN	Présent	3.614	5.822	65.876
	Exp	3.54 <sup>a</sup> , 3.60 <sup>a</sup>	5.69 <sup>a</sup> , 5.76 <sup>a</sup>	
	Autres cal	3.545 <sup>b</sup> , 3.536 <sup>c</sup>	5.703 <sup>b</sup> , 5.709 <sup>c</sup>	
$Sc_{0.0625}In_{0.9375}N$	Present	3.601	5.813	65,277
$Sc_{0.125}In_{0.875}N$	Present	3.595	5.787	64,769
$Sc_{0.1875}In_{0.8125}N$	Present	3.590	5.761	64,299
$Sc_{0.25}In_{0.75}N$	Present	3.588	5.734	63,926
$Sc_{0.375}In_{0.625}N$	Present	3.571	5.671	62,626
$Sc_{0.5}In_{0.5}N$	Present	3.568	5.593	61,661

<sup>a</sup>Ref[16] <sup>b</sup>Ref[17] <sup>c</sup>Ref[18]

La figure (III-1) représenté la variation du paramètre de maille et le volume en fonction de la concentration  $x$  des alliages :  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite.

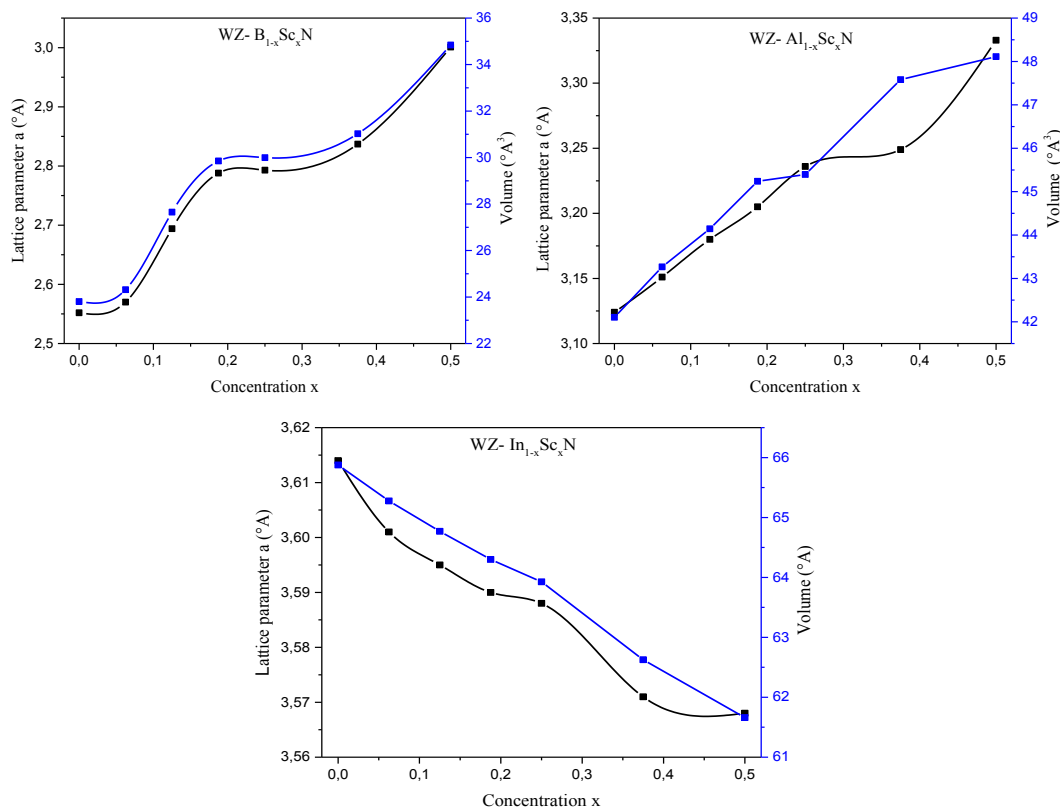


Figure.III.2. Evolution de paramètre de réseau et le volume en fonction de la concentration  $x$  dans les alliages WZ -  $Q_{1-x}Sc_xN$ .

### III.3.2. Propriétés électroniques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

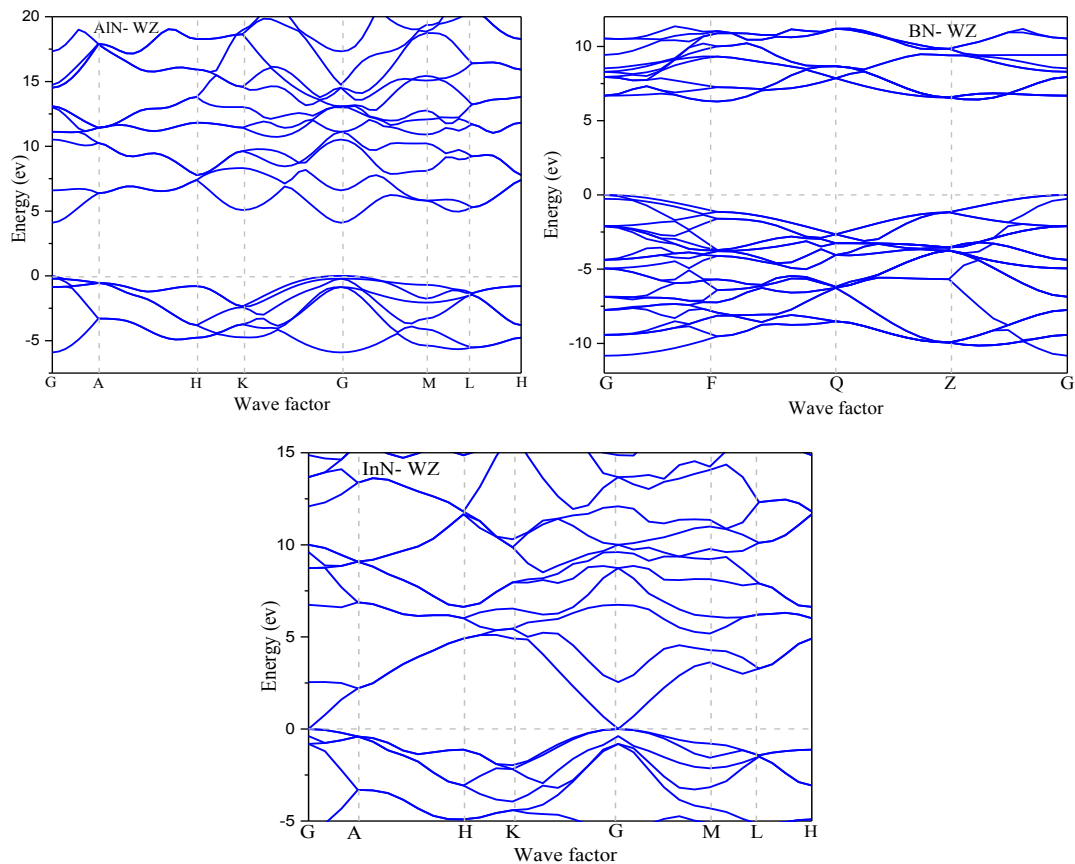
#### III.3.2.1. Structure de bande

La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction s'appelle bande interdite ou gap; c'est une quantité importante des matériaux semi conducteurs pour lesquels le gap conditionne un bon nombre de propriétés électroniques ou optiques. Considéré largeur de la bande interdite dans les semi conducteurs plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques.

##### III.3.2.1.1. Structure de bande des composés BN, AlN et InN

La structure de bande calculée obtenue le long des directions de symétrie élevée des composés binaires BN, AlN et InN sont présentées à la figure (III-3).

Les binaires BN, AlN et InN ont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point G de la zone de Brillouin, ce qui montre que la wurtzite III-N étudiées est de semi-conducteur à bande interdite directe.



**Figures III.3.** Structure de bandes électroniques de BN, AlN et InN dans la phase wurtzite.

### III.3.2.1.2. Structure de bande des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)

Les figures (III-4, III-5, III-6) illustre les structures de bandes calculées des alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  ( $x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) dans la phase wurtzite selon les directions de points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$  ( $x= 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) sont à gap direct parce que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction situé au même point de haut symétrie G. Les alliages  $Al_{1-x}Sc_xN$  sont à gap direct parce que le maximum de la band de valence et le minimum de la bande de conduction au même point de haut symétrie G, et le même chausse pour les alliages  $In_{1-x}Sc_xN$  en raison du fait que le maximum de la bande valence et minimum de la bande de conduction se trouvent au même point G. Donc les alliages ternaires  $Q_{1-x}Sc_xN$  obtenus sont des semi-conducteurs à transition direct (gap direct).

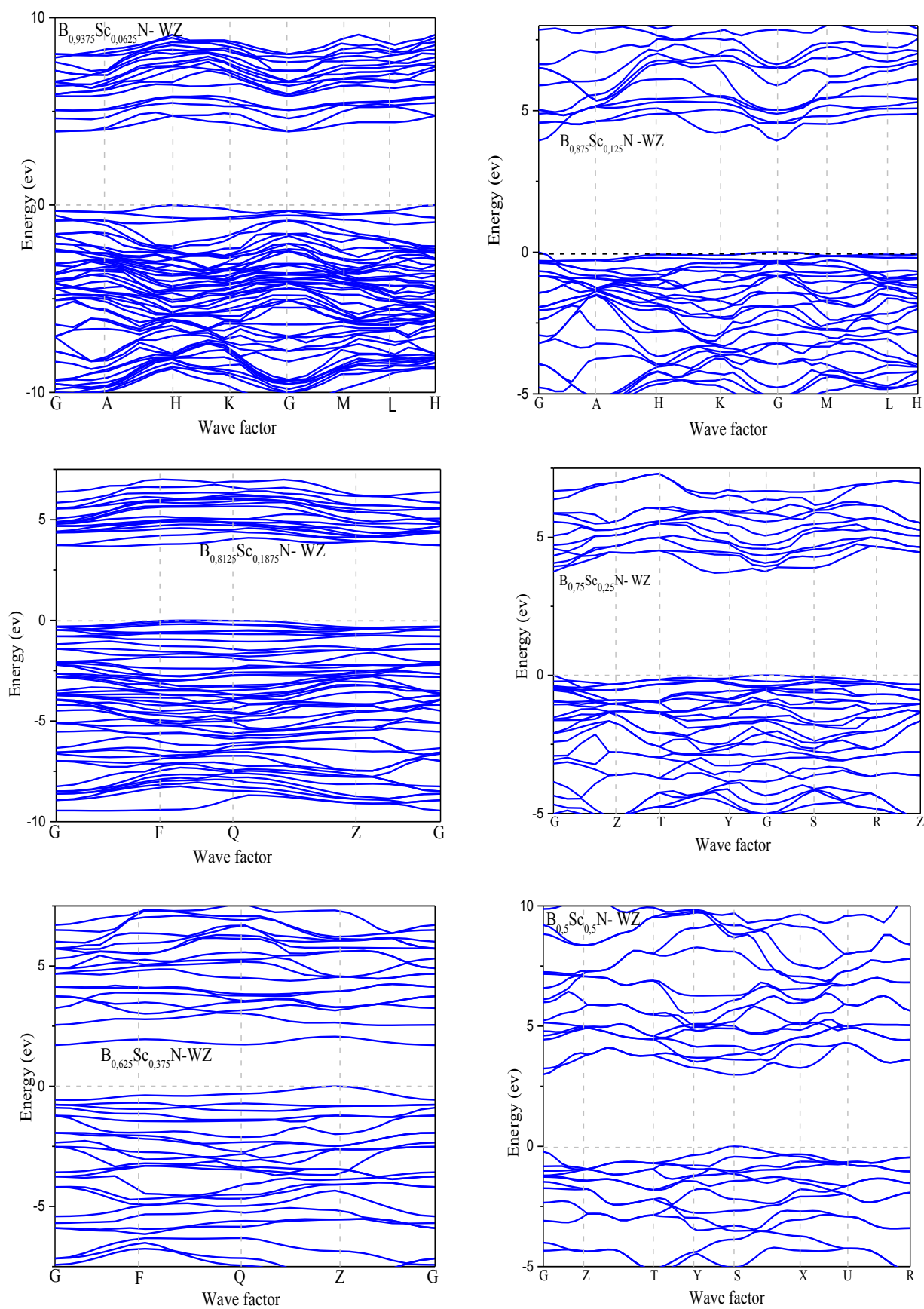


Figure III.4. Structure de bandes électroniques des alliages  $B_{1-x}Sc_xN$  pour la phase wurtzite



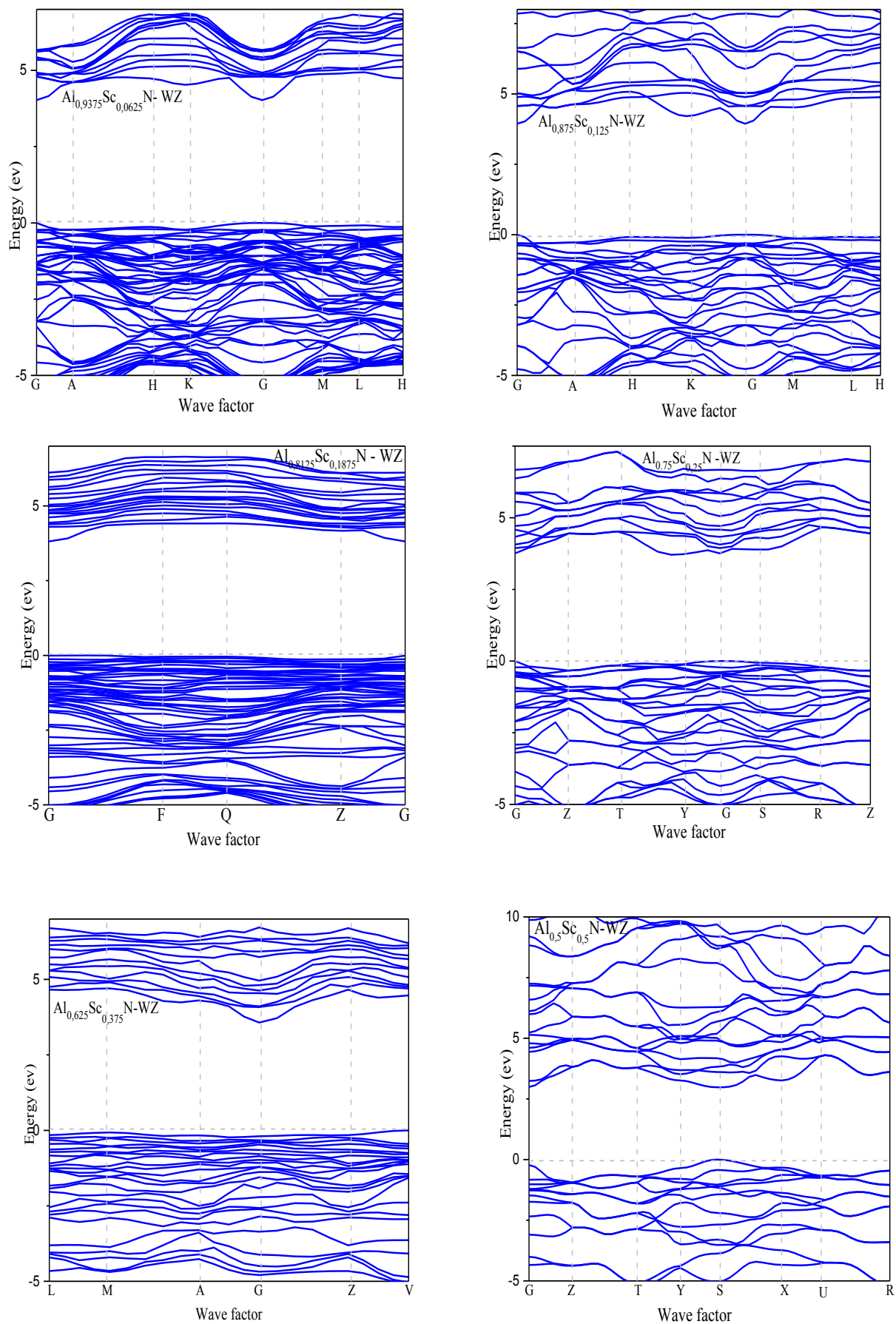


Figure III.5. Structure de bande des composés  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  pour la phase Wurtzite.

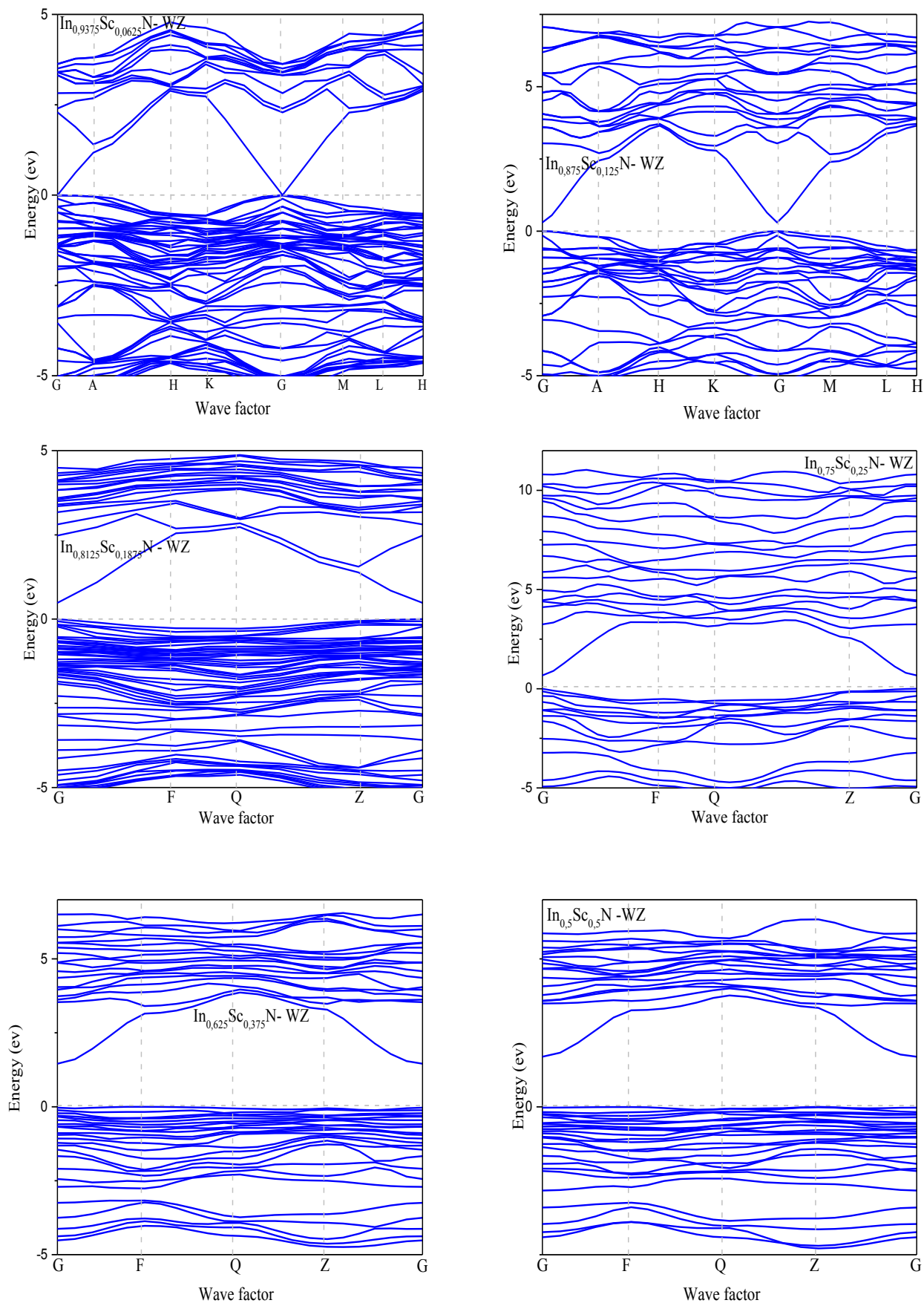


Figure III.6. Structure de bande des composés  $\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  pour la phase wurtzite

### III.3.2.2. Densité d'états électronique (DOS) et (PDOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la Zone de Brillouin. La densité d'états DOS est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes...etc [19].

#### III.3.2.2.1. Densité d'états des composés BN, AlN et InN

Les calculs des densités d'état (DOS) totales de BN, AlN et InN et partielles (PDOS) des atomes B, Al, In et N dans la phase wurtzite sont présentés à la figure (III-7). Nous pouvons distinguer que la bande de conduction est principalement formée à partir de l'état B-2s et B-2p tandis que la bande de valence est dominée par les états N-2p et B-2p pour BN. Il est également évident que la bande de conduction de AlN est dominée par les états Al-3s et Al-3p, la bande de valence est dominée par l'état N-2p. La bande de conduction de InN est constituée par la contribution des états N-2s et In-5s et In-5p, tandis que la bande de valence est constituée par la contribution des états N-2p, In-5s et In-4d.

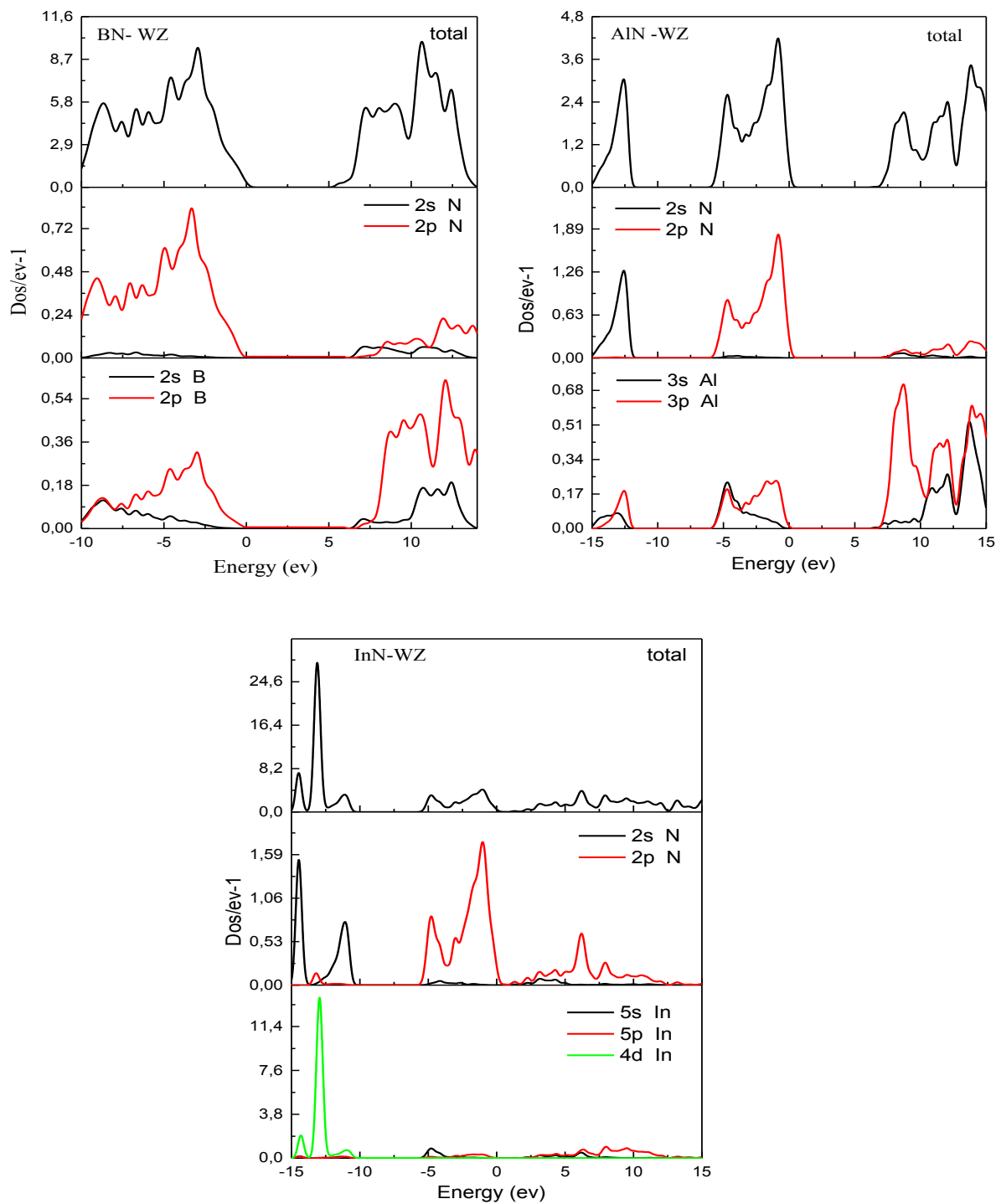


Figure III.7. Densité d'états électroniques de BN, AlN et InN total et partiel.

### III.3.2.2.2. Densité d'états des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)

La figure (III-8) illustre les densités d'états totales et partielles des alliages ternaires  $B_{1-x}Sc_xN$  dans la phase wurtzite, la bande de conduction est formé par les états N-2p, B-2p, Sc-3p et 3d, tandis que la bande de valence est dominée par les états N-2p, B-2s et 2p. La principale contribution de DOS dans la phase WZ provient des électrons, B-p, Sc-d et N-p, la figure (III-9) montre que le maximum de la band de conduction de Wz- $Al_{1-x}Sc_xN$  est dominé par les états Sc-3d et Al-3p. La forte hybridation existant entre Sc-3d et N-2p indique le transport d'électrons d'atomes Sc à N atomes et leur participation à la liaison ionique entre les atomes Sc et N. La présence de l'atome Sc modifie en grande partie les états électroniques de l'atome d'azote voisin. Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont principalement composés des états N-2p et des états Sc-3d et Sc-3p. la figure (III-10) présente les contributions atomiques (les PDOS) et la densité d'états totale (DOS) du composé ternaires  $In_{1-x}Sc_xN$ , dans la phase wurtzite, la bande de valence est constituée essentiellement des états N-2s et 2p, In-5s et 4d, et faible contribution des états Sc-3d, tandis que la bande de conduction est dominée par les états N-2p, Sc-3p et 3d.

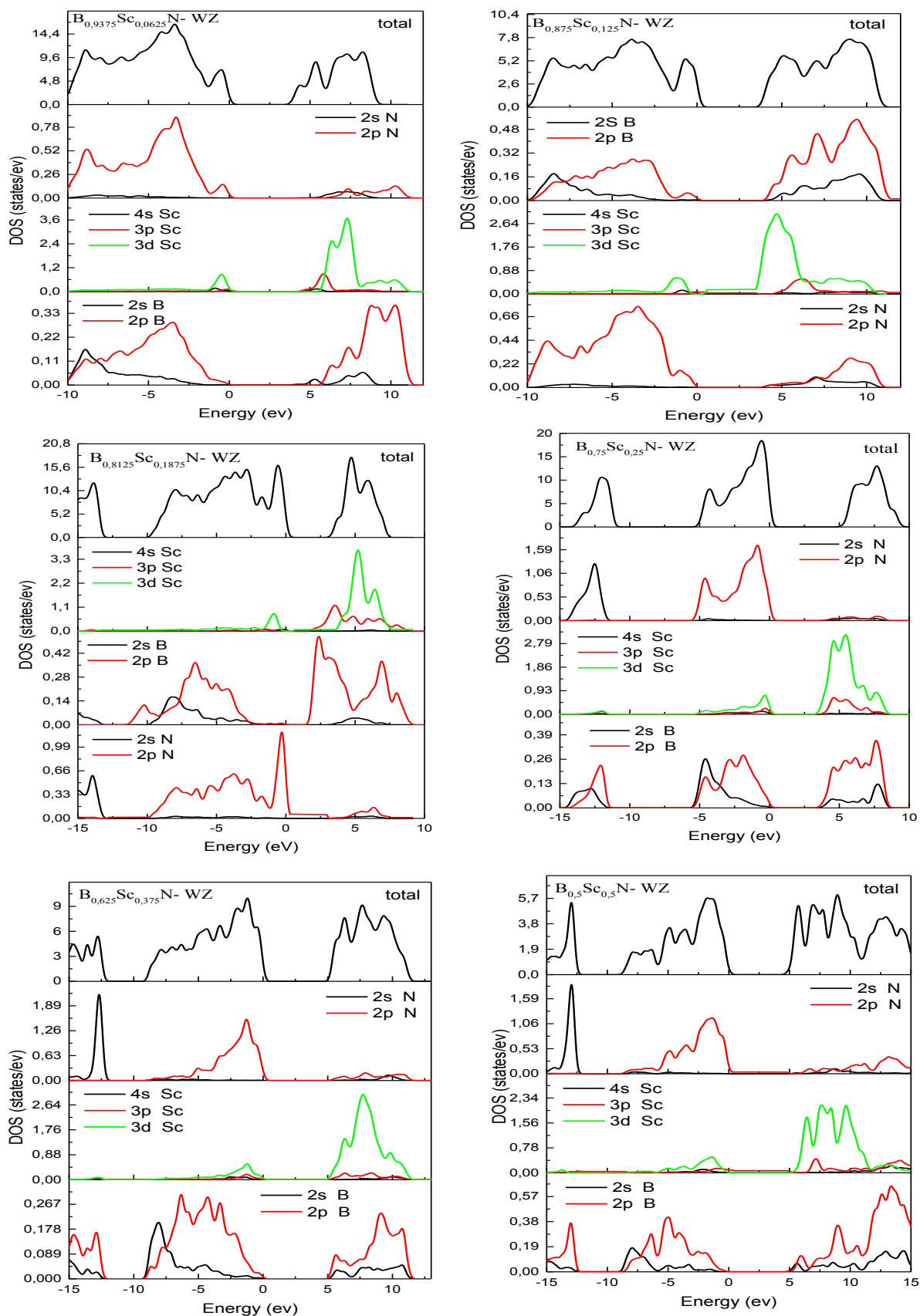


Figure III.8. Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages B<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>

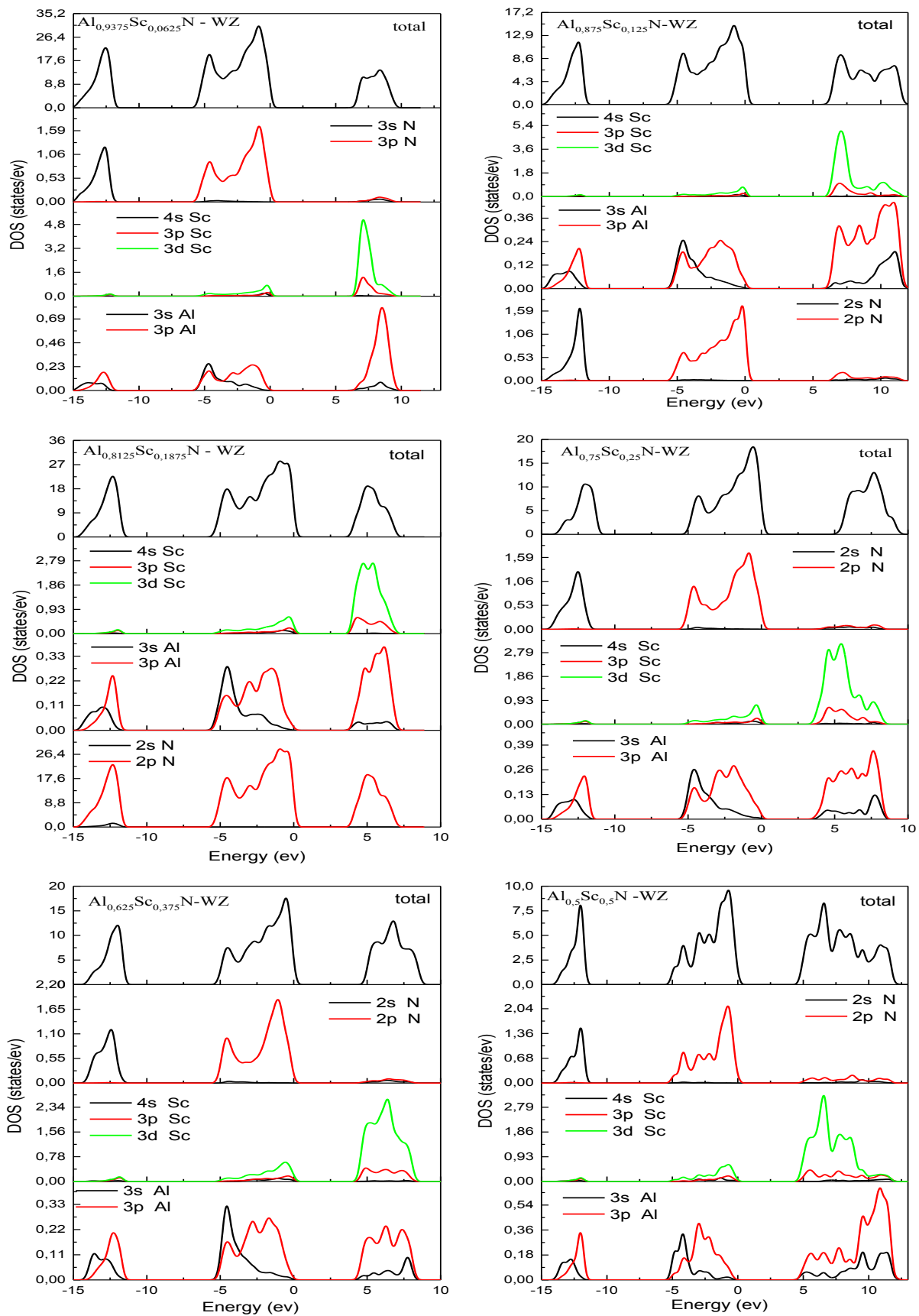


Figure III.9. Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages  $Al_{1-x}Sc_xN$ .

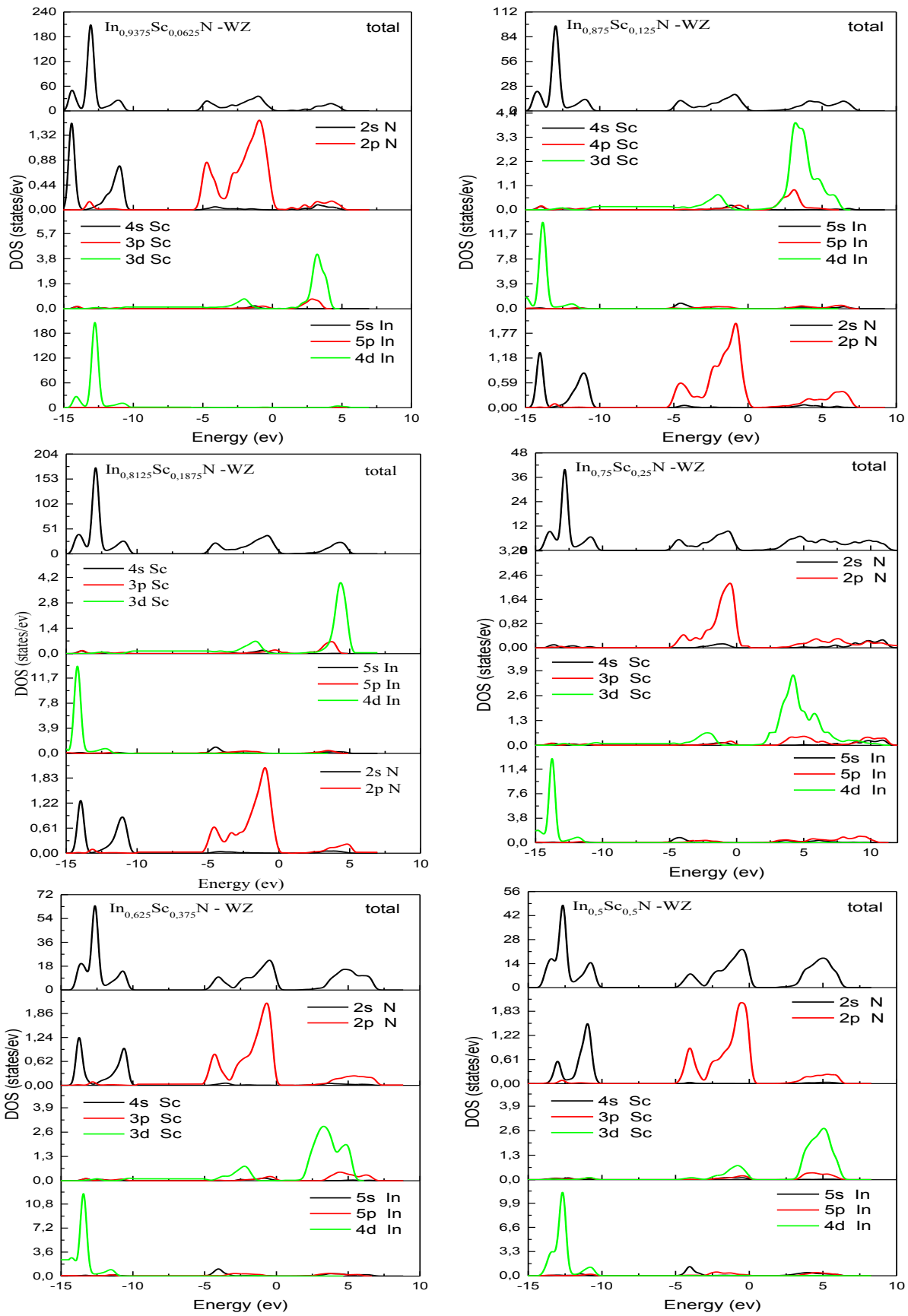


Figure III.10. Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages In<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N.



### III.3.3. Propriétés optiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).

Les propriétés optiques ont un grand intérêt pour connaître les manières dont l'interaction de la lumière avec la matière dans la physique de l'état solide. Nous avons aussi que les propriétés optiques ont relation direct à la structure électronique du matériau. les composés III-N sont des semi conducteurs à large bande gap direct, possède des propriétés optiques intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible.

Dans cette partie et à partir de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  nous avons calculé les propriétés optiques (la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'absorption, la réflectivité et la fonction de perte) des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  (Q= B, Al et In) pour différentes concentrations de Sc ( $x= 0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375$  et  $0.5$ ) dans la structure wurtzite.

#### III.3.3.1 Les constants optiques

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, les propriétés optiques peuvent être calculés à partir de la fonction qui s'écrit sous la forme:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-1})$$

Où  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  est les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement.

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique est exprimée sous la forme suivant [20]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{K,V,C} |\varphi_K^C| u, r |\varphi_K^V|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \omega) \quad (\text{III-2})$$

Ou :

$e$  est la charge de l'électron.

$\Omega$  est le volume de la cellule unitaire.

$\varphi_K^C$  et  $\varphi_K^V$  sont des fonctions propres de type Bloch correspondants à  $E_K^C$  et  $E_K^V$  respectivement.

$\omega$  est la fréquence.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [21].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-3})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')-1}{\omega'^2-\omega} d\omega' \quad (\text{III-4})$$

Où  $P$  la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Avec la connaissance de la fonction diélectrique complexe, d'autres constantes optiques, telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , La réflectivité  $R(\omega)$  et le fonction de perte  $L(\omega)$ , peuvent être calculées à l'aide des formules suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-5})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-6})$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-7})$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-8})$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III-9})$$

### III.3.3.1.1. La fonction diélectrique $\mathcal{E}(\omega)$

La figure (III-11) montre les parties imaginaires de la fonction diélectrique des alliages  $\text{Q}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  dans la phase wurtzite. À partir de ces figures, Les courbes de  $\varepsilon_2(\omega)$  indiquent que les premiers points critiques de la fonction diélectrique se produisent à 6.18, 4.13, 3.62, 2.46, 6.10, 2.99 et 2.84 eV de l'alliage  $\text{B}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  et 4.40, 4.05, 4.04, 3.85, 3.83, 3.21 et 2.98 eV de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  et 1.95, 1.70, 1.64, 1.59, 1.43, 1.29 et 1.09 eV de l'alliage  $\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  pour les concentrations  $x = 0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375$  et  $0.5$  respectivement.

Pour le binaire  $\text{AlN}$  il y a trois pics majeurs aux énergies 9.7eV, 12.9eV et 14.2eV et l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  est 9.3 eV, 9.3 eV, 8.04 eV, 7.9 eV, 7.8 eV et 7.4 eV pour 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375 et 0.5, respectivement. Pour  $\text{InN}$  porte quatre pics majeurs aux énergies 4.4 eV, 7.8 eV, 11.02 eV et 12.8 eV, les transitions majeures apparaissent à deux pics 3.9 eV et 8.3 eV pour l'alliage  $\text{In}_{0.9375}\text{Sc}_{0.0625}\text{N}$  et 3.7 eV et 8.6 eV pour l'alliage  $\text{In}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{N}$  et 5.7 eV, 7.6 eV, 7.1 eV et 6.8 eV pour les concentrations ( $x = 0.1875, 0.25, 0.375$  et  $0.5$ ) respectivement. En général les parties imaginaires de fonction diélectrique des composés binaires  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$  et  $\text{InN}$  et les ternaires  $\text{Q}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  ( $x = 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) sont décroissant pour l'augmentation de concentration de Scandium.

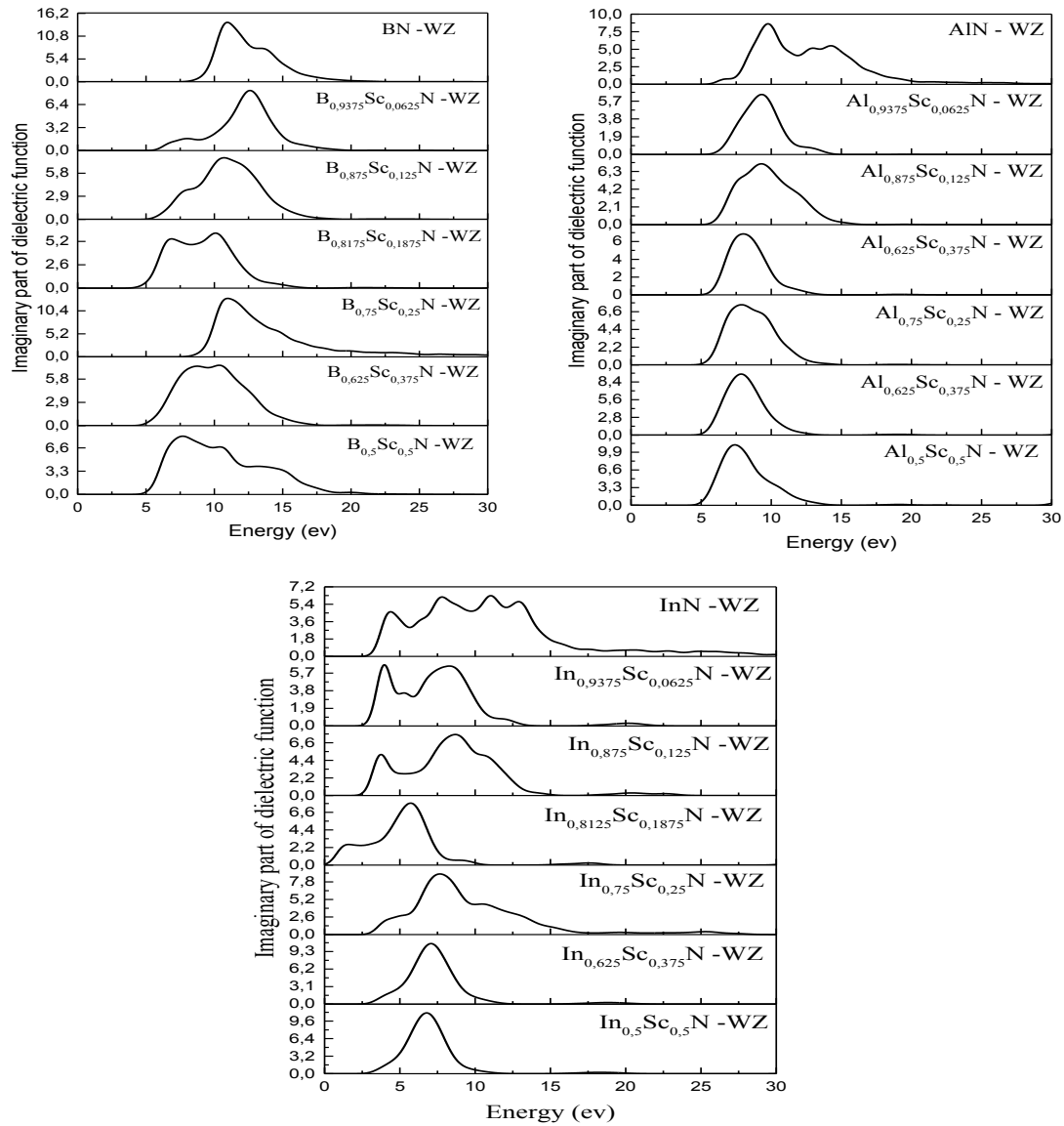


Figure III.11. Les parties imaginaires  $\epsilon_2$  de la Fonction diélectrique de  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite.

La partie réelle de la fonction diélectrique pour l'alliage de wurtzite  $Q_{1-x}Sc_xN$  sont illustrées à la figure (III-12). Il est bien connu que la limite de fréquence zéro  $\epsilon_1(0)$  est une quantité importante qui représente la réponse diélectrique à le champ électrique statique. La constante diélectrique statique de wurtzite  $B_{1-x}Sc_xN$  est 4.05 eV, 2.93eV, 3.66eV, 3.66eV, 4.53eV, 4.29 eV et 5.10 eV et l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$  est 3.85eV, 2.54eV, 3.38eV, 2.80eV, 3.47eV, 3.63eV et 4.49eV et l'alliage  $In_{1-x}Sc_xN$  est 5.45eV, 4.79eV, 5.20eV, 6.72eV, 5.14eV, 4.45eV et 4.46eV pour les valeurs de  $x= 0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.35$  et  $0.5$  respectivement. Le manque de données expérimentales et théoriques disponibles sur les

fonctions optiques macroscopiques statiques peut également servir de prédiction pour les investigations futures.

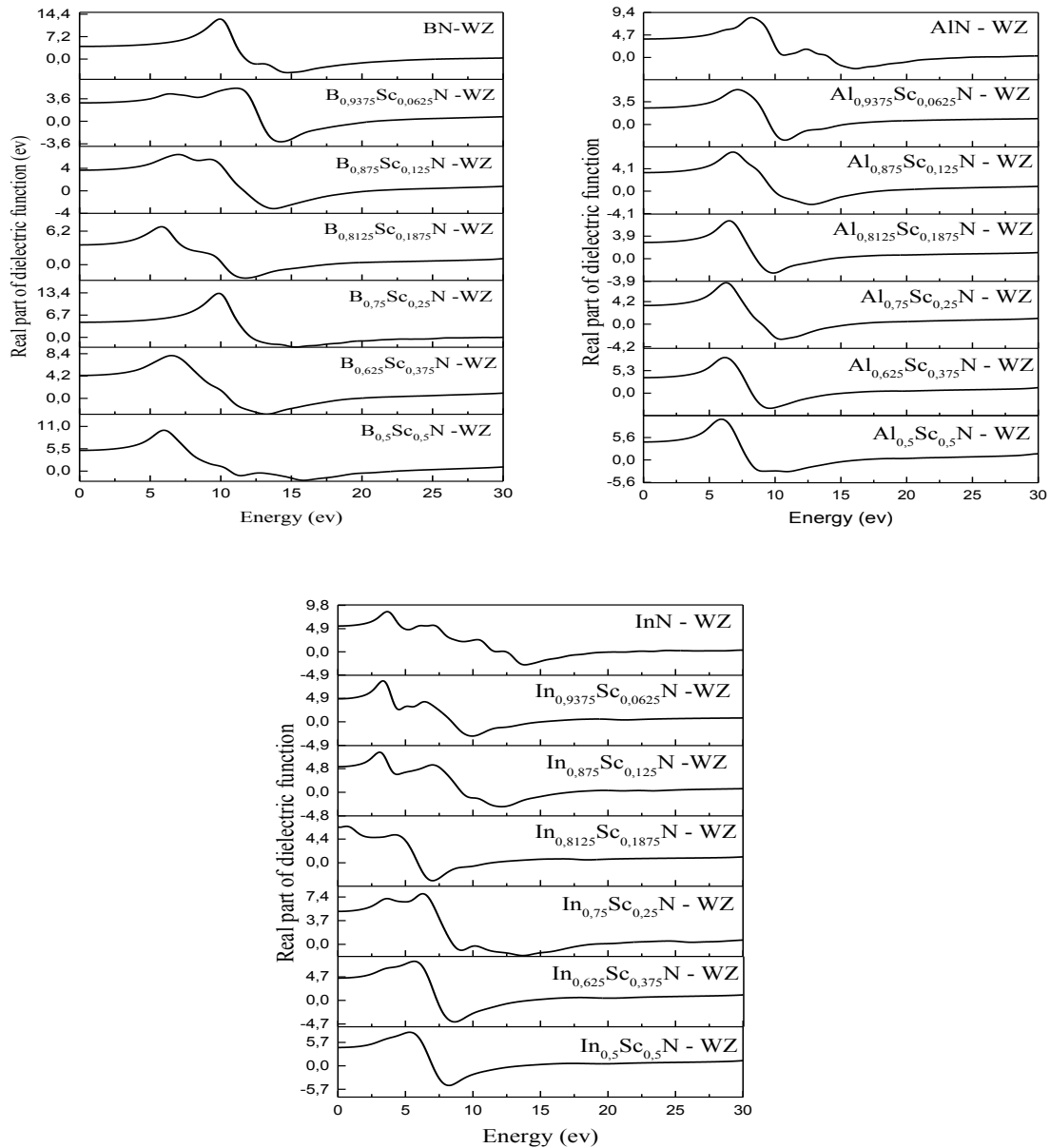


Figure III.12. Les parties réelle de la fonction diélectrique pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase wurtzite.

### III.3.3.1.2. L'indice de réfraction $n(\omega)$

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  d'un support optique est un nombre sans dimension qui décrit comment la lumière ou tout autre rayonnement se propage à travers le support.

La figure (III-13) montre la variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie. Cette figure est donné l'indice de réfraction statique  $n(0)$  de chaque composition de

x. Nous remarquons que les valeurs de  $n(0)$  pour l'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  est 2.01, 1.71, 1.91, 1.91, 2.12, 2.07 et 2.25 eV, et l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$  est 1.97, 1.60, 1.84, 1.86, 1.87, 1.91 et 2.12 eV, et l'alliage  $In_{1-x}Sc_xN$  est 2.33, 2.18, 2.28, 2.59, 2.27, 2.11 et 2.11 eV pour les concentration de ( $x= 0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.35$  et  $0.5$ ) respectivement. Qui sont bon accord avec les valeurs dérivée de la partie réelle de la fonction diélectrique et vérifient bien la relation suivante:  $n(0) = \epsilon(0)^{1/2}$ .

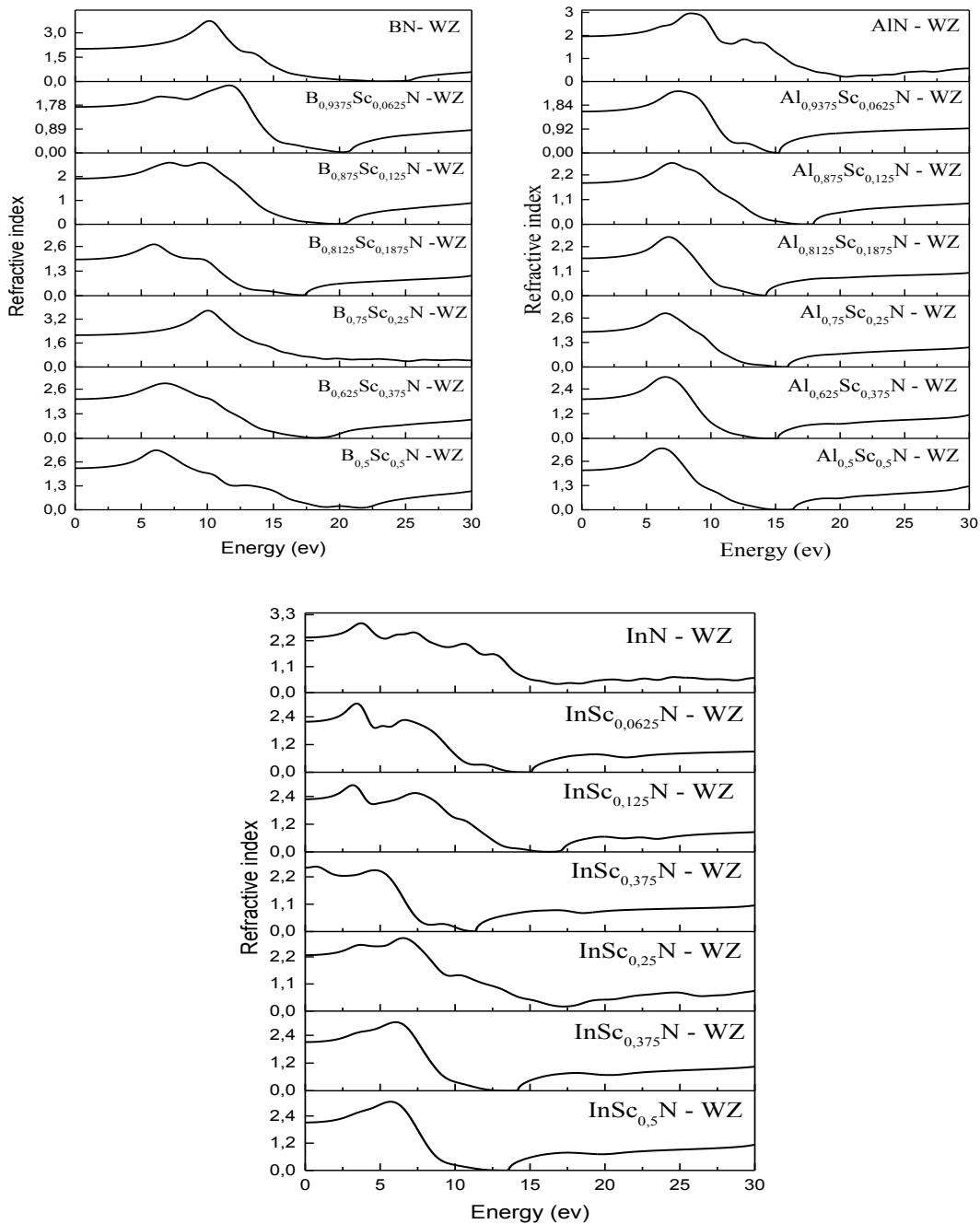


Figure III.13. Les variations des indices de réfraction de l'énergie pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase wurtzite.

Le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  des trois composés  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  est présenté à la figure (III-14), nous remarquons plusieurs pics dont le plus intense est situé à 14.23 eV, 14.93 eV et 13.45 eV pour BN, AlN et InN respectivement. Un pic principale situé à 13.48 eV, 12.99eV, 10.92eV, 12.19eV, 11.2 eV et 10.96 eV pour les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ , situé à 10.16 eV, 10.19eV, 9.19eV, 9.95eV, 8.88 eV et 8.35 eV pour les alliages  $Al_{1-x}Sc_xN$  et situé à 9.31 eV, 9.38eV, 6.54eV, 8.53eV, 7.98 eV et 7.68 eV pour les alliages  $In_{1-x}Sc_xN$  a ( $x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) respectivement, le coefficient d'extinction est proportionnel au partie imaginaire de la fonction diélectrique.

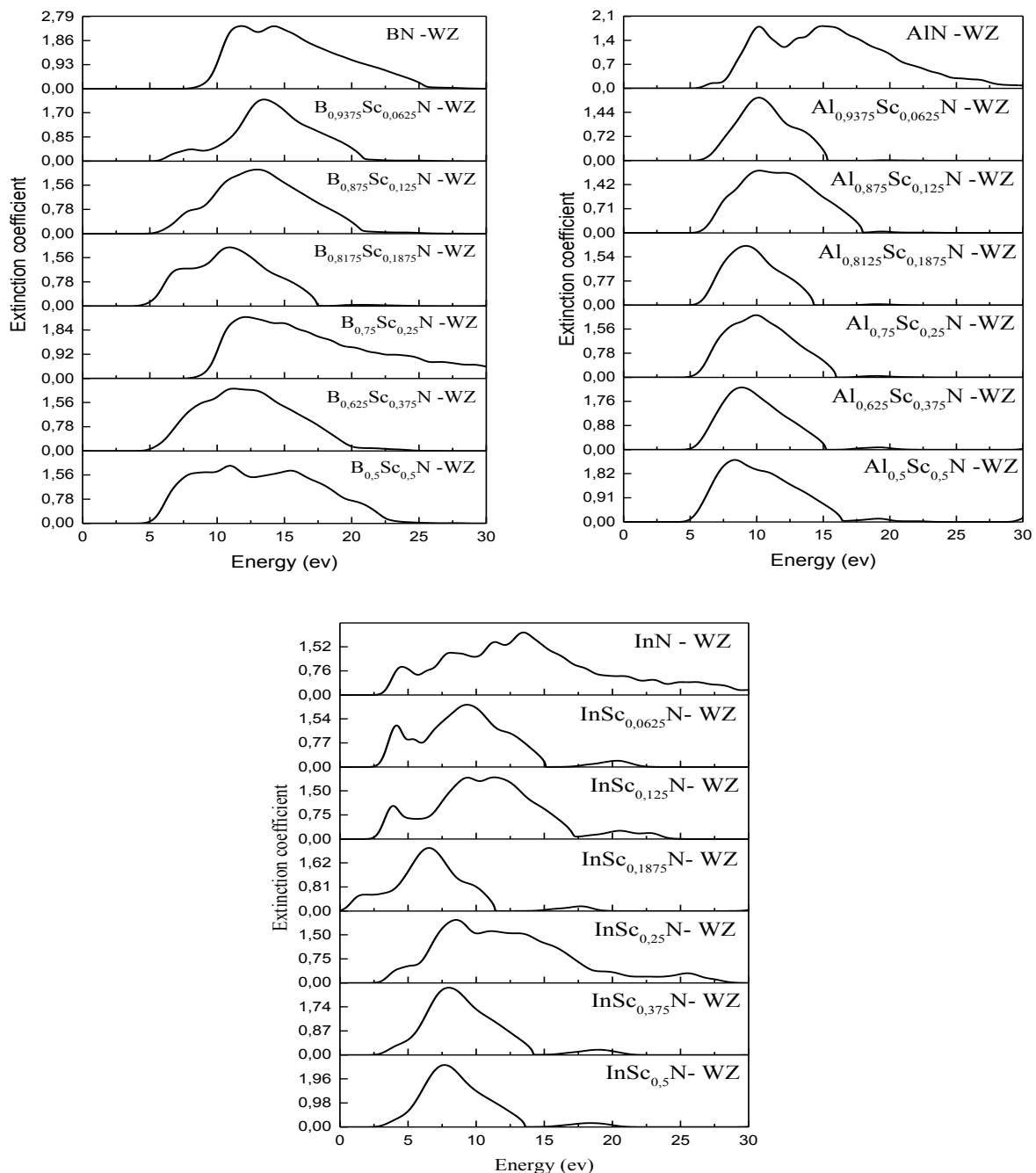


Figure III.14. Les coefficients d'extinction des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite.

### III.3.3.1.3. Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

La figure (III-15) montre les résultats des coefficients d'absorption  $\alpha(\omega)$  de WZ- $Q_{1-x}Sc_xN$  en fonction de l'énergie lumineuse incidente. Il y a un changement progressif dans les bords d'absorption pour les alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  avec l'augmentation de la concentration de Scandium. Pour les trois semi-conducteurs binaires BN, AlN et InN, on peut voir que le bord d'absorption part des valeurs d'énergie de 6.60, 4.62 et 1.95 eV, correspondant au lacune énergétique de structure WZ de BN, AlN et InN, respectivement. le coefficient d'absorption des alliages ternaires  $Q_{1-x}Sc_xN$  montrant que ces alliages possèdent une bonne propriété d'absorption. La région d'absorption des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la phase wurtzite se situe dans le proche-ultraviolet.

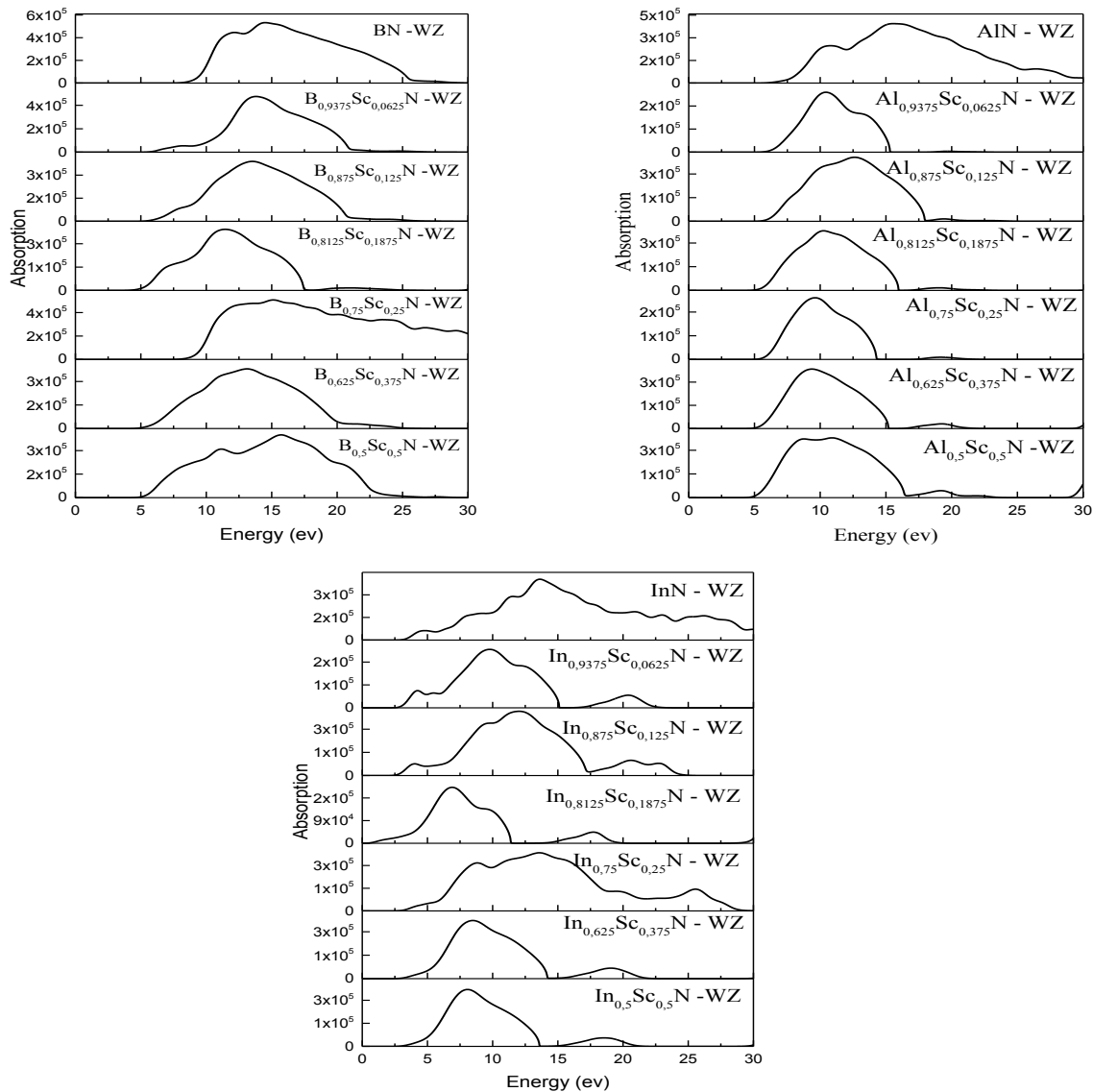


Figure III.15. Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour des alliages WZ-  $Q_{1-x}Sc_xN$ .

III.3.3.1.4. La réflectivité  $R(\omega)$

La réflectivité des alliages binaires BN, AlN et InN et ternaires  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  calculée à l'aide de l'équation (III-8), et illustrés à la figure (III-16). La réflectivité maximale se produit dans les valeurs d'énergies de 23.10, 20.21, 19.69, 19.69, 17.25, 15.88, 18.24 et 18.87 eV pour le WZ- $B_{1-x}Sc_xN$ , 20.32, 15.10, 17.50, 14.16, 15.90, 15.08 et 15.95 eV pour le WZ- $Al_{1-x}Sc_xN$  et 16.49, 16.94, 16.30, 16.88, 16.00, 13.75 et 13.22 eV pour le WZ- $In_{1-x}Sc_xN$  respectivement. Ces valeurs se situent dans la région ultraviolette. Par conséquent, les présents résultats suggèrent que la structure wurtzite des matériaux  $Q_{1-x}Sc_xN$  peuvent servir dans des dispositifs optiques tels que des écrans pour le rayonnement ultraviolet.

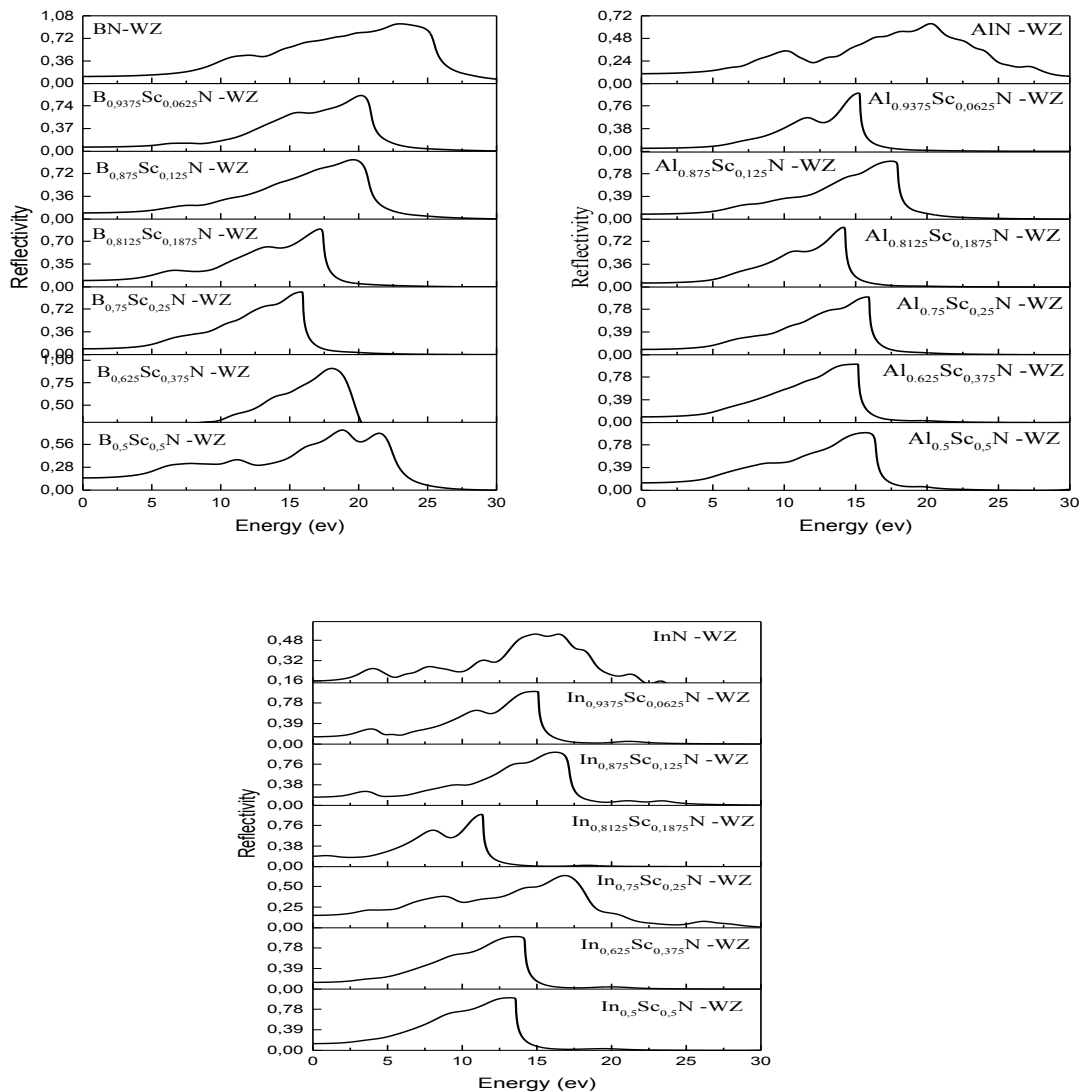


Figure III.16. Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés WZ-  $Q_{1-x}Sc_xN$



### III.3.3.1.5. Fonction de perte d'énergie $L(\omega)$

La fonction de perte d'énergie des électrons  $L(\omega)$  est un paramètre optique décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant dans un certain matériau. Les pics dans les spectres  $L(\omega)$  représentent les caractéristiques associées à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est la soi-disant fréquence du plasma au-dessus de laquelle le matériau est un diélectrique  $\epsilon_1(\omega) > 0$  et en dessous de laquelle le matériau se comporte comme un composé métallique dans un certain sens  $\epsilon_1(\omega) < 0$ . De plus, les pics des spectres  $L(\omega)$  chevauchent les bords de fuite dans les spectres de réflexion. Les pics de  $L(\omega)$  pour Wurtzite  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al$  et  $In$ ) présentés à la figure (III-17).

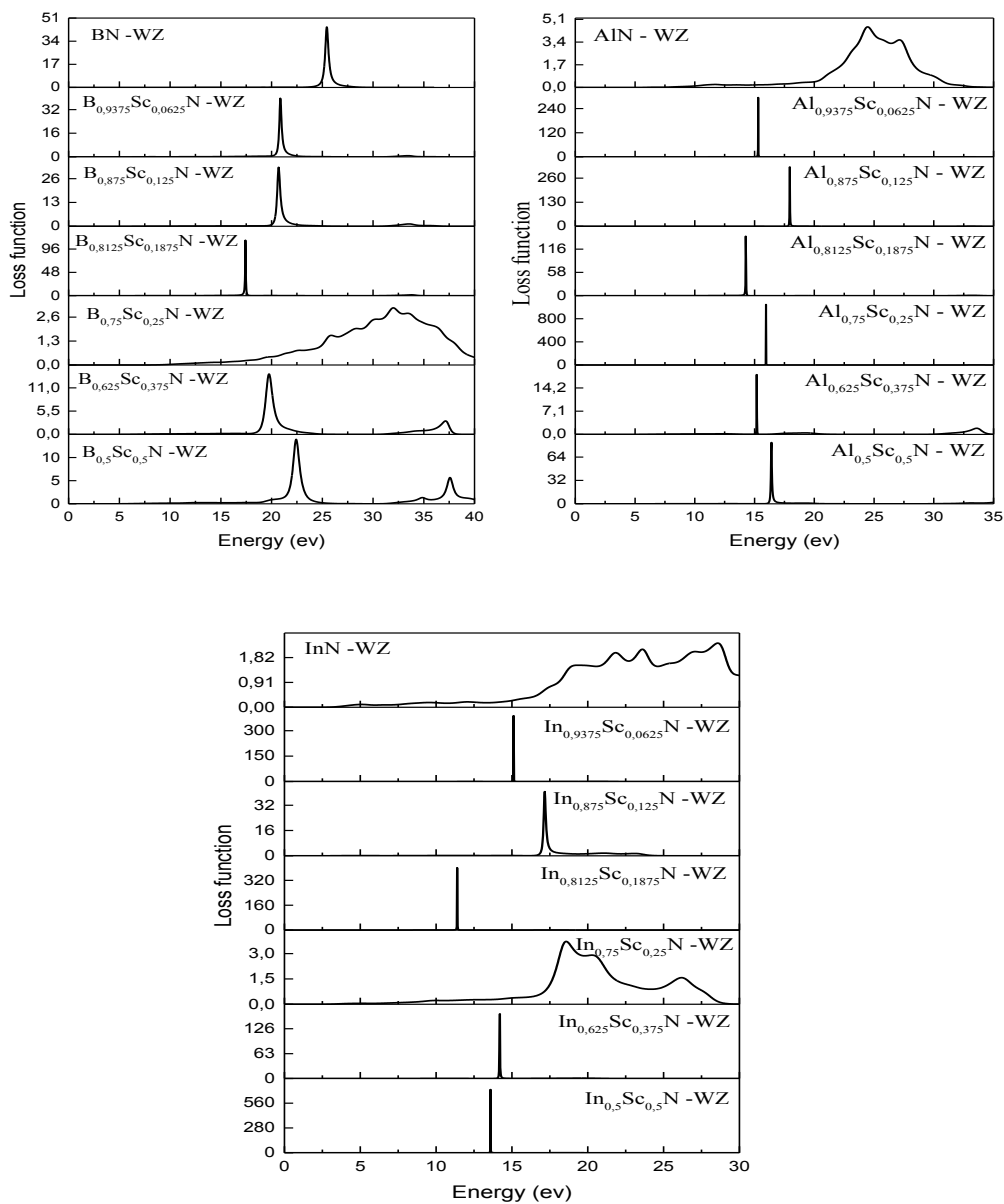


Figure III.17. La fonction de perte pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $B_{1-x}Sc_xN$  pour la phase de wurtzite.

### III.3.4. Propriétés élastiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)

#### III.3.4.1. Les constants élastiques

Les propriétés des semi conducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification des propriétés des semi conducteurs : par exemple les propriétés électroniques (largeur de la bande interdite). La symétrie du tenseur contrainte et celle de la déformation permettent d'écrire la loi de Hooke comme suit [22,23]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III-10})$$

Où  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{kl}$  et  $C_{ijkl}$  sont les tenseurs respectifs de contrainte, de déformation et d'élasticité. Ce dernier se simplifie, dans les symétries cubique et wurtzite, en une matrice 6 x 6 des constantes élastiques  $C_{ij}$ .

Dans le cas de la symétrie cubique, cette matrice ne comporte que trois éléments indépendants non nuls :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ . La relation entre tenseurs de contrainte, d'élasticité et de déformation devient :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \bar{\varepsilon} \quad (\text{III-11})$$

Dans le cas de la symétrie wurtzite, la matrice élasticité comporte six éléments non nuls dont cinq indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ . La relation précédente s'écrit dans ce cas :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \bar{\varepsilon} \quad (\text{III-12})$$

Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  pour  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la phase wurtzite sont répertoriées dans les tableaux (III-4), (III-5) et (III-6), en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Cinq souches indépendantes sont nécessaires pour

calculer les constantes élastiques de composé WZ- $Q_{1-x}Sc_xN$ . La stabilité mécanique conduit à des restrictions sur les constantes élastiques, qui sont [20,24] :

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \text{ (pour cristaux wurtzite).}$$

De toute évidence, les restrictions ci-dessus sont toutes remplies, ce qui implique que  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la structure de l'alliage en wurtzite est mécaniquement stable. Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  mesurent respectivement les directions a et c de la résistance à la compression linéaire. Le  $C_{11}$  calculé est supérieur au  $C_{33}$  pour WZ-  $Q_{1-x}Sc_xN$ . Ainsi, l'axe est plus compressible que l'axe c. On sait que la constante élastique  $C_{44}$  est le paramètre le plus important régissant indirectement la dureté par indentation d'un matériau. La grande valeur de  $C_{44}$  signifie une forte résistance à la distorsion de cisaillement monoclinique.

**Tableau.III.4.** Valeurs des constants élastiques exprimées en GPa de l'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  dans la phase wurtzite.

Composés	Reference	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
WZ- BN	présent	937.205	115.119	52.577	1012.034	335.442
$Sc_{0.0625}B_{0.9375}N$	présent	708.982	133.982	138.503	693.385	235.543
$Sc_{0.125}B_{0.875}N$	présent	568.933	132.805	194.578	540.568	205.167
$Sc_{0.1875}B_{0.8125}N$	présent	347.023	166.634	178.314	621.241	163.844
$Sc_{0.25}B_{0.75}N$	présent	371.899	110.277	107.710	342.164	69.022
$Sc_{0.375}B_{0.625}N$	présent	305.537	99.617	124.414	546.757	105.992
$Sc_{0.5}B_{0.5}N$	présent	230.740	108.954	85.993	454.293	163.039

**Tableau III.5.** Les constantes élastiques ( $C_{ij}$  en GPa) de  $Al_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite.

Material	Référence	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
WZ- AlN	Présent	379.805	121.027	91.332	355.630	113.867
	Exp	345 <sup>a</sup> , 394 <sup>b</sup>	125 <sup>a</sup> , 134 <sup>b</sup>	120 <sup>a</sup> , 95 <sup>b</sup>	395 <sup>a</sup> , 402 <sup>b</sup>	118 <sup>a</sup> , 121 <sup>b</sup>
	Autres cal	388 <sup>c</sup> , 398 <sup>d</sup> , 396 <sup>e</sup>	154 <sup>c</sup> , 140 <sup>d</sup> , 137 <sup>e</sup>	84 <sup>c</sup> , 127 <sup>d</sup> , 108 <sup>e</sup>	458 <sup>c</sup> , 382 <sup>d</sup> , 373 <sup>e</sup>	99 <sup>c</sup> , 96 <sup>d</sup> , 116 <sup>e</sup>
$Sc_{0.0625}Al_{0.9375}N$	Présent	360.940	119.954	96.911	325.850	118.765
$Sc_{0.125}Al_{0.875}N$	Présent	351.944	120.618	92.656	323.461	116.119
$Sc_{0.1875}Al_{0.8125}N$	Autres cal				368 <sup>f</sup>	
	Présent	319.21	129.56	103.69	270.45	110.11
$Sc_{0.25}Al_{0.75}N$	Présent	301.801	135.826	116.286	233.986	102.068
	Exp				247 <sup>f</sup>	
	Autres cal				257 <sup>f</sup> , 269 <sup>f</sup> , 193 <sup>f</sup>	
$Sc_{0.375}Al_{0.625}N$		296.177	131.231	119.085	236.698	86.081
$Sc_{0.5}Al_{0.5}N$		277.656	114.828	104.777	122.222	88.555
	Exp				121 <sup>f</sup>	
	Autres cal				137 <sup>f</sup> , 145 <sup>f</sup> , 109 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup>Ref[25] <sup>b</sup>Ref[26] <sup>c</sup>Ref[27] <sup>d</sup>Ref[28] <sup>e</sup>Ref[29] <sup>f</sup>Ref[30]

**Tableau III.6.** Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour l' alliage WZ-  $In_{1-x}Sc_xN$ .

Material	Reference	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
WZ- InN	Présent	215.396	81.433	56.276	240.555	46.406
	Exp					
	Autres cal	271 <sup>a</sup> , 223 <sup>b</sup>	124 <sup>a</sup> , 115 <sup>b</sup>	94 <sup>a</sup> , 92 <sup>b</sup>	200 <sup>a</sup> , 224 <sup>b</sup>	46 <sup>a</sup> , 48 <sup>b</sup>
$Sc_{0.0625}In_{0.9375}N$	Présent	218.449	89.266	67.375	213.966	47.327
$Sc_{0.125}In_{0.875}N$	Présent	202.850	92.308	72.086	206.046	50.474
$Sc_{0.1875}In_{0.8125}N$	Présent	204.55	96.70	78.69	200.91	56.91
$Sc_{0.25}In_{0.75}N$	Présent	208.191	95.802	82.858	192.007	57.019
$Sc_{0.375}In_{0.625}N$	Présent	192.613	106.353	93.641	179.423	58.716
$Sc_{0.5}In_{0.5}N$	Présent	204.906	107.391	93.093	168.023	60.007

<sup>a</sup>Ref[31] <sup>b</sup>Ref[32].

Dans la figure (III-18), nous présentons la dépendance de la concentration (x) des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$ . les constantes élastiques diminuent avec l'augmentation de concentration x pour les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$  et  $Al_{1-x}Sc_xN$  sauf les valeurs de  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{44}$  de l'alliages  $In_{1-x}Sc_xN$ .

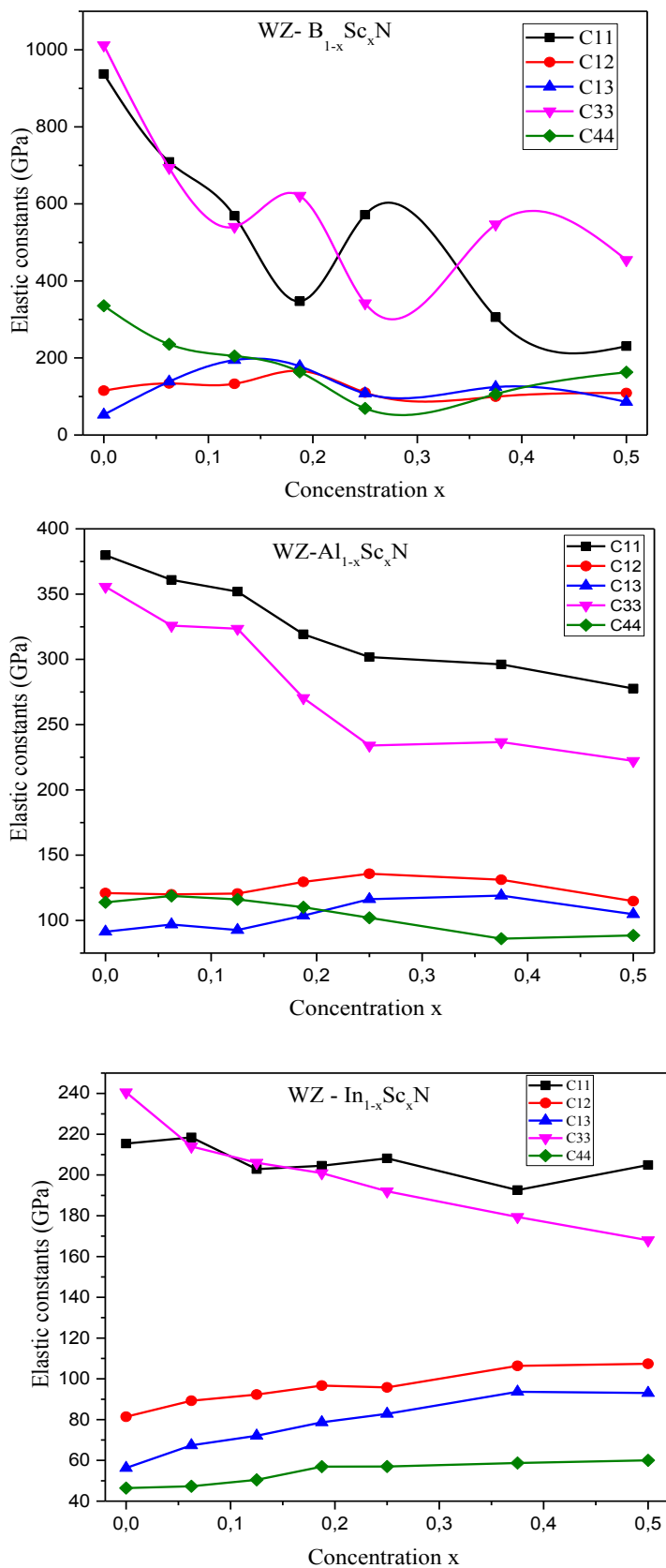


Figure III.18. Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  en fonction de concentration  $x$  du Sc pour le composé  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite.

### III.3.4.2. Les modules d'élasticité

#### a. Module de compression

Le module de compression d'un matériau est défini comme étant la variation relative de son volume  $V$  par unité de la pression hydrostatique appliquée  $P$  [33]:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{III-13})$$

Où,  $P$  est la pression et  $V$  le volume. Comme nous travaillons ici à  $T$  constante, on l'appelle aussi module de rigidité isotherme ou encore module de volume. Module de compression permet de quantifier la réponse du solide à un changement de pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état. Cependant, la dérivée suivant  $V$  n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents. De plus, chacun de module de compression  $B$  peut être calculé en utilisant les approximations suivantes Voigt- Reuss- Hille [34–37], comme indiqué dans les équations suivants:

$$B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}/2) \quad (\text{III-14})$$

$$B_R = \frac{1}{2(S_{11}+S_{33})+2(2S_{13}+S_{12})} \quad (\text{III-15})$$

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \quad (\text{III-16})$$

#### b. Module de cisaillement

Le module de cisaillement  $G$  est le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation résultant. Le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement [38].

L'expression de  $G$  dans la phase wurtzite (hexagonal):

$$G_V = \frac{1}{5}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}) \quad (\text{III-17})$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11}+S_{33}-4(S_{12}+2S_{13}))+3(2S_{44}+S_{66})} \quad (\text{III-18})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III-19})$$

#### c. Module de Young

Le module de Young ou d'élasticité  $E$  est donné par la relation suivante [39] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III-20})$$

#### d. Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson  $\nu$  est caractérisé la traction du solide Perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

On définit le coefficient de Poisson comme suit [40] :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III-21})$$

#### e. Température de Debye

La température de Debye est caractéristique du comportement de la capacité thermique d'un matériau. Ce paramètre dépend de la chaleur spécifique et de la température de fusion du matériau. La température de Debye est calculée en fonction de la vitesse moyenne du son par la relation [41]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{III-22})$$

Où:  $h$  est la constante de la Planck ( $h=6.6262 \cdot 10^{-34} J.S$ ).

$k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B=1.38 \cdot 10^{-23} J.deg^{-1}$ ).

$N_A$  : le nombre de l'Avogadro

$\rho$ : la masse volumique

$n$  : le nombre d'atomes par unité de la formule.

$M$  : la masse moléculaire par unité de la formule.

La vitesse moyenne du son dans un matériau est exprimée par [42]:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III-23})$$

Où  $V_l$  et  $V_t$  sont respectivement, les vitesses longitudinale et transversale du son, qu'on obtient en fonction des modules de cisaillement  $G$  et de compression  $B$  dans l'équation de Navier [43]:

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (\text{III-24})$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III-25})$$

où  $\rho$ ,  $B$  et  $G$  sont respectivement la densité, le module de compression et le module de cisaillement du matériau.

À partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ , le module de compression  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont calculés dans la phase de l'alliage de wurtzite. Le module de compression  $B$  est considéré comme la résistance à la rupture et le module de cisaillement  $G$ , la résistance à la déformation. Le module de cisaillement isotrope et le module de compression calculés sont répertoriés dans les tableaux (III-7), (III-8) et (III-9). Le module de Young ( $E$ ), qui évalue la rigidité des matériaux, est lié au module de compression et au module de cisaillement selon l'équation (III-16), (III-19). Pour le but de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport  $B/G$ . un matériau est considéré fragile, si  $B/G$  est inférieur à la valeur critique 1.75, il est ductile au cas de supérieur à 1.75 C-à-d. (fragile  $< 1.75 <$  ductile) [44]. La température de Debye ( $\theta_D$ ) des matériaux est un paramètre fondamental lié à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. Il est également directement lié à la vibration thermique des atomes. En outre, il reflète la stabilité structurale et la force des liaisons des solides. La température de Debye des matériaux peut être calculé à partir de constantes élastiques. En utilisant la vitesse moyenne du son  $V_m$ , la température de Debye  $\theta_D$  des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  ont été calculées à l'aide de l'équation (III-22). À l'aide de la méthode de calcul du premier principe, les vitesses transversales et longitudinales  $V_t$ ,  $V_l$ , la vitesse moyenne des ondes  $V_m$  et les températures de Debye  $\theta_D$  sont déterminées et répertoriées dans les mêmes tableaux (III-7), (III-8) et (III-9). Selon nos connaissances, la littérature ne contient aucune donnée concernant le cisaillement, la vitesse longitudinale du son et les températures de Debye  $\theta_D$  de l'alliage ternaire  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite (B4), nos résultats sont des prédictions et peuvent servir de référence pour recherches expérimentales futures.



**Tableau III.7.** Variation des modules élasticités et la température de Debye  $\theta_D$  de l'alliage  $Sc_xB_{1-x}N$  en fonction de la concentration  $x$  en Sc dans la phase wurtzite.

Material	Reference	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	$V_t$ (m/s)	$V_l$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ (°K)
WZ- BN	Nos cal	369.383	390.412	0.946	866.10	0.10	10622,4	16037,63	11622,05	1908,78
	Exp	390 <sup>a</sup>					2			
	Autres cal	358 <sup>b</sup>								
$Sc_{0.0625}B_{0.9375}N$		325.917	263.838	1.235	623.31	0.18	9377,95	15029,98	10332,63	1073.17
$Sc_{0.125}B_{0.875}N$		295.617	183.820	1.608	456.78	0.24	7267,86	12465,01	8061,644	1258,80
$Sc_{0.1875}B_{0.8125}N$		254.80	133.35	1.910	340.62	0.27	6172,51	11117,55	6875,01	1049.92
$Sc_{0.25}B_{0.75}N$		238.548	86.354	2.762	231.167	0.33	4897,67	11226,04	5530,92	833,89
$Sc_{0.375}B_{0.625}N$		189.555	70.321	2.695	208.19	0.34	4541,14	9018,006	5092,16	724,77
$Sc_{0.5}B_{0.5}N$		183.214	60.554	3.025	174.76	0.39	4124,26	8708,007	4640,35	646,52

<sup>a</sup>Ref [45] <sup>b</sup>Ref [46]**Tableau III.8.** Valeurs calculées de module de Young, coefficient de poisson, vitesses d'ondes  $V_t, V_l$  et  $V_m$ (m/s) et la température de Debye  $\theta_D$ (K) pour les composés  $Al_{1-x}Sc_xN$ -WZ

Material	Reference	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	$V_t$ (m/s)	$V_l$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ (°K)
WZ- AlN	Présent	190.949	125.052	1,526	312.56	0.226	7445,859	11312,86	8153,028	944.30
	Exp	207.9 <sup>a</sup> , 205.7 <sup>b</sup> , 207 <sup>c</sup>								
	Autres cal	195.0 <sup>d</sup> , 215 <sup>e</sup> , 209 <sup>f</sup> , 209 <sup>g</sup> , 190.38 <sup>h</sup>	136.31 <sup>h</sup>		330.14 <sup>h</sup> 308 <sup>i</sup>	0.21 <sup>h</sup> , 0.287 <sup>i</sup> 0.241 <sup>j</sup>				975.97 <sup>h</sup> 988 <sup>k</sup> 1028 <sup>l</sup>
$Sc_{0.0625}Al_{0.9375}N$	Présent	185.643	121.752	1,524	299.730	0.231	6139,553	10379,471	6801,099	915,457
$Sc_{0.125}Al_{0.875}N$	Présent	181.668	117.910	1,54	290.813	0.233	6023,288	10211,326	6674,043	892,291
$Sc_{0.1875}Al_{0.8125}N$	Présent	175.18	99.41	1,762	250.790	0.261	5513,674	9700,825	6129,473	813.544
$Sc_{0.25}Al_{0.75}N$	Présent	171.269	87.304	1,961	233.872	0.282	5151,327	9350,882	5741,087	757,843
$Sc_{0.375}Al_{0.625}N$	Présent	168.934	77.138	2,19	200.844	0.301	4812,957	9034,213	5377,229	716.250
$Sc_{0.5}Al_{0.5}N$	Présent	157.308	83.896	1,875	213.698	0.273	4996,903	8950,414	5563,151	701,764

<sup>a</sup>Ref[47] <sup>b</sup>Ref[48] <sup>c</sup>Ref[49] <sup>d</sup>Ref[50] <sup>e</sup>Ref[51] <sup>f</sup>Ref[52] <sup>g</sup>Ref[53] <sup>h</sup>Ref[54] <sup>i</sup>Ref[55] <sup>j</sup>Ref[56] <sup>k</sup>Ref[57] <sup>l</sup>Ref[58].

**Tableau III.9.** Le module de compression ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson  $\nu$ , les vitesses longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ), moyenne ( $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) pour l'alliage WZ-  $In_{1-x}Sc_xN$ .

Composés	Reference	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	$V_l$ (m/s)	$V_t$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ (°K)
WZ- InN	Présent	117.702	63.824	1,84	162.161	0.270	3185,942	5627,569	3542,937	648,284
	Exp	125 <sup>a</sup>								
	Autre cal	139 <sup>b</sup>								674 <sup>c</sup>
$Sc_{0.0625}In_{0.9375}N$	Présent	121.934	59.214	2,06	152.892	0.291	3058,513	5633,431	3412,431	400,492
$Sc_{0.125}In_{0.875}N$	Présent	123.046	53.975	2,11	141.268	0.308	2962,502	5631,107	3312,700	389,766
$Sc_{0.1875}In_{0.8125}N$	Présent	124.03	59.08	2,28	152.954	0.294	3265,617	6050,380	3645,076	430,003
$Sc_{0.25}In_{0.75}N$	Présent	125.196	50.450	2,36	133.427	0.314	2951,829	5765,460	3306,635	492,718
$Sc_{0.375}In_{0.625}N$	Présent	127.744	49.695	2,48	131.311	0.321	3025,216	5977,305	3391,260	403,300
$Sc_{0.5}In_{0.5}N$	Présent	128.462	54.397	2,57	143.005	0.322	3282,024	6308,745	3672,741	439,185

<sup>a</sup>Ref[59] <sup>b</sup>Ref[60] <sup>c</sup>Ref[57]

Les figures (III-19), (III-20) et (III-21) montre la variation de module de compressibilité ( $B$ ), de cisaillement ( $G$ ), de Young ( $E$ ), de coefficient de poisson  $\nu$ , de rapport ( $B/G$ ) et température de Debye  $\theta_D$  en fonction des concentrations  $x$ .

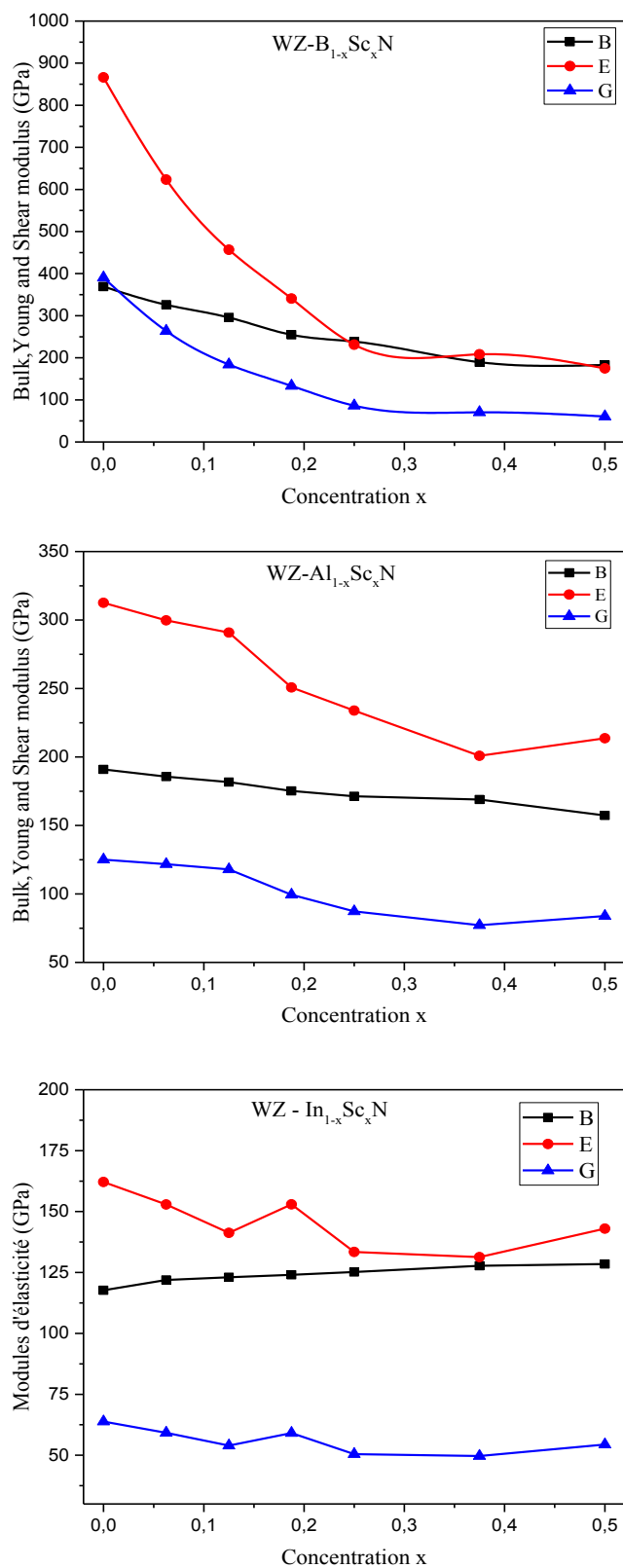


Figure III.19. Evolution du module de compression (B), de cisaillement (G) et de Young (E) en fonction des concentrations x du Sc en B<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N, Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N et In<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N pour la phase de wurtzite

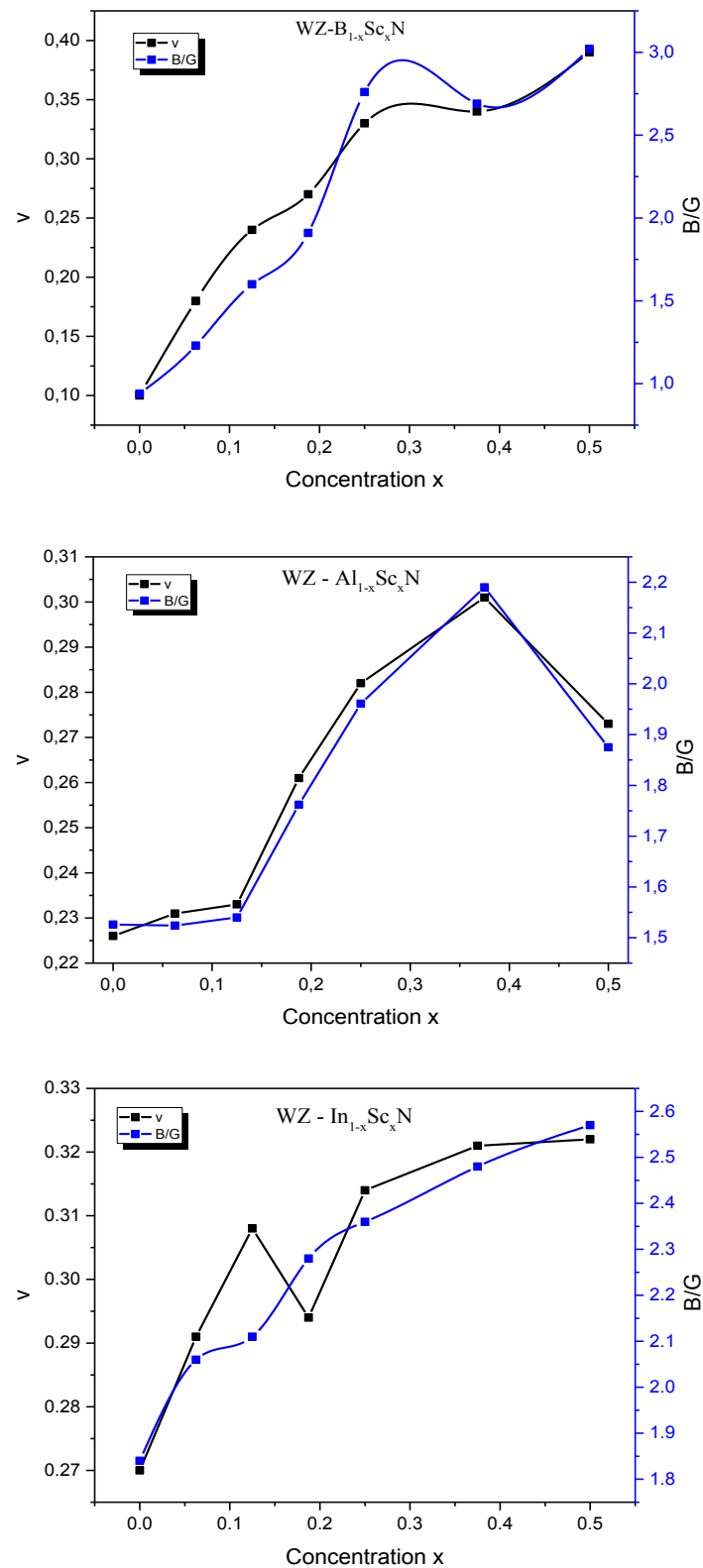
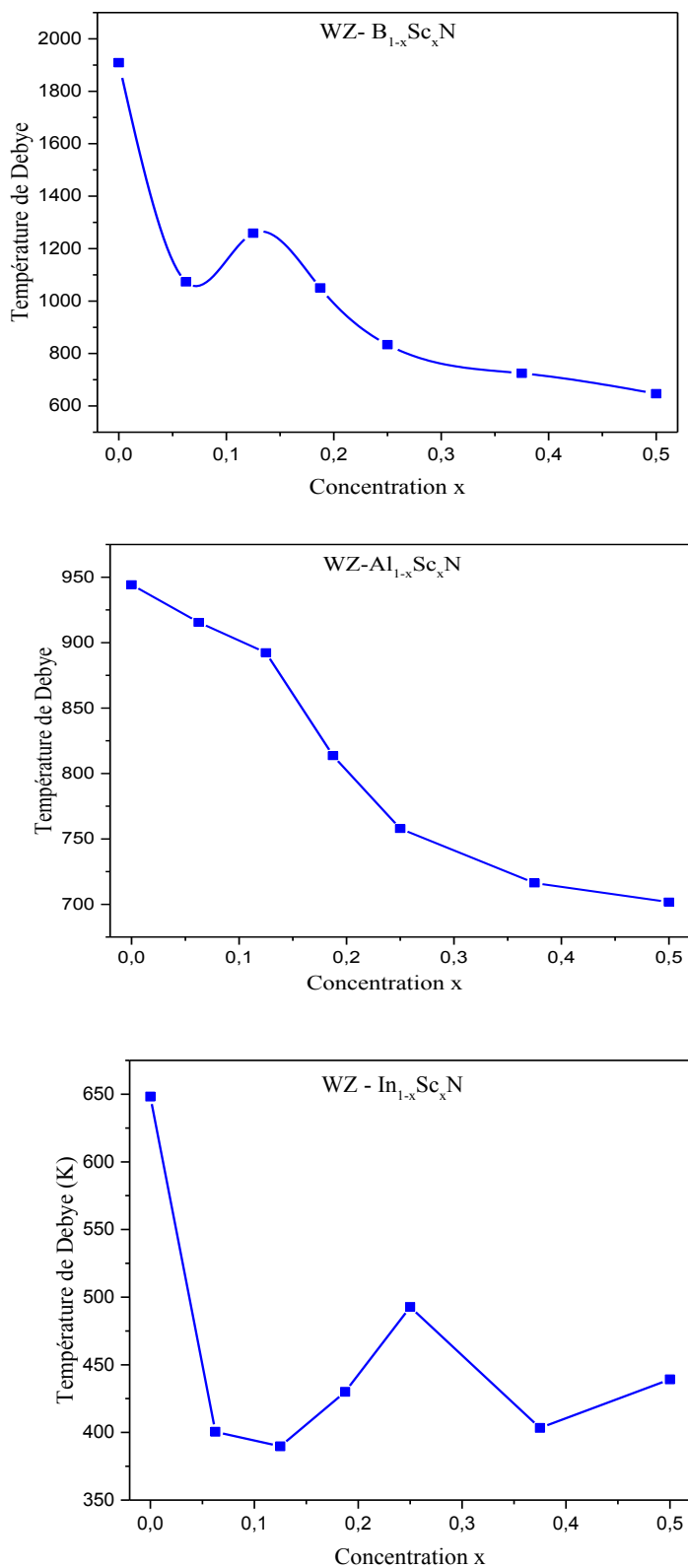


Figure III.20. Evolution du coefficient de poisson  $\nu$  et du rapport (B/G) en fonction des concentrations  $x$  du Sc en  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  pour la phase de wurtzite.



**Figure III.21.** La température de Debye  $\theta_D(^{\circ}K)$  pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  pour la phase de wurtzite.

### III.4. Calcul ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires a base de Scandium dans la phase zinc blende.

#### III.4.1. Propriétés structurales des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).

Les résultats des propriétés structurales tel que de paramètre de maille (a) et le volume (V) des alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  pour chaque concentration (x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375 et 0.5) obtenus pour les grandeurs à l'équilibre dans la phase zinc blende sont rassemblés dans les tableaux (III-10), (III-11) et (III-12) comparés avec des données expérimentales [61-66] [70] disponibles et des valeurs théoriques [57] [61] [67-69] [71- 74] précédemment édités dans la littérature.

**Tableau. III.10.** Le paramètre du réseau optimisé a (Å) et le volume V (Å<sup>3</sup>) calculés pour l'alliage Zb-  $B_{1-x}Sc_xN$ .

Composé	Reference	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
Zb -BN	Present	3.622	47.516
	Exp	3.615 <sup>a,b,c,d</sup>	
		3.616 <sup>e</sup>	
	Autres cal	3.583 <sup>a</sup> , 3.625 <sup>a</sup> 3.6155 <sup>f</sup>	
$Sc_{0.0625}B_{0.9375}N$	Present	3.707	50.941
$Sc_{0.125}B_{0.875}N$	Present	3.79	54.439
$Sc_{0.1875}B_{0.8125}N$	Present	3.86	57.512
$Sc_{0.25}B_{0.75}N$	Present	3.96	62.099
$Sc_{0.375}B_{0.625}N$	Present	3.97	62.570
$Sc_{0.5}B_{0.5}N$	Present	4.09	68.417
<sup>a</sup> Ref[61] <sup>b</sup> Ref[62] <sup>c</sup> Ref[63] <sup>d</sup> Ref[64] <sup>e</sup> Ref[65] <sup>f</sup> Ref[57]			

**Tableau III.11.** Les valeurs des paramètres de maille optimisés pour le composé  $Al_{1-x}Sc_xN$  dans la structure zinc blende.

Composé	Référence	a (°Å)	V (°Å <sup>3</sup> )
Zb-AlN	Présent	4.394	84.83
	Exp	4.37 <sup>a</sup>	
	Autres cal	4.39 <sup>b</sup> , 4.302 <sup>c</sup>	
Sc <sub>0.0625</sub> Al <sub>0.9375</sub> N	Present	4.411	85.824
Sc <sub>0.125</sub> Al <sub>0.875</sub> N	Present	4.458	88.597
Sc <sub>0.1875</sub> Al <sub>0.8125</sub> N	Present	4.489	90.458
Sc <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N	Present	4.522	92.468
	Autres cal	4.448 <sup>d</sup>	
Sc <sub>0.375</sub> Al <sub>0.625</sub> N	Present	4.528	92.836
Sc <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> N	Present	4.535	93.267
	Autres cal	4.556 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup>Ref [66] <sup>b</sup>Ref [67] <sup>c</sup>Ref[68] <sup>d</sup>Ref [69]

**Tableau III.12.** Le paramètre du réseau optimisé a (Å) et le volume V (Å<sup>3</sup>) calculés pour l'alliage Zb- In<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N.

Composé	Références	a (°Å)	V (°Å <sup>3</sup> )
Zb -InN	Present	5.08	131.096
	Exp	4.98 <sup>a</sup>	
	Autres cal	[4.93– 4.98] <sup>b</sup>	
Sc <sub>0.0625</sub> In <sub>0.9375</sub> N	Present	5.07	130.323
Sc <sub>0.125</sub> In <sub>0.875</sub> N	Present	5.06	129.554
Sc <sub>0.1875</sub> In <sub>0.8125</sub> N	Present	5.05	128.787
Sc <sub>0.25</sub> In <sub>0.75</sub> N	Present	5.04	128.024
Sc <sub>0.375</sub> In <sub>0.625</sub> N	Present	5.035	127.643
Sc <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N	Present	5.009	125.676

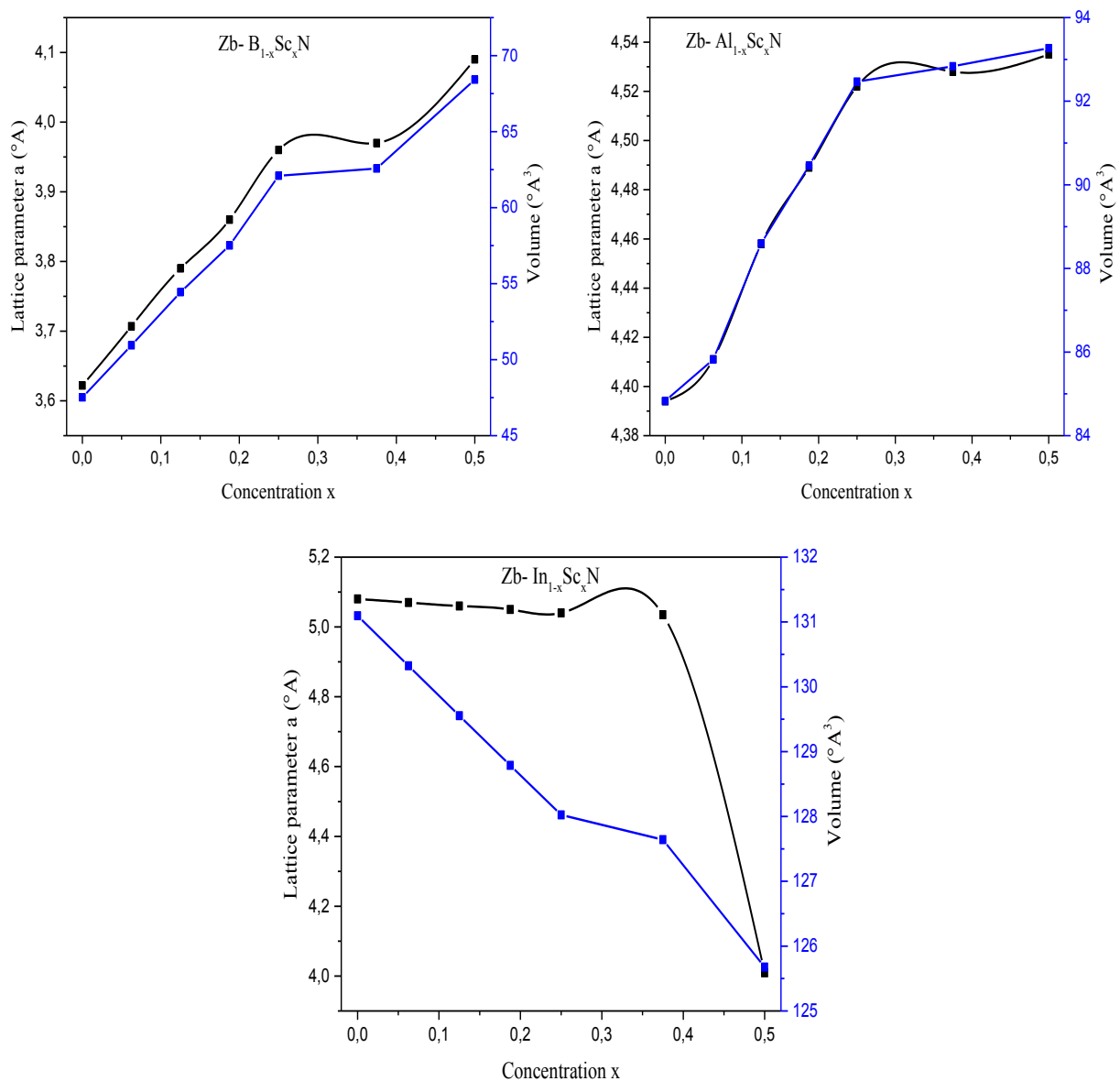
<sup>a</sup>Ref[70] <sup>b</sup>Ref[71-74]

Les résultats obtenus des propriétés structurales peuvent être discutés comme suit:

- Le paramètre de maille des alliages B<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N et Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N augmentent avec l'augmentation de la concentration en Scandium. Cette croissance est due à la masse de l'atome de Scandium (Sc) qui est plus élevée que celle des atomes de bore et l'aluminium, tandis que le paramètre de maille de l'alliage In<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N diminué avec l'augmentation de la concentration en Scandium.

- Ainsi, le volume augmente avec l'augmentation de la concentration  $x$  de Sc pour l'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  et l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$ .
- La comparaison ces valeurs obtenues (le paramètre de maille) avec autres résultats, montre une bonne concordance presque pour toutes les valeurs.

Dans la figure (III-22) , nous présentons la dépendance de la concentration  $x$  du paramètre de réseau et le volume. On constate que ces paramètres augmentent avec l'augmentation de la concentration pour les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$  et  $Al_{1-x}Sc_xN$  sauf le paramètre de réseau de l'alliage  $In_{1-x}Sc_xN$  diminué.



**Figure. III.22.** Evolution des valeurs du paramètre de réseau et le volume en fonction de concentration  $x$  pour les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$ .

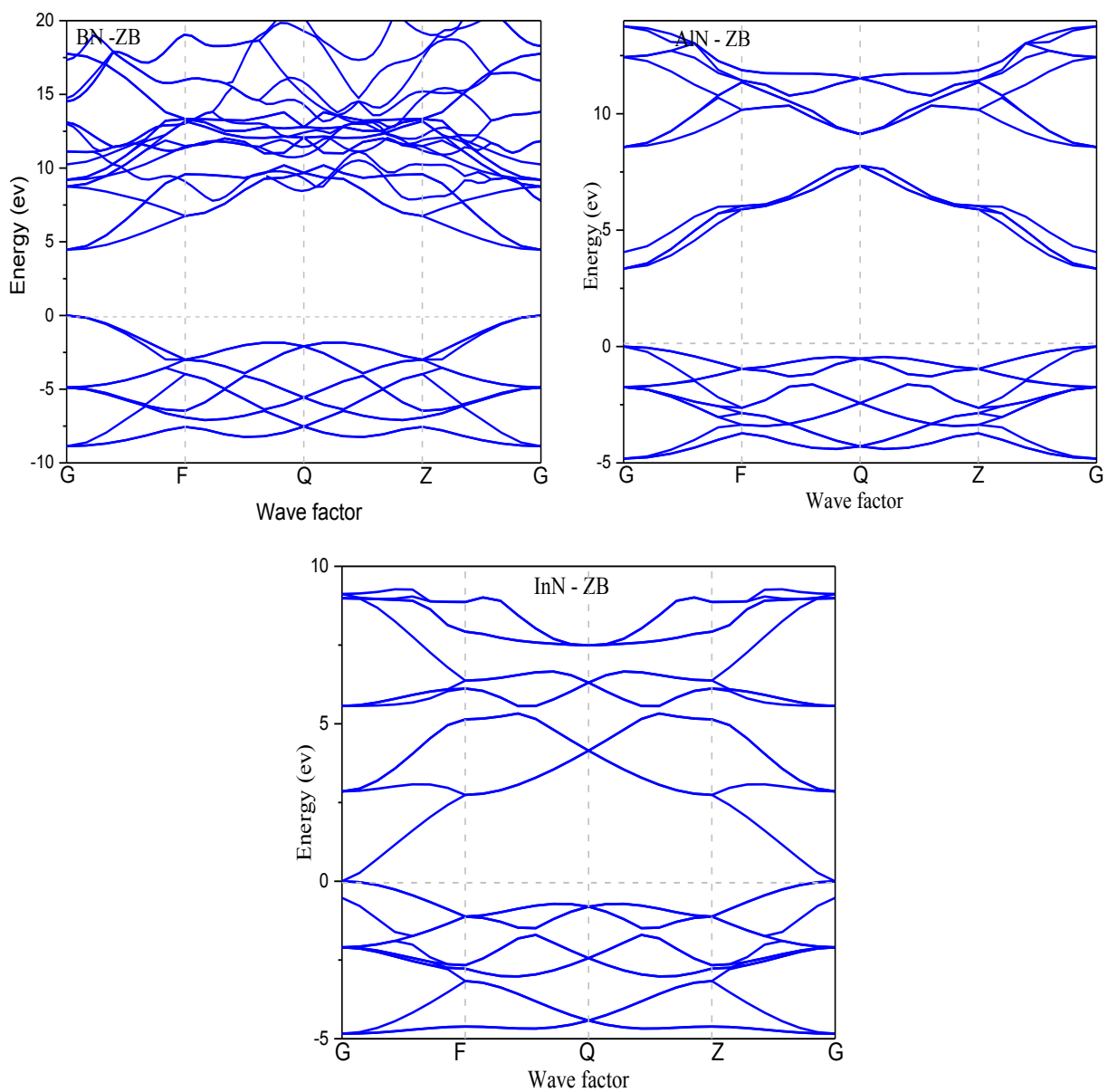


### III.4.2. Propriétés électroniques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ ( $Q= B, Al$ et $In$ ).

#### III.4.2.1. Structure de bande

##### III.4.2.1.1. Structure de bande des composés BN, AlN et InN

Les calculs des structures de bandes de BN, AlN et InN dans la phase zinc blende sont présentées à la figure (III-23). Pour les composés binaires BN, AlN, InN sont à gap direct parce que le maximum de la band de valence et le minimum de la bande de conduction au même point de haut symétrie G.



**Figure III.23.** Structure de bandes électroniques de BN, AlN et InN dans la phase zinc blende.

#### III.4.2.1.2. Structure de bande des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In)

Les valeurs de l'énergie interdite des trois alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  pour les différentes fractions molaire de Scandium sont représentées dans les figures (III-24), (III-25) et (III-26). L'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  ( $x=0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ), en raison du fait que le maximum de la bande valence et minimum de la bande de conduction se trouvent au même point G, donc les alliages obtenus sont des semi-conducteurs à transition direct (gap direct). D'après la figure (III-25), le maximum de la bande de valence se trouve au point  $G_v$  et le minimum de conduction est situé au point  $G_c$ , donnant un gap direct pour l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$ . Dans la figure (III-26), le minimum des bandes de conduction est situé au point G et le maximum des bandes de conduction se trouve au point G, il indique que le gap de  $In_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende est direct.

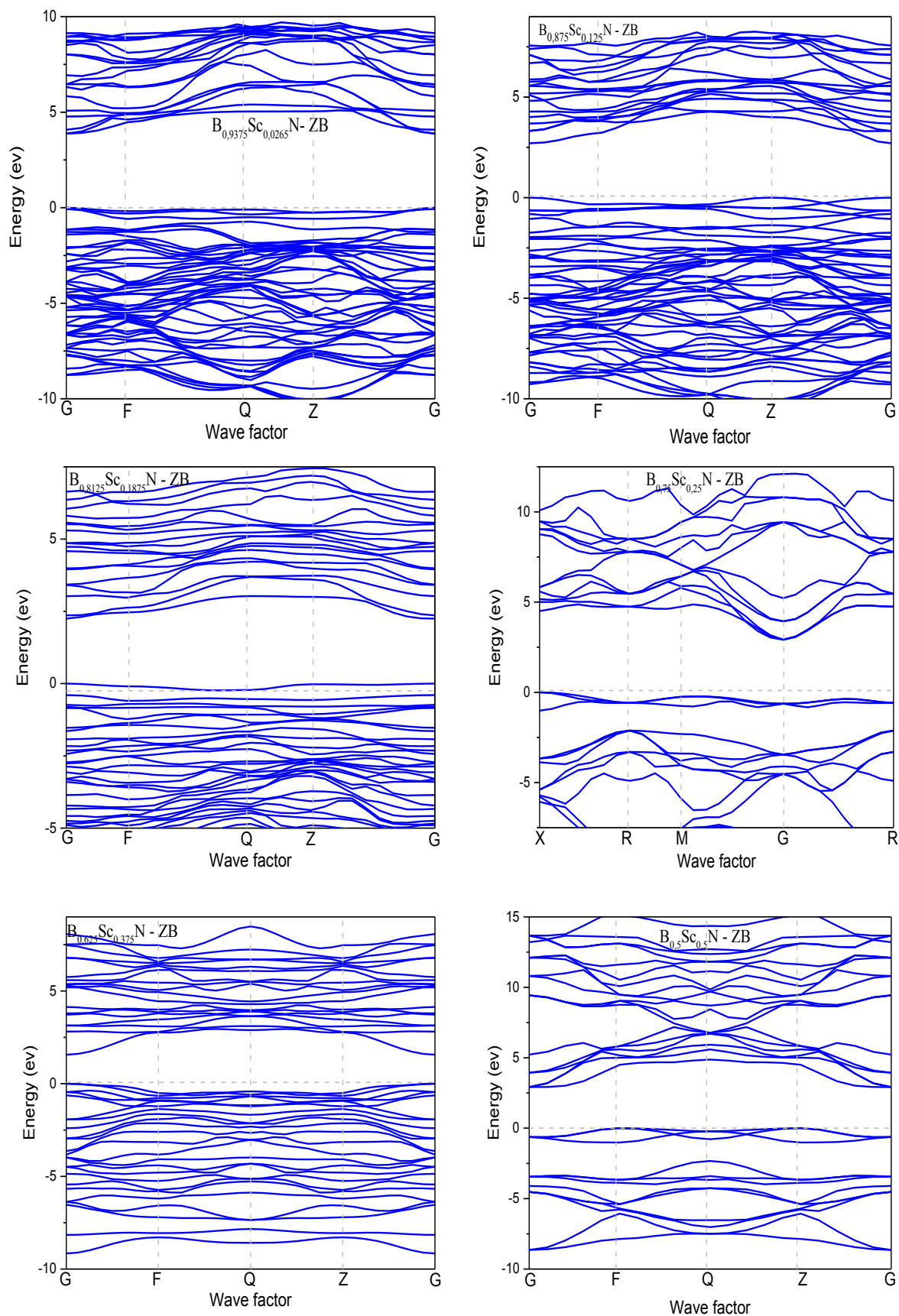


Figure III.24. Structure de bandes électroniques des alliages  $B_{1-x}Sc_xN$  pour la phase zinc blende.

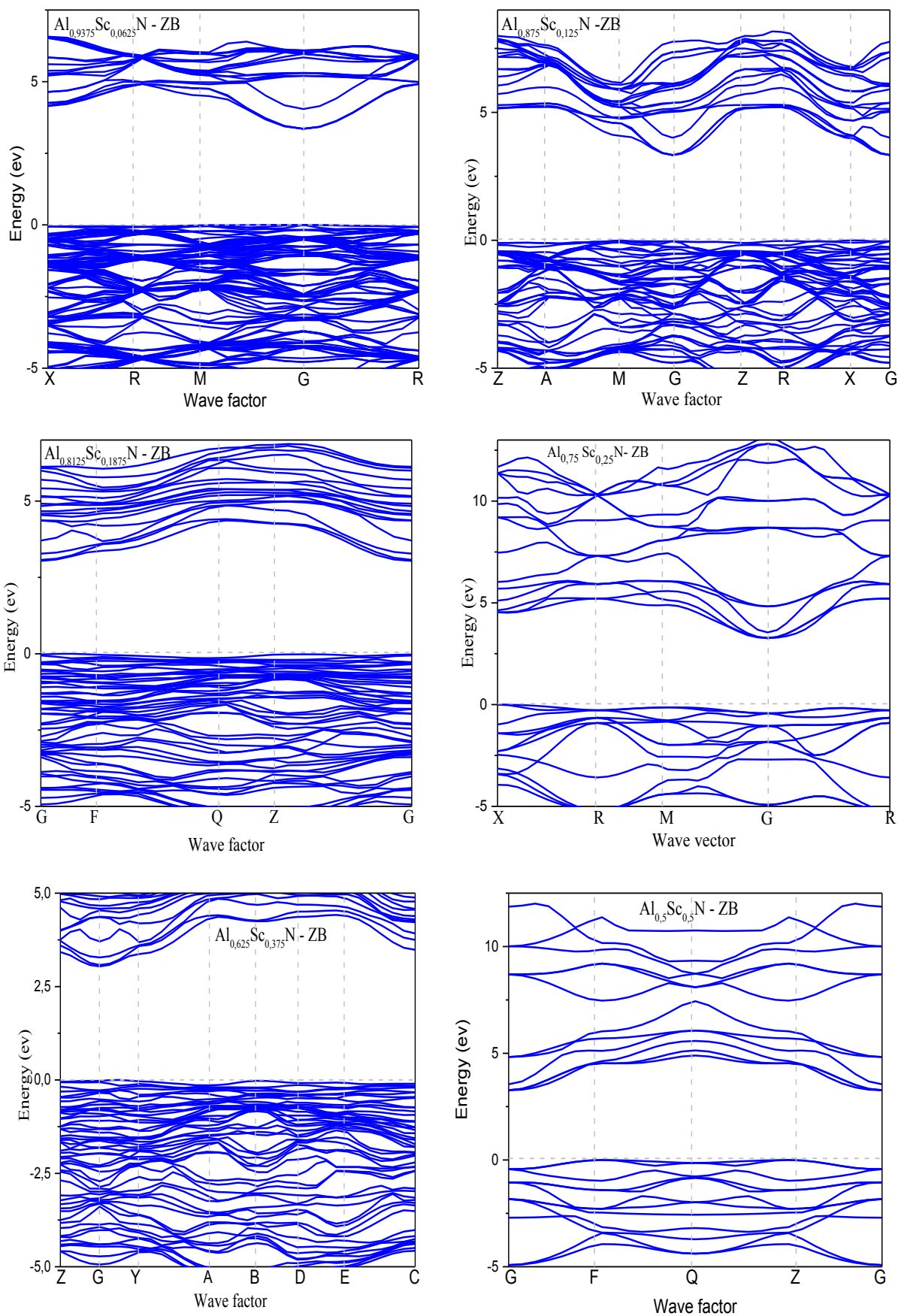


Figure III.25. Structure de bande des composés  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  pour la phase zinc blende

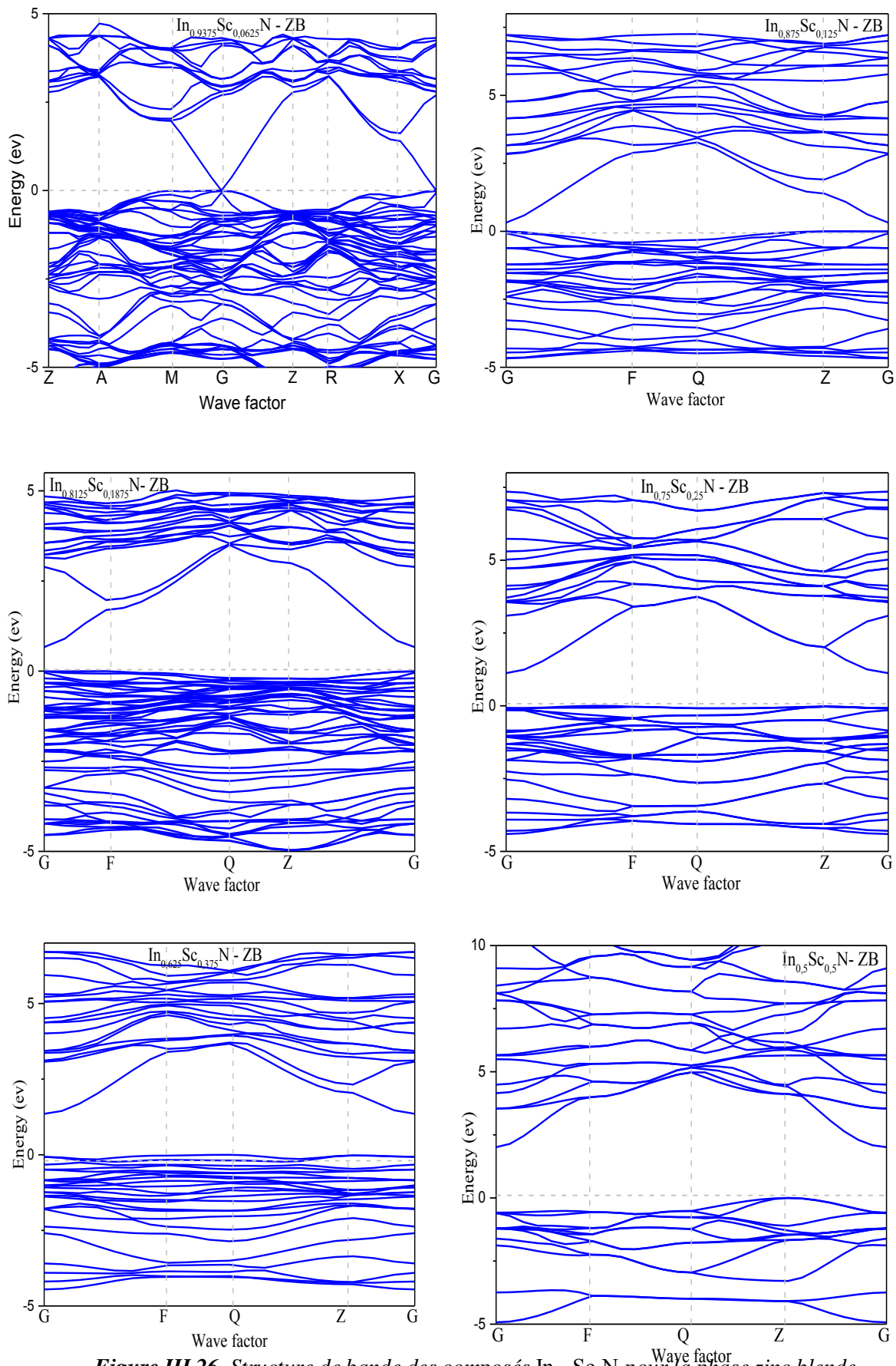


Figure III.26. Structure de bande des composés In<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N pour la phase zinc blende.

### III.4.2.2. Densité d'états électroniques (DOS) et (PDOS)

#### III.4.2.2.1. Densité d'états des composés BN, AlN, InN

La confrontation de la densité d'état totale de chaque matériau à sa structure de bande est présentée sur la figure (III-27). Pour le BN, nous pouvons distinguer que la bande de conduction est principalement formé à partir de l'états N-2p, B-2s et 2p tandis que la bande de valence est dominée par les états N-2s, B-2p. Il est également évident que la bande de conduction de AlN est dominée par les états Al- 3s et 3p , la bande de valence est dominée par l'état N-2p. Les parties les plus profondes de la bande de valence dans le composé InN est constitué à partir de l'état 2s-N et 4d-In, tandis que la bande de conduction est dominée par les états 5s-In, 5p-In et 2p-N.

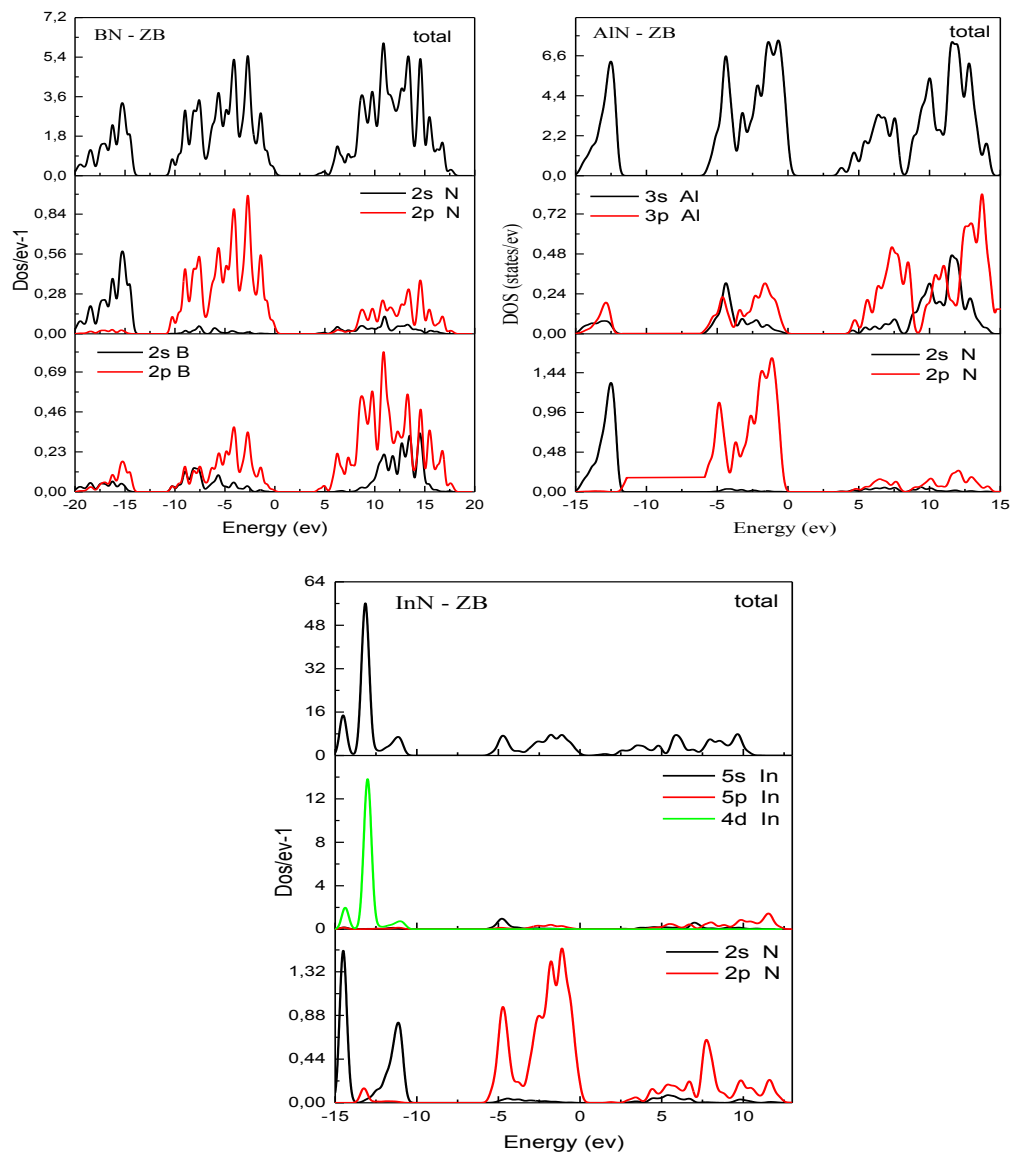


Figure III.27. Densité d'états électroniques de BN, AlN et InN total et partiel.

III.4.2.2.2. Densité d'états des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q= B, Al$  et  $In$ )

Les densités d'états totales et partielles projetées, calculées par la GGA-PBE pour les alliages ternaires  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende sont respectivement illustrées sur les figures (III-28), (III-29) et (III-30).

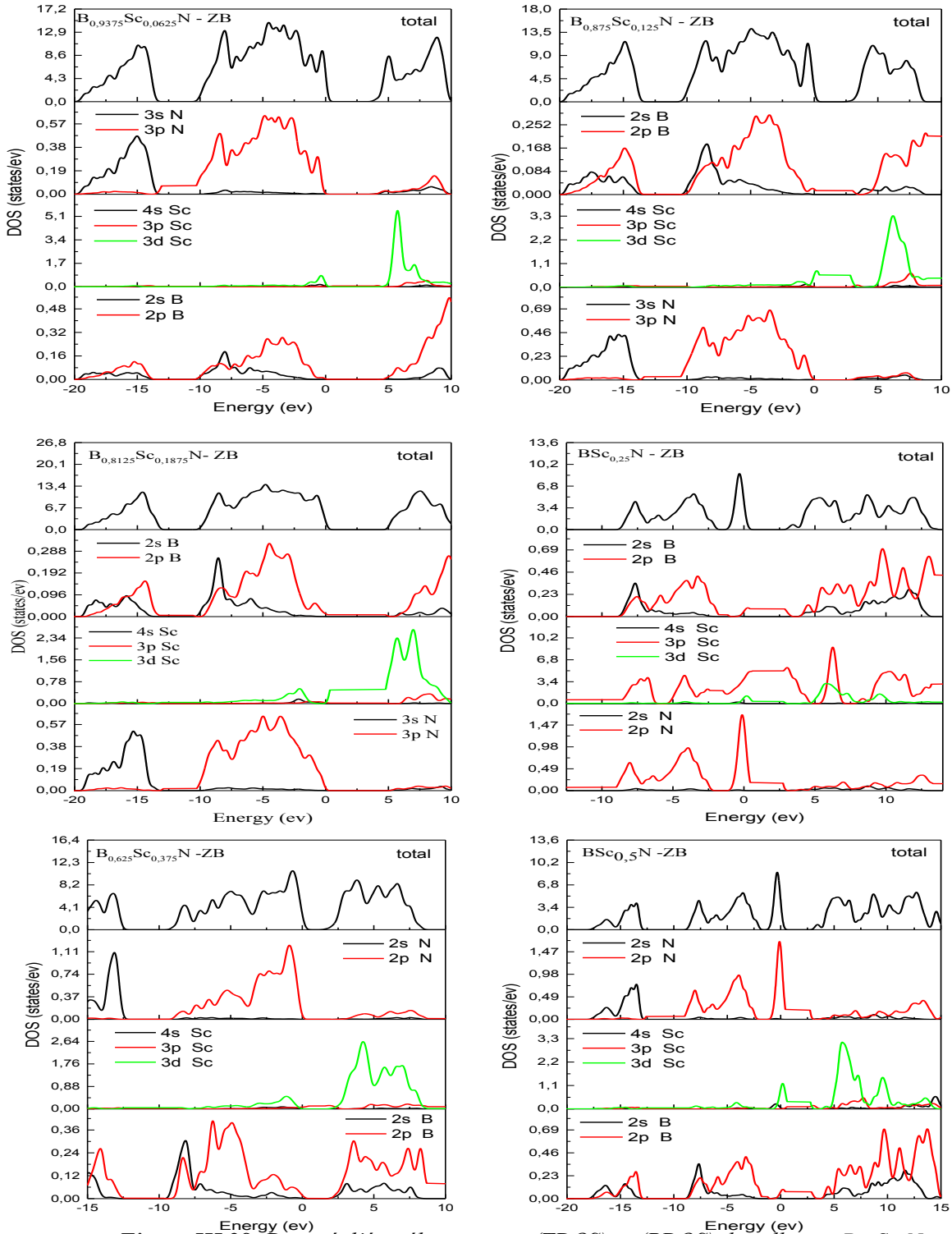


Figure III.28. Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ .

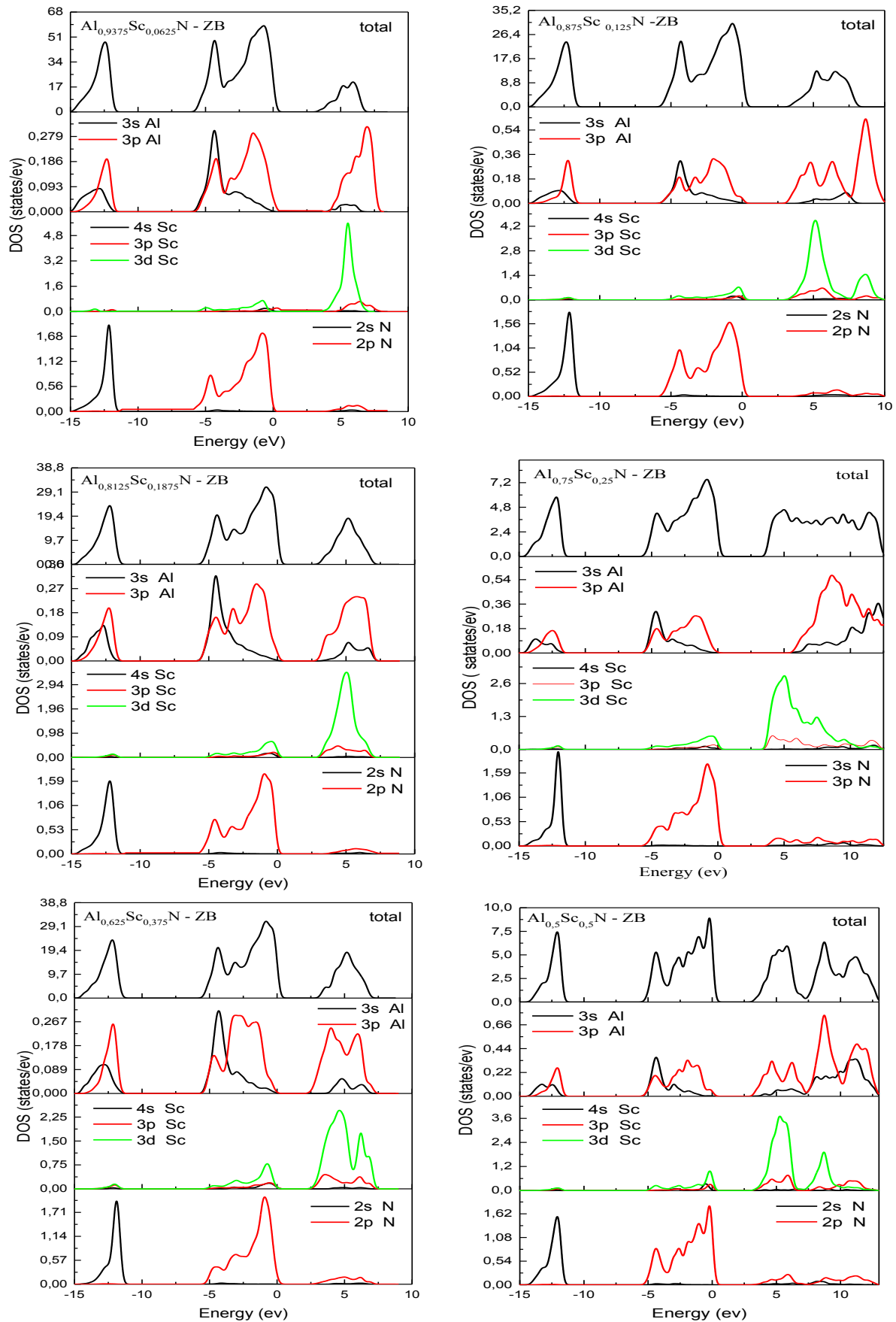


Figure III.29. Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages  $Al_{1-x}Sc_xN$ .



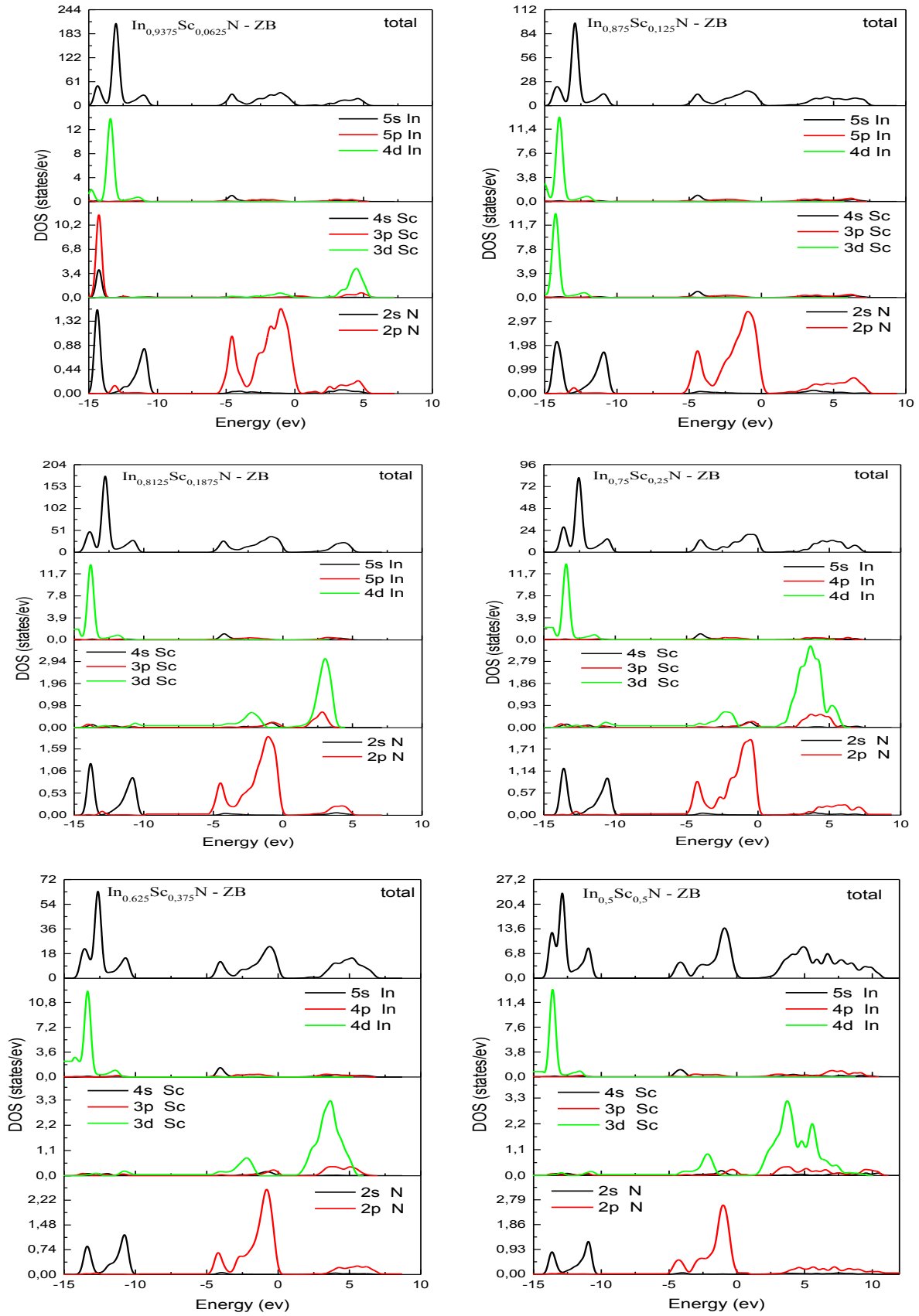


Figure III.30. Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) des alliages In<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N

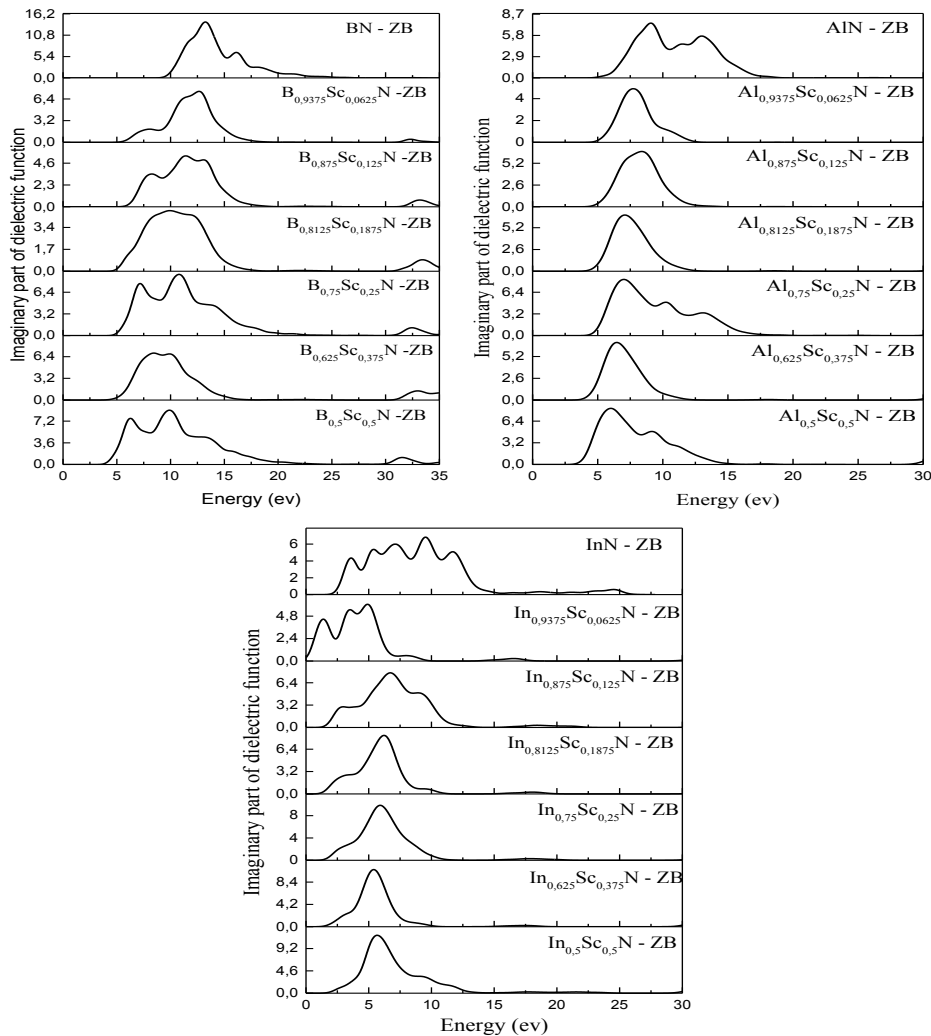
### III.4.3. Propriétés optiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).

#### III.4.3.1. Les constants optiques

La dispersion de la fonction diélectrique avec ces deux parties imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et réelle  $\epsilon_1(\omega)$  est représentée dans les figures (III-31) et (III-32).

L'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  a la première transition entre le minimum de bande de conduction et le maximum de bande de valence se produit à 10.9 eV, 12.6 eV, 10.7 eV, 10.1 eV, 10.9 eV, 8.8 eV et 7.7 eV pour (0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375 et 0.5), respectivement. Pour l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$ , l'analyse de la courbe de  $\epsilon_2(\omega)$  montre que le premier point critique de la fonction diélectrique se produit autour de 4.99eV, 4.82eV, 4.62eV, 4.24eV, 4.22eV, 3.72eV et 3.27eV, correspondant à (x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375 et 0.5), respectivement. L'origines de ces points est due à transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondant aux gaps optiques. Il est évident que le point critique se déplace vers des énergies plus élevées avec l'augmentation de la concentration de Sc. La variation de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages ZB-  $Q_{1-x}Sc_xN$  est représentée sur la figure (III-32). On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences. La première structure est un pic d'intensité élevé autour de 2.19eV, 2.83eV, 2.15eV, 2.03eV, 2.27eV, 4.27eV et 4.58eV pour les concentrations x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375 et 0.5 respectivement de l'alliage  $In_{1-x}Sc_xN$  dans la structure zinc blende. L'indice de réfraction  $n(\omega)$  d'un support optique est un nombre sans dimension qui décrit comment la lumière ou tout autre rayonnement se propage à travers le support. La figure (III-33) montre la variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  en fonction de l'énergie. Cette figure est donné l'indice de réfraction statique  $n(\omega)$  de chaque composition de x des alliages. Nous remarquons que les valeurs de  $n(\omega)$  pour les sept structures de chaque alliage diminuent avec l'augmentation de l'énergie de photon dans la région de transparence pour atteindre des pics dans l'ultraviolet à environ de 2.52, 2.57, 2.71, 3.76, 2.91, 3.23eV pour les concentrations 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375 et 0.5, respectivement. Il ressort de la figure (III-34) que le coefficient d'extinction suit l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. La figure (III-35) nous avons représenté la variation du coefficient d'absorption pour les alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende en fonction de la concentration x en Sc. Cette figure confirme le fait que le changement progressif dans les bords d'absorption pour les alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  avec l'augmentation de la concentration de Sc. Donc, on peut constater que la région d'absorption faite est progressivement élargie avec

l'augmentation de la concentration de Scandium. Le seuil d'absorption de l'alliage  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  se situe dans la proche-ultraviolet. Les spectres de réflectivité pour les alliages ZB-  $\text{Q}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  sont représentés sur la figure (III-36). Ces matériaux sont réfléchissants dans la gamme d'énergie 0-30 eV. A partir de cette énergie, on remarque que la réflectivité devient presque nulle. Les valeurs maximales de la réflectivité obtenues des alliages ternaires étudiés pour ( $x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375$  et  $0.5$ ) sont approximativement égales à 27.56, 19.37, 19.40, 18.08, 22.65, 18.96 et 17.73 eV pour  $\text{B}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ , respectivement et 20.45, 12.51, 13.05, 13.07, 18.04, 13.45 et 14.72 eV pour  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ , respectivement et 15.38, 9.63, 14.40, 12.03, 12.87, 11.54 et 14.05 eV pour  $\text{In}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ , respectivement. La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$ , qui décrit la perte d'énergie d'un semi-conducteur lorsque les électrons traversent un milieu diélectrique homogène, peut être obtenue à partir de la fonction diélectrique selon équation (III-10). Les pics de  $L(\omega)$  pour zinc blende  $\text{Q}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  ( $Q= \text{B}, \text{Al}$  et  $\text{In}$ ) illustrée sur la figure (III-37).



**Figure III.31.** Les parties imaginaires  $\varepsilon_2$  de la fonction diélectrique de  $\text{Q}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  ( $Q= \text{B}, \text{Al}$  et  $\text{In}$ ) dans la phase zinc blende.

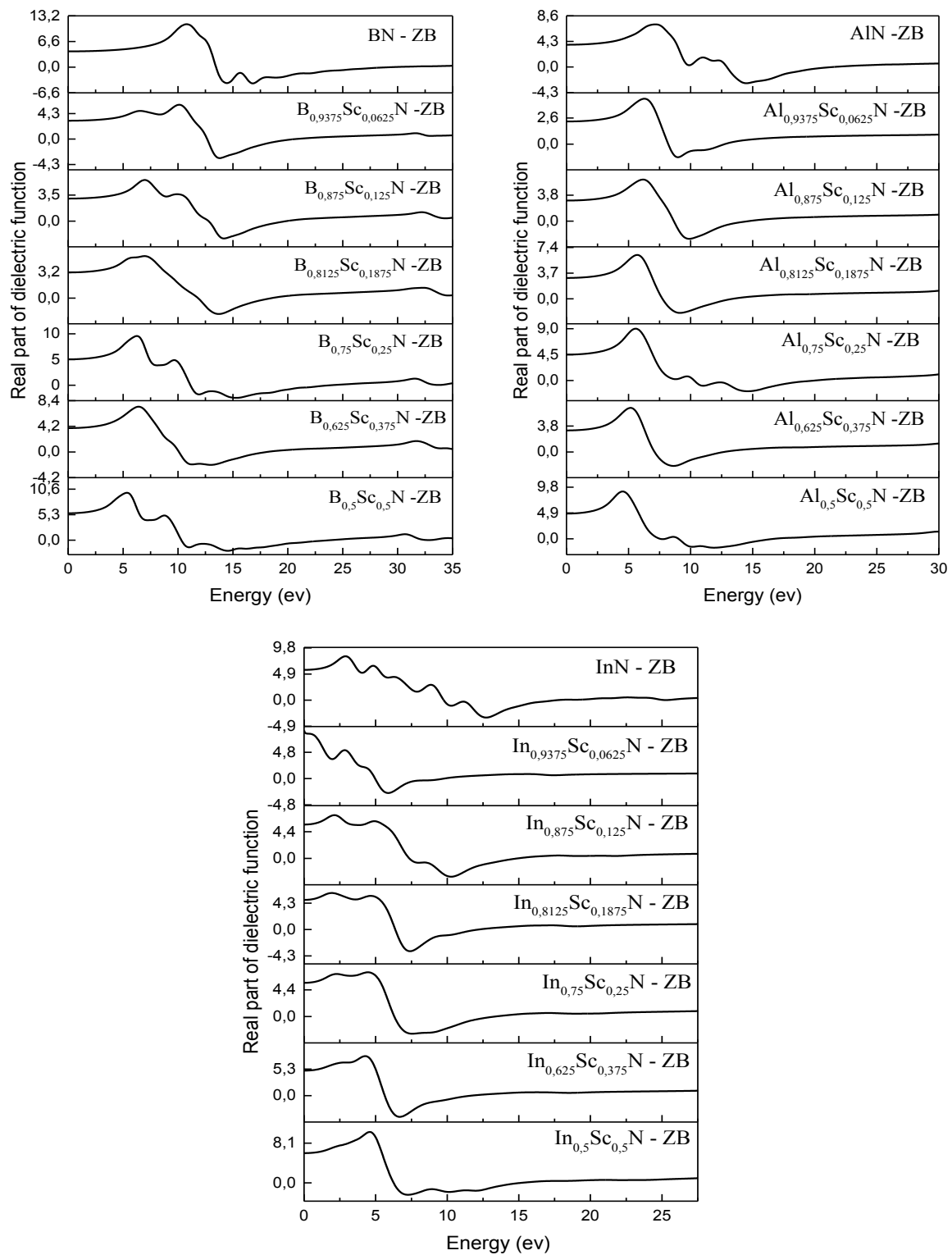


Figure III.32. Les parties réelle de la fonction diélectrique pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase zinc blende.

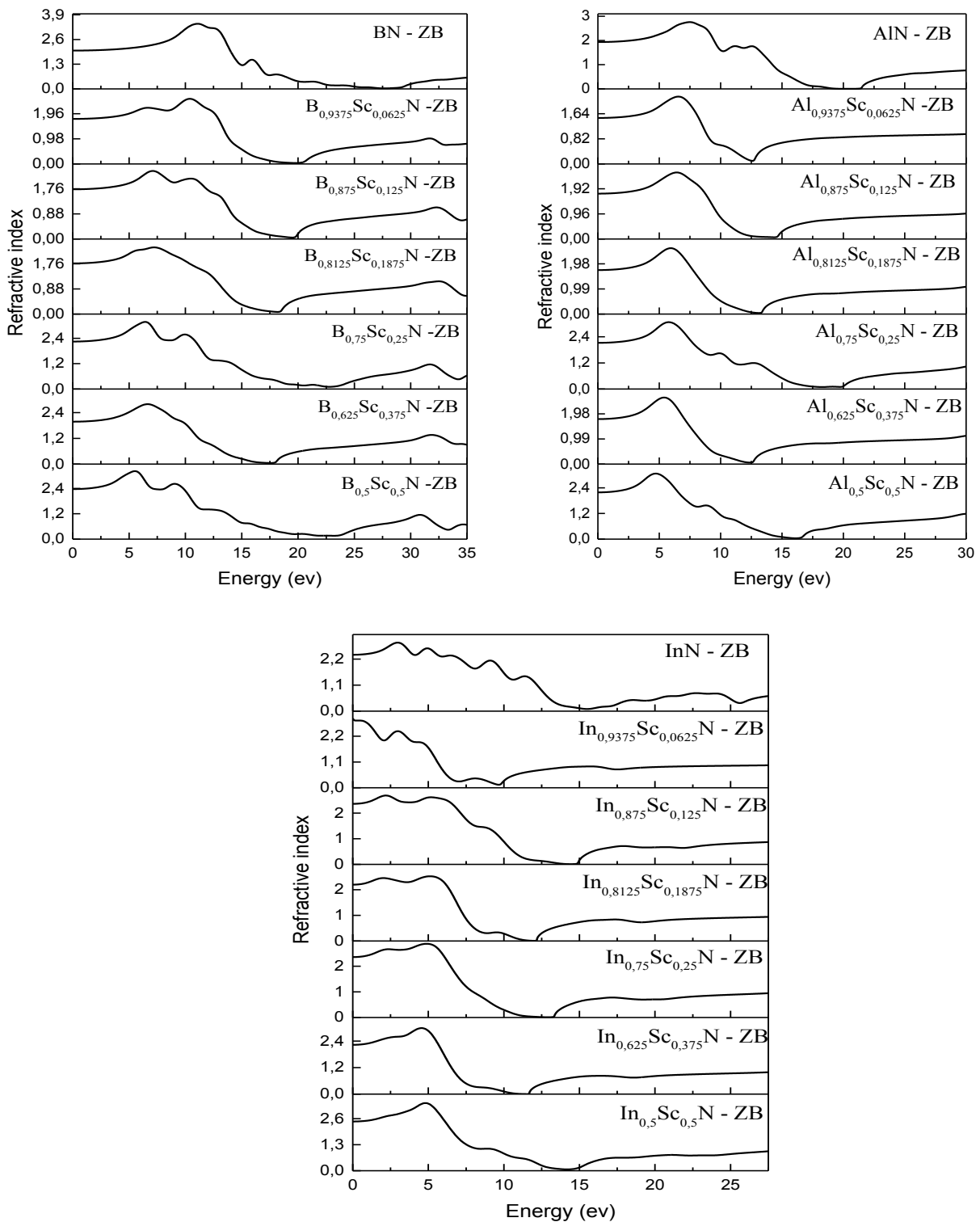


Figure III.33. Les variations des indices de réfraction de l'énergie pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase zinc blende.

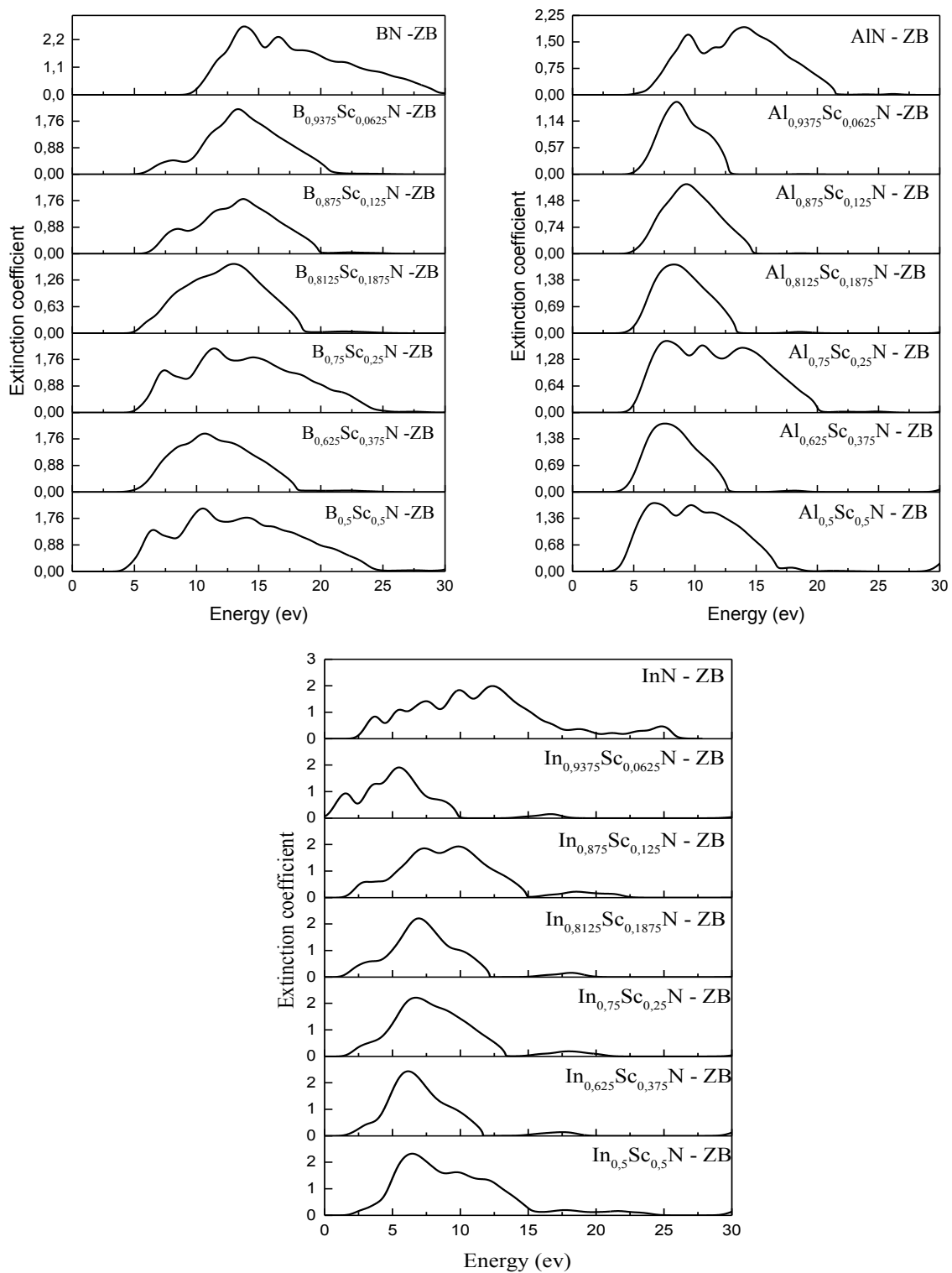


Figure III.34. Les coefficients d'extinction des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la structure zinc blende.

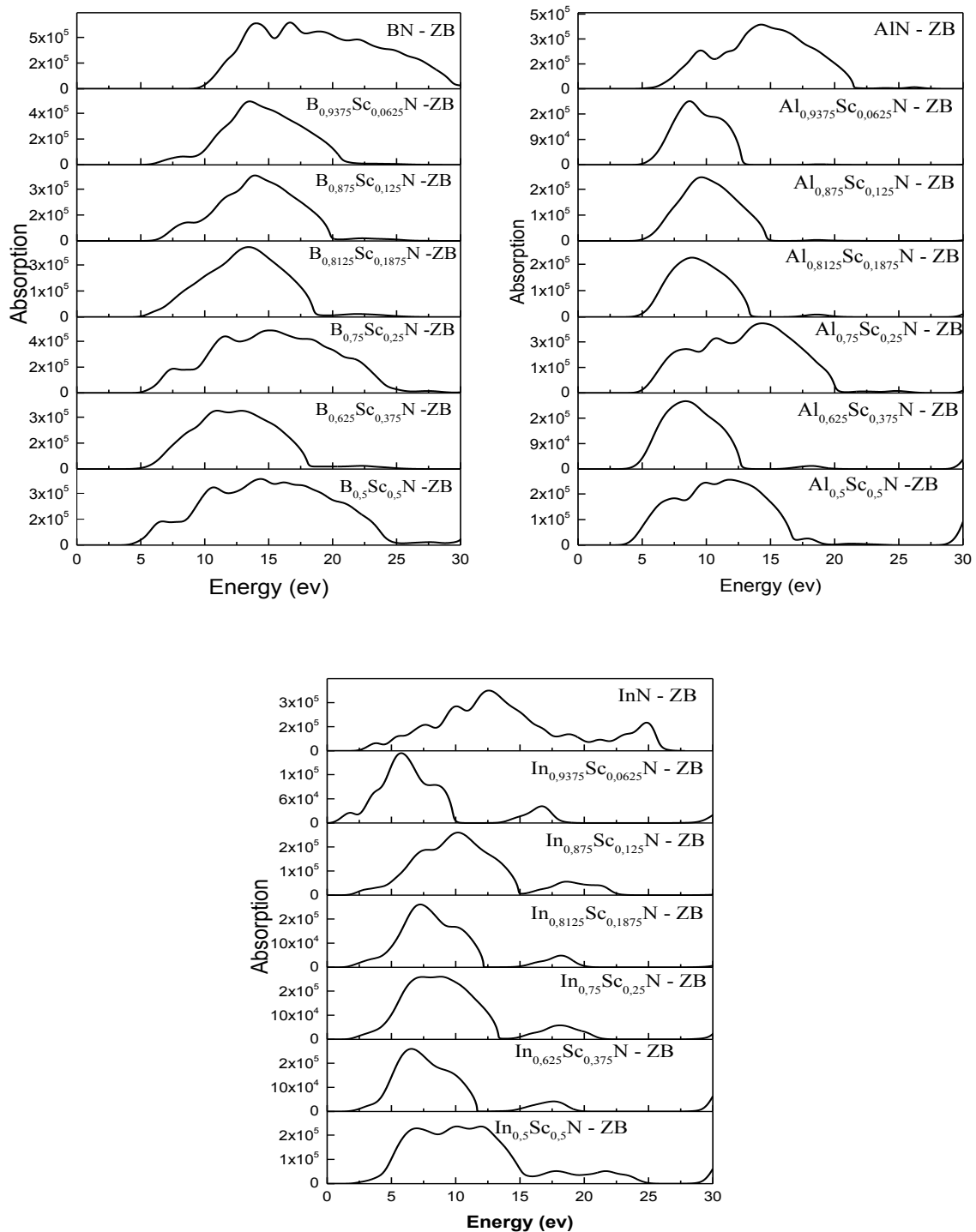


Figure III.35. Variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour des alliages  $Zb-Q_{1-x}Sc_xN$ .

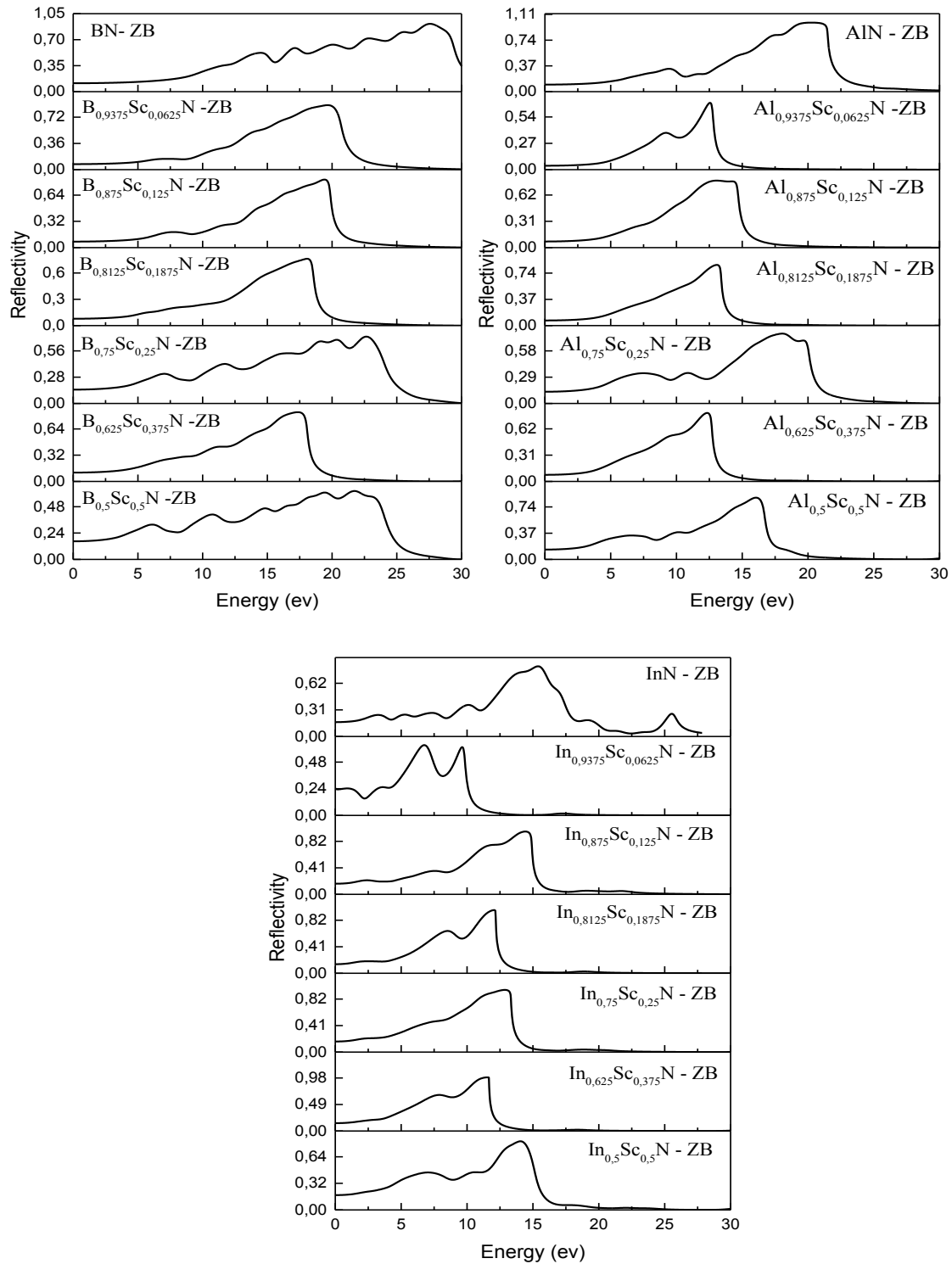


Figure III.36. Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ZB-  $Q_{1-x}Sc_xN$ .



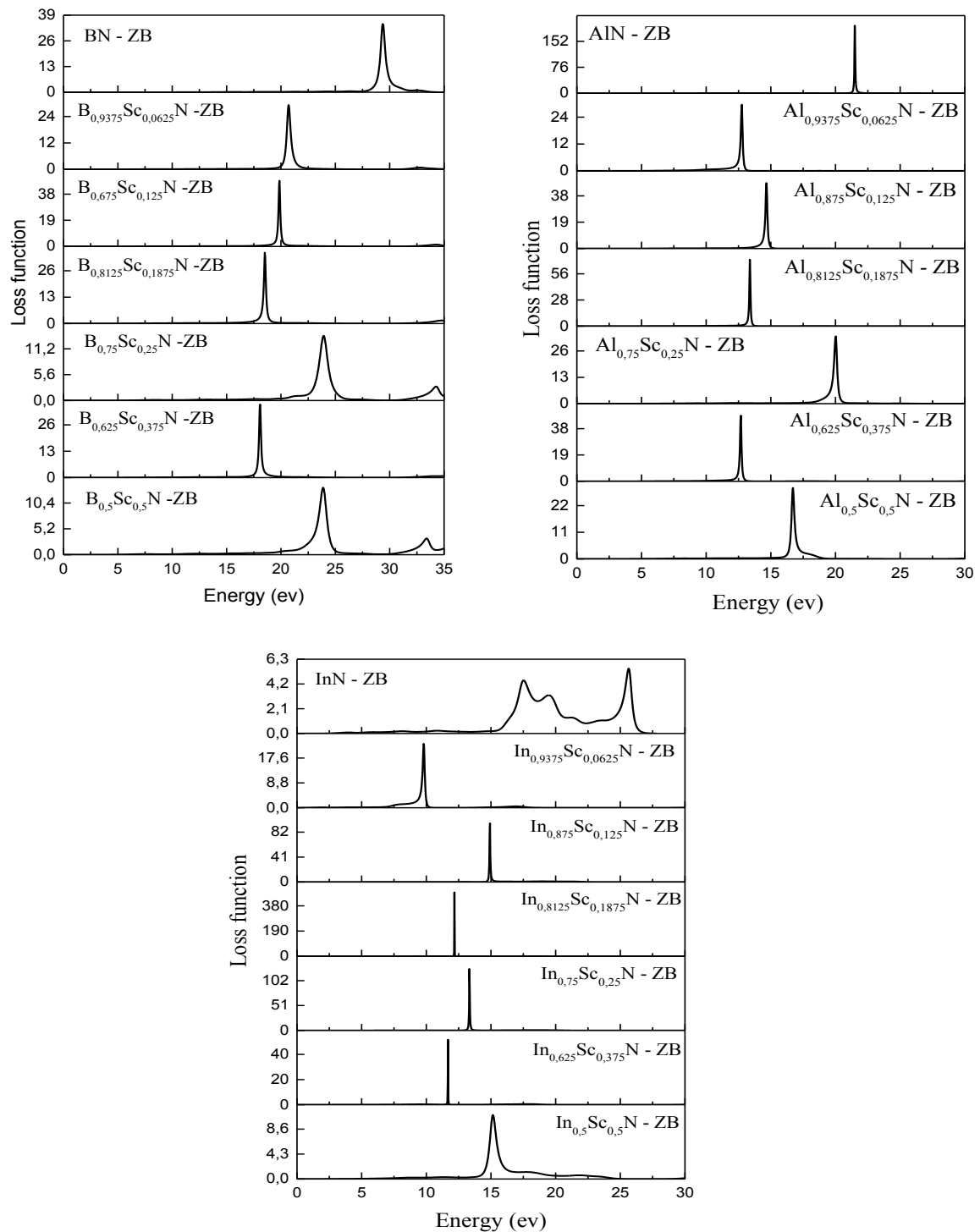


Figure III.37. Fonction de perte d'énergie pour les différentes concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase de zinc blende.

### III.4.4. Propriétés élastiques des alliages $Q_{1-x}Sc_xN$ (Q= B, Al et In).

#### III.4.4.1. Les constants élastiques

Dans cette partie, nous allons étudier les constantes élastiques des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende pour différents valeurs de concentration (x). Bien sur cette étape vient après une très bonne optimisation de la structure. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les résultats numériques obtenus pour les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  sont rapportés dans les tableaux (III-13), (III-14) et (III-15), les résultats comparés avec d'autres calculs expérimentaux et théoriques. Tous les valeurs des  $C_{ij}$  en GPa.

On remarque d'après ces tableaux, que nos valeurs pour les  $C_{ij}$  de BN, AlN et InN dans la phase zinc blende, sont très proches des valeurs obtenues dans les références [75-79][17], les constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration x en Sc. Au vu les résultats obtenus, l'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  étudié est caractérisé par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'il présente une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux déformations de cisaillement.

Pour un système cubique, les critères de stabilité mécanique sont donnés par les relations suivants [80]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (III-28)$$

D'après ces résultats, les valeurs trouvés pour les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure zinc blende pour toutes les concentrations.

**Tableau.III.13.** Valeurs des constants élastiques exprimées en GPa de l'alliage  $B_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende.

Composé	Référence	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Zb - BN	Présent	779.63	165.99	447.21
	Exp	820 <sup>a</sup>	190 <sup>a</sup>	480 <sup>a</sup>
	Autres cal	830 <sup>b</sup> , 844 <sup>c</sup>	420 <sup>b</sup> , 190 <sup>c</sup>	450 <sup>b</sup> , 483 <sup>c</sup>
$Sc_{0.0625}B_{0.9375}N$		664.40	179.45	316.79
$Sc_{0.125}B_{0.875}N$		570.65	183.00	177.62
$Sc_{0.1875}B_{0.8125}N$		518.36	182.29	196.35
$Sc_{0.25}B_{0.75}N$		411.30	187.48	140.28
$Sc_{0.375}B_{0.625}N$		220.63	153.35	122.70
$Sc_{0.5}B_{0.5}N$		411.27	187.47	140.28

<sup>a</sup>Ref[75] <sup>b</sup>Ref[76] <sup>c</sup>Ref[77].

**Tableau III.14.** Les constantes élastiques ( $C_{ij}$  en GPa) de  $Al_{1-x}Sc_xN$  dans la structure zinc blende.

Composé	Références	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Zb - AlN	Présent	280.07	145.66	213.64
	Autres cal	298 <sup>a</sup> , 304 <sup>b</sup> , 304 <sup>c</sup>	164 <sup>a</sup> , 152 <sup>b</sup> , 160 <sup>c</sup>	187 <sup>a</sup> , 199 <sup>b</sup> , 193 <sup>c</sup>
$Sc_{0.0625}Al_{0.9375}N$	Présent	268.37	144.73	169.24
$Sc_{0.125}Al_{0.875}N$	Présent	258.35	144.59	154.56
$Sc_{0.1875}Al_{0.8125}N$	Présent	248.94	142.76	139.82
$Sc_{0.25}Al_{0.75}N$	Présent	238.06	140.38	121.31
$Sc_{0.375}Al_{0.625}N$	Présent	223.78	138.86	113.00
$Sc_{0.5}Al_{0.5}N$	Présent	220.40	137.53	107.06

<sup>a</sup> Ref[78] <sup>b</sup>Ref[79]. <sup>c</sup>Ref[17]

**Tableau III.15.** Les constantes élastiques calculées (en GPa) pour l'alliage Zb-  $In_{1-x}Sc_xN$ .

Composé	Reference	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
Zb- InN	present	163.92	105.57	73.251
	Autres cal	187 <sup>a</sup>	125 <sup>a</sup>	86 <sup>a</sup>
$Sc_{0.0625}In_{0.9375}N$		157.49	102.23	75.82
$Sc_{0.125}In_{0.875}N$		160.78	105.84	83.02
$Sc_{0.1875}In_{0.8125}N$		159.96	109.49	78.79
$Sc_{0.25}In_{0.75}N$		150.95	103.21	70.02
$Sc_{0.375}In_{0.625}N$		161.20	110.97	69.18
$Sc_{0.5}In_{0.5}N$		157.07	105.15	65.04

<sup>a</sup>Ref [17]

La figure (III-38) représenté les traces de  $C_{ij}$  obtenus par GGA, on constate que ces constantes élastiques diminuent avec l'augmentation de la concentration pour les alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$ .

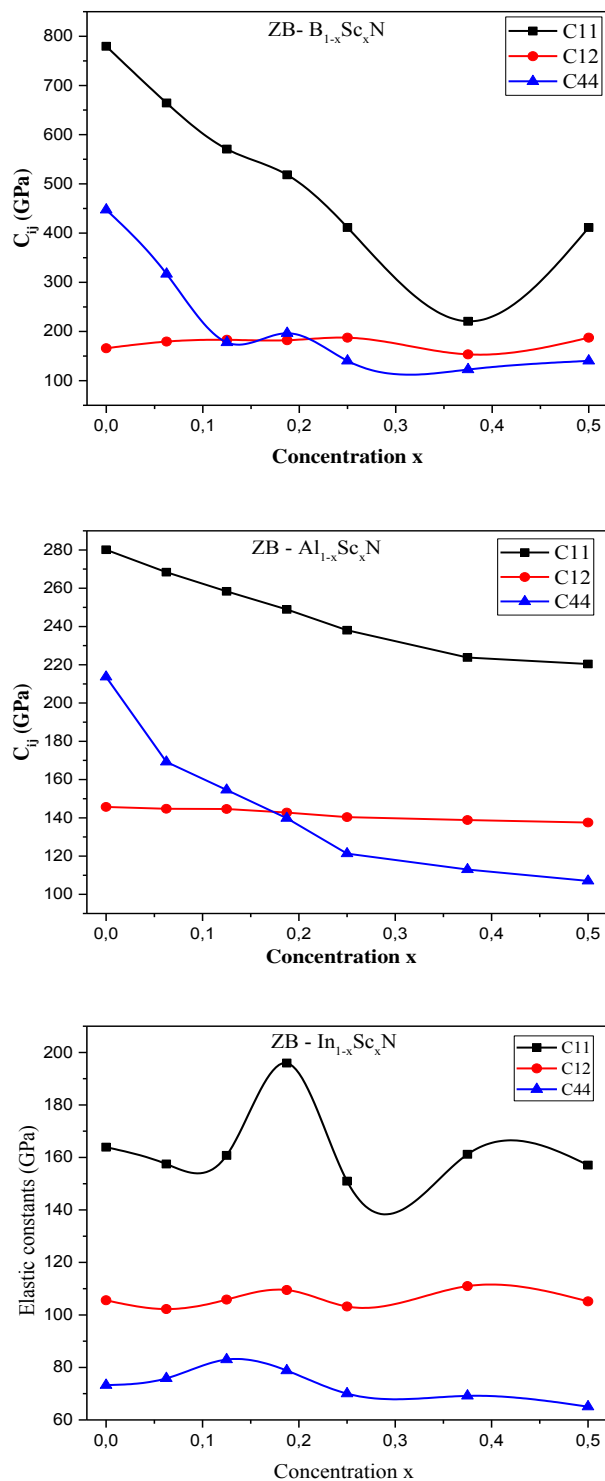


Figure III.38. Variation des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en fonction de concentration  $x$  du Sc pour le composé  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  dans la structure wurtzite.

### III.4.4.2. Les modules d'élasticité

Les résultats de calculs des modules d'élasticités de  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q=B, Al, In$ ) présentés dans les tableaux (III-16) (III-17) et (III-18) pour la phase zinc blende, nous montrent que les valeurs de notre calcul  $B$  pour les binaires  $BN, AlN$  et  $InN$  sont très proche de l'expérimental [81,7] pour la module de rigidité, tandis que pour le  $Q_{1-x}Sc_xN$ , ils n'y a aucune valeurs expérimentales et théoriques. Le module de Young  $E$  qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. Les valeurs trouvés pour notre matériaux regroupés dans les tableaux (III-16) (III-17) et (III-18). On a appliqué la formule des équations (III.24), (III.25) pour le calcul des vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales dans la structure zinc blende des composés  $Q_{1-x}Sc_xN$ .

**Tableau III.16.** Le module de compression  $B$  (GPa), le module de cisaillement  $G$ (GPa), le module de Young  $E$ (GPa), le coefficient de poisson  $\nu$ , les vitesse longitudinale et transversale  $v_l, v_t$  (m/s), la vitesse moyenne  $v_m$  et la température de debye  $\theta_D$  ( $K^\circ$ ) pour ZB -  $B_{1-x}Sc_xN$ .

Composé	Reference	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	$V_t$ (m/s)	$V_l$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ ( $^\circ K$ )
Zb- BN	présent	370.49	285.53	1.29	681.51	0.19	9071,12	14713,36	10007,33	1645,04
	Exp	369 <sup>a</sup>								
	Autres cal	408.8 <sup>b</sup> , 395.7 <sup>c</sup>								1613 <sup>d</sup>
$Sc_{0.0625}B_{0.9375}N$		341.108	283.942	1.2	666.80	0.17	8994,17	14319,28	9902,58	1590,04
$Sc_{0.125}B_{0.875}N$		312.136	178.739	1.75	450.27	0.25	7115,77	12487,44	7908,79	1240,90
$Sc_{0.1875}B_{0.8125}N$		286.00	177.07	1.62	440.33	0.24	7032,84	12076,26	7801,79	1201,32
$Sc_{0.25}B_{0.75}N$		262.090	128.150	2.05	330.571	0.28	6042,34	11106,28	6740,50	800,42
$Sc_{0.375}B_{0.625}N$		235.672	104.091	2.26	272.198	0.30	5325,66	10101,12	5954,33	868,49
$Sc_{0.5}B_{0.5}N$		262.077	128.148	2.05	330.565	0.28	6130,25	11267,74	6838,56	812,07

<sup>a</sup>Ref[81] <sup>b</sup>Ref[82] <sup>c</sup>Ref[83] <sup>d</sup>Ref[57].

**Tableau III.17.** Valeurs des modules élasticités, les vitesses d'onde et la température de Debye  $\theta_D$  de l'alliage  $Al_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende.

Composé	Reference	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	$V_l$ (m/s)	$V_t$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ (°K)
Zb- AlN	Présent	190.46	134.60	1.415	326.812	0.214	6475,45	10735,08	7159,67	969,91
	Exp	190 <sup>a</sup>								
	Autres cal	206 <sup>b</sup> , 209 <sup>c</sup> , 207 <sup>d</sup>								
$Sc_{0,0625}Al_{0,9375}N$	Présent	185.88	113.05	1.644	281.983	0.247	5925,25	10224,39	6575,98	884.45
$Sc_{0,125}Al_{0,875}N$	Présent	182.26	103.69	1.758	261.483	0.261	5657,12	9946,04	6288,56	839.81
$Sc_{0,1875}Al_{0,8125}N$	Présent	178.25	94.79	1.88	241.55	0.27	5392,28	9808,54	6010,58	797.16
$Sc_{0,25}Al_{0,75}N$	Présent	174.12	83.35	2.089	215.64	0.293	5056,43	9354,19	5643,35	742.80
$Sc_{0,375}Al_{0,625}N$	Présent	167.53	75.94	2.143	197.91	0.303	4804,37	9038,64	5368,50	697.21
$Sc_{0,5}Al_{0,5}N$	Présent	147.38	68.77	2.206	178.54	0.298	4558,11	8504,01	5090,31	652.18

<sup>a</sup>Ref [7]   <sup>b</sup>Ref [84]   <sup>c</sup>Ref[85]   <sup>d</sup>Ref [86]

**Tableau III.18.** Valeurs de la compression  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), le coefficient de Poisson  $\nu$ , les vitesses  $\nu_b$ ,  $\nu_t$  et  $\nu_m$  et la température de Debye  $\theta_D$ (°K) pour le composé ZB -  $In_{1-x}Sc_xN$ .

Composé	References	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	$V_l$ (m/s)	$V_t$ (m/s)	$V_m$ (m/s)	$\theta_D$ (°K)
Zb- InN	Present	127.721	46.065	2.68	123.36	0.21	2664,03	6924,07	3021,14	445,38
	Autres cal	155.45 <sup>a</sup> 137 <sup>b</sup>								
$Sc_{0,0625}In_{0,9375}N$		120.65	50.60	2.38	133.18	0.316	2829,54	5455,75	3167,03	371,59
$Sc_{0,125}In_{0,875}N$		124.14	53.34	2.33	139.97	0.310	2947,42	5639,26	3297,28	387,74
$Sc_{0,1875}In_{0,8125}N$		137.98	61.60	2.24	160.86	0.305	3214,89	6077,15	3593,57	423.54
$Sc_{0,25}In_{0,75}N$		119.09	45.16	2.64	120.27	0.330	2792,78	5564,86	3132,29	370,29
$Sc_{0,375}In_{0,625}N$		127.72	46.06	2.77	123.35	0.336	2917,85	5912,69	3275,76	389.14
$Sc_{0,5}In_{0,5}N$		122.30	44.85	2.73	119.89	0.339	2986,05	6016,87	3351,24	396.27

<sup>a</sup>Ref[87]   <sup>b</sup>Ref[88].

Les résultats des calculs des modules élastiques sont illustrés dans les tableaux (III-16) (III-17) et (III-18) en comparaison avec les mesures expérimentales et théoriques disponibles. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

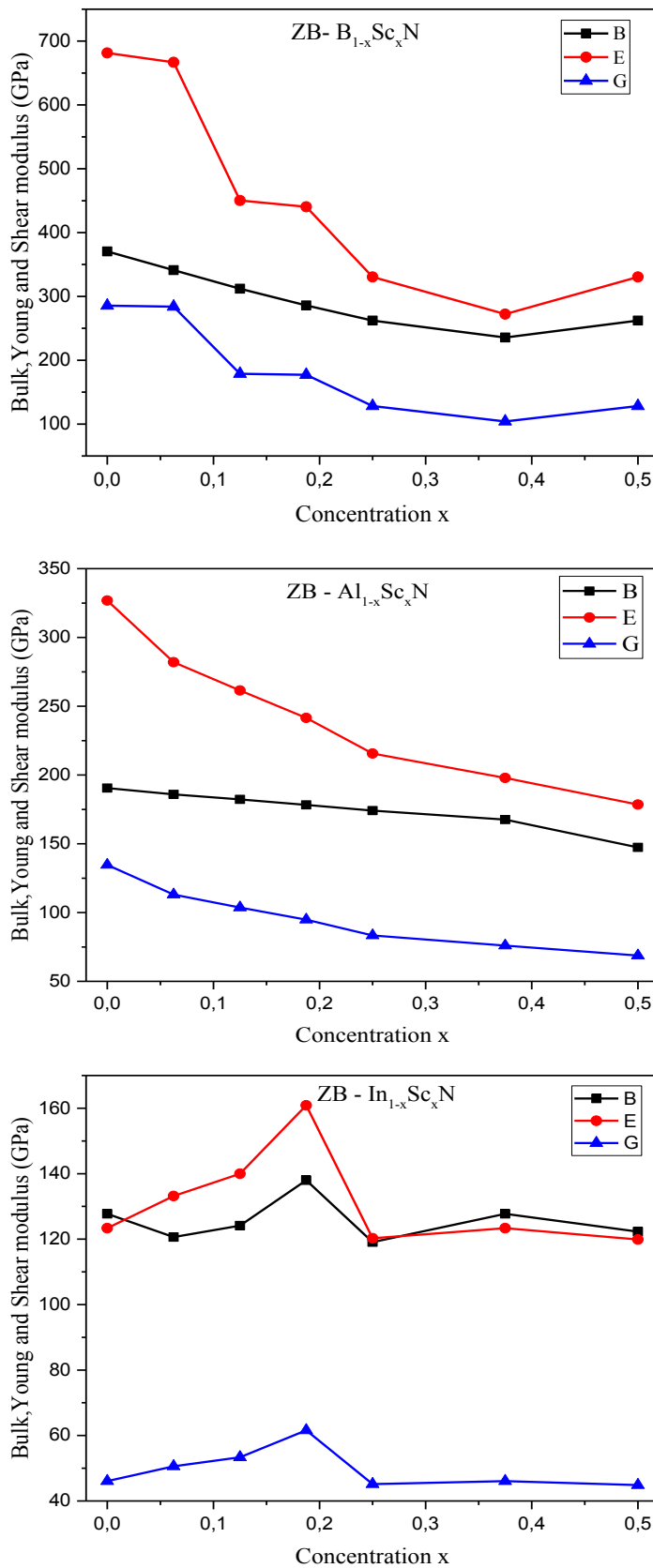


Figure III.39. Evolution du module de compression (B), de cisaillement (G) et de Young (E) en fonction des concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase de zinc blende.

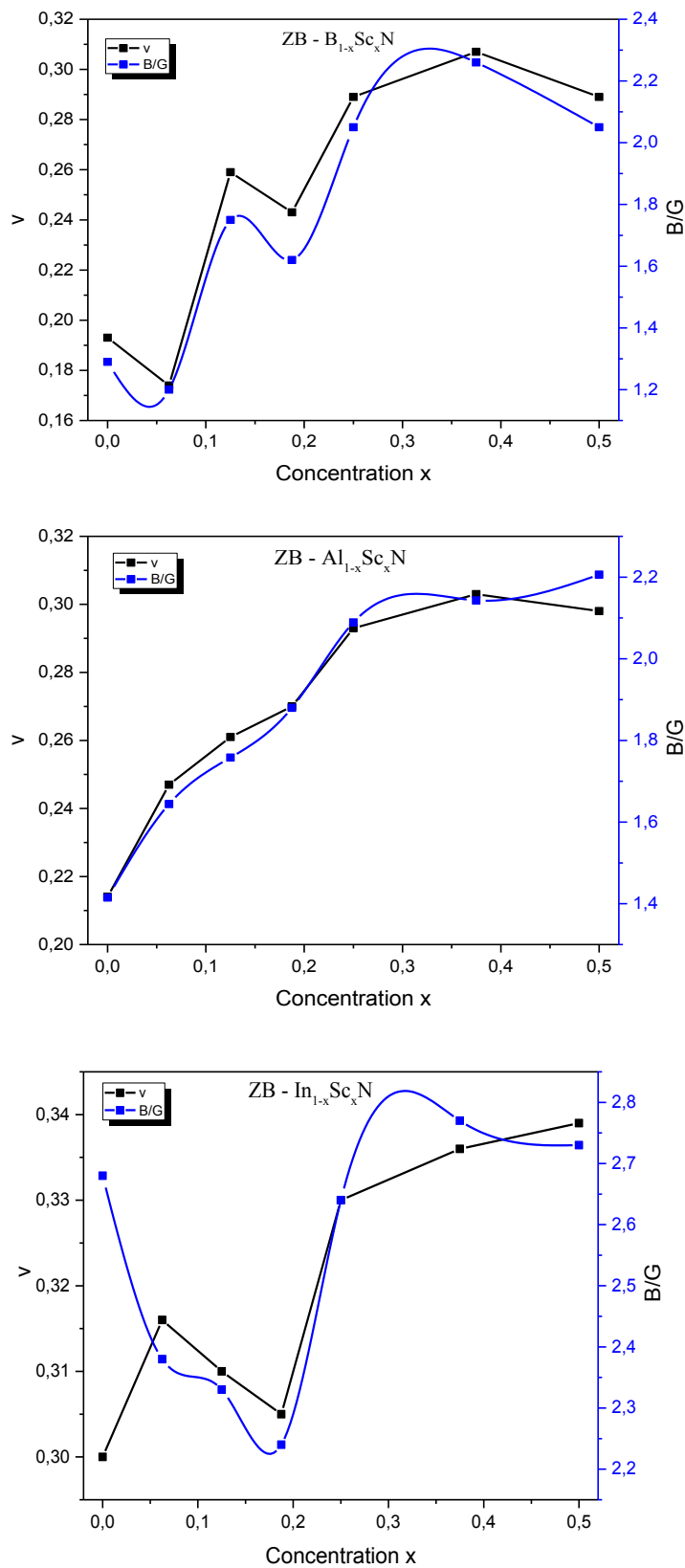


Figure III.40. Evolution du coefficient de poisson  $\nu$  et du rapport (B/G) en fonction des concentrations  $x$  du Sc en  $Q_{1-x}Sc_xN$  pour la phase de zinc blende.



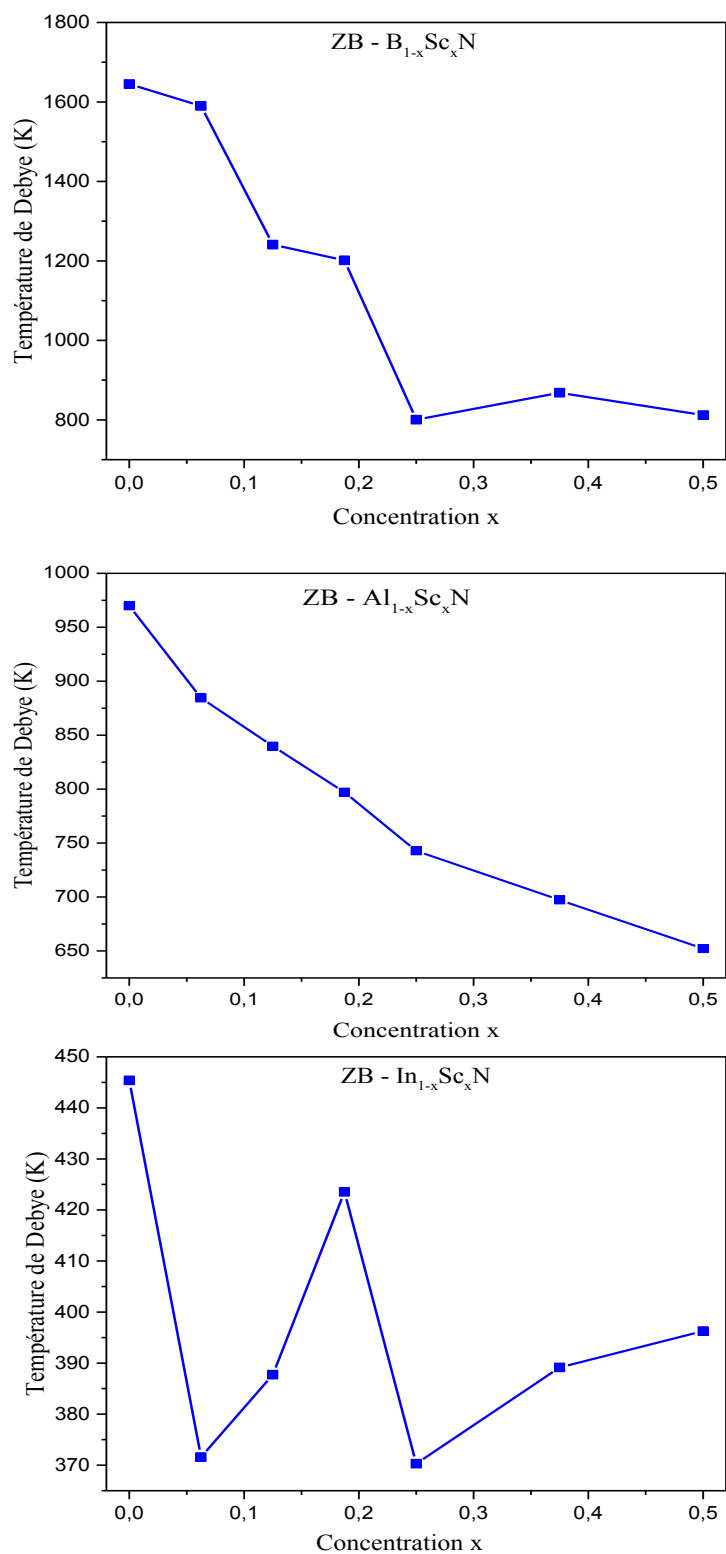


Figure III.41. Variation de la température de Debye en fonction de concentration  $x$  du Sc pour le composé ZB -  $Q_{1-x}Sc_xN$ .

### III.5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques de l'alliage  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al, In$ ) dans les deux phases wurtzite et zinc blende. Les calculs ont été effectués par la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package). D'un côté, à partir des résultats obtenus de l'étude des propriétés précédentes des alliages  $B_{1-x}Sc_xN$ ,  $Al_{1-x}Sc_xN$  et  $In_{1-x}Sc_xN$  nous avons mis en évidence les points suivants:

- Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la concentration en Scandium. Cette croissance est due à la masse de l'atome de Scandium (Sc) qui est plus élevée que celle des atomes de bore (B) et Aluminium (Al). Ainsi, le volume augmente avec l'augmentation de la concentration  $x$  de Sc dans les deux phases wurtzite et zinc blende. tandis que le paramètre de maille de l'alliage  $In_{1-x}Sc_xN$  diminué avec l'augmentation de la concentration en Scandium.
- Concernant l'étude des propriétés électroniques, notre calcul de les structures de bandes des composés  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al$  et  $In$ ) sont à gap direct.
- L'étude de la densité d'états nous a permis de constater pour tous ces matériaux, une prédominance des états (s) des atomes N, B, Al et In dans le bas de la bande de valence, une prédominance des états (p) de ces atomes dans le haut de bande de valence, alors que pour la bande de conduction ce sont les états (d) d'atome Sc qui prédominent.
- Les propriétés optiques nous a permis de déterminer la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, la Réflectivité et la fonction de perte d'énergie des composés binaires et ternaires étudiés.
- Nous avons déterminé les constantes élastique ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ ) et les modules d'élasticité ( $B, G, E, \nu$ ), les vitesses longitudinales et transversales ( $V_l, V_s$ ) et la température de Debye pour les alliages.
- Les valeurs calculées des modules d'élasticité des systèmes étudiés confirment la rigidité importante de ces composés. Cette rigidité leur confère des propriétés de stabilité intéressantes pour leur incorporation dans les systèmes optoélectronique.

### Références

- [1] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, and I. J. Bush, "CRYSTAL09 user's manual," University of Torino, Torino, vol. 6, 2009.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 86. 1964.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1113, 1965.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865. 1996.
- [5] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Phys. Rev. B 41, 7892. 1990.
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188. 1976.
- [7] J.H. Edgar, Properties of Group III Nitrides, INSPEC, London, 1994.
- [8] Soma T, Sawaoka S and Saito S. *Mater. Res. Bull.* 1995.
- [9] M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125036. 2008.
- [10] H. Schulz, K.H. Thiemann, *Solid State Commun.* 23, 815. 1977.
- [11] Adachi S. Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, 2005.
- [12] A. Beloufa, Z. Bensaad, B.A. Soudini, N. Sekkal, A. Bensaad, H. Abid, *Int. J. Nanoelectron. And Mater.* 2 .11. 2009.
- [13] W. Jia, P.D. Han, et al., *J. Appl. Phys.* 101, 113918. 2007.
- [14] Xiaolei Shi, Yigang Chen, Weimin Shi and Linjun Wang, Proceedings of the SPIE 7995, Proceedings of the Seventh International Conference on Thin Film Physics and Applications, vol. 79951N, 2011.
- [15] C. Hoglund ,etal ,*J. Appl. Phys.*107, 123515. 2010.
- [16] Properties of Group III Nitrides, edited by J. H. Edgar, Electronic Materials Information Service ~EMIS! Data reviews Series ~Institution of Electrical Engineers, London, 1994.
- [17] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94, 3675. 2003.
- [18] C.Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46**, 10 086, 1992.
- [19] S. Chahra, "Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x)CaxSe et Pb(1-x)CaxTe," Université Badji Mokhtar.
- [20] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, *Int. J. Quant. Chem.* 69, 349e358. 1998.
- [21] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, *Phys. Rev.* 131, 2082. 1963.
- [22] Nederveen, C.J. et van der Wal, C.W., A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1 Hz, *Rheol. Acta*, 6 (4), p. 316, 1967.

- [23] Read, B.E. et Dean, G.D., The determination of dynamic properties of polymers and composites, 207 p., Adam Hilger, Bristol, 1978.
- [24] H. Ehrenreich, H. R. Philips, *Phys. Rev.* 128 ,1622. 1962.
- [25] K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, *IEEE. Trans. Sonics Ultrason.* Su-32, 634. 1985.
- [26] M. Kazan, E. Moussaed, R. Nader, P. Masri, *Phys. Status Solidi* 4, 204. 2007.
- [27] M. van Schilfgaarde, A. Sher, A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth* 178. 1997.
- [28] L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1132. 1993.
- [29] A.F. Wright, *J. Appl. Phys.* 82 , 2833. 1997.
- [30] H. Momida, A. Teshigahar and T. Oguchi, *AIP ADVANCES* 6, 065006. 2016.
- [31] KS Kim, W. Lambrecht, and B. Segall. *Phys. Rev. B*, 53(24) :16310\_16326, 1996.
- [32] A. F. Wright. *J. Appl. Phys.*, 82(6) :2833, 1997.
- [33] P. Germain , *Mécanique des milieux continus, Cours à l'usage de la licence*, Masson et Cie. 1962.
- [34] H.C. Chen, L.J. Yang, *Physica B* 406, 4489. 2011.
- [35] Z.M. Sun, S. Li, R. Ahuja, J.M. Schneider, *Solid State Commun.* 129, 589. 2004.
- [36] Z.J. Lin, Y.C. Zhou, M.S. Li, *J. Mater. Sci. Technol.* 23, 721. 2007.
- [37] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* 65, 350. 1952.
- [38] Nederveen, C.J. et van der Wal, C.W., A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1 Hz, *Rheol. Acta*, 6 (4), p. 316, 1967.
- [39] M.W. Barsoum, T. El-Raghi, W.D. Porter, H. Wang, S. Chakraborty, *J. Appl. Phys.* 88. 6313. 2000.
- [40] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, *Intermetallics* 11 23. 2003.
- [41] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition (1975-1976).
- [42] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909. 1963.
- [43] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [44] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [45] G. Cappelini, *Phys. Rev. B* 64, 035104. 2001.
- [46] V.V. Ilyasov, *Phys. Soild State* 48. 2006.

- [47] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, *Phys. Rev. B* 49,14. 1994.
- [48] P. Boch, J.C. Glandus, J. Jarrige, J.P. Lecompte, J. Mexmain, *Ceram. Int.* 8, 34. 1982.
- [49] R.F. Zhang, S.H. Sheng, S. Veprek, *Phys. Rev. B* 76, 075208. 2007.
- [50] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T. Devreese, *Phys. Rev. B* 44, 9056. 1991.
- [51] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, D. Strauch, *Physica B* 219, 445. 1996.
- [52] C. Stampfl, G.C. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59, 5521. 1999.
- [53] J.Serrano,A.Rubio,E.Herna´ ndez, A.Mun˜oz, A.Mujica,*Phys.Rev.B*62, 16612. 2000.
- [54] W.Y.Liang, C.H.Ling, Y.B.Ru and C. X.Rong, *Theor. Phys. (Beijing, China)* 49, pp. 489–492. 2008.
- [55] Y. Goldberg. *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe.* John Wiley & Sons, 2001.
- [56] A.J. Wang, S.L. Shang, Y. Dua, Y. Kong, L.J. Zhang, L. Chen, D.D. Zhao, Z.K. Liu, *Computational Materials Science* 48, 705–709. 2010.
- [57] Adachi S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors.* John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 978-0-470-74369-0. 2009
- [58] F. Peng, D. Chen, H. Fu, X. Cheng, *Physica B* 403, 4259–4263. 2008.
- [59] Masaki Ueno, Minoru Yoshida, Akifumi Onodera, Osamu Shimomura, and Kenichi Takemura, *Phys. Rev. B* 49, 14. 1994.
- [60] A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev. B* 50, 2159 ~1994; 51, 7866. 1995.
- [61] X.Y.Rena, C.X. Zhao, C.Y. Niua, J.Q. Wang, Y. Jiaa, J.H. Cho, *Physics Letters A* Volume 380, Issue 46, Pages 3891-3896. 2016
- [62] O.A. Golikova, *Phys. Status Solidi A* 51, 11. 1979.
- [63] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, M.L. Cohen, *Nature (London)* 337, 349 1989.
- [64] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology-Physics of Group IV Elements and III\_V Compounds*, Vol. 17, Landolt-Börnstein, Ed. O. Madelung, Springer, Berlin 1982.
- [65] V.L. Solozhenko, D. Hausermann, M. Mezouar, M. Kunz, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1691. 1998.
- [66] *Properties of Group III Nitrides*, edited by J. H. Edgar, Electronic Materials Information Service ~EMIS! Data reviews Series ~Institution of Electrical Engineers, London, 1994.
- [67] A. Siegel, K. Parlinski, and U. D. Wdowik, *Phys. Rev. B* 74, 104116. 2006.
- [68] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz, and A. Mujica, *Phys. Rev. B* 62, 16612 2000.

- [69] H. Berkok, A. Tebboune, A. Saim, A.H. Belbachir, Phys. B 411. 2013.
- [70] S. Strite, J. Ruan, D. J. Smith, J. Sariel, N. Manning, H. Chen, W. J. Choyke, and H. Morkoc, Bull. Am. Phys. Soc. **37**, 346. 1992.
- [71] N. E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397. 1994.
- [72] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, Phys. Rev. B **46**, 10 086. 1992.
- [73] A. F. Wright and J. S. Nelson, Phys. Rev. B **50**, 2159 ~1994!; **51**, 7866. 1995
- [74] A. Muñoz and K. Kunc, J. Phys. Condens. Matter **5**, 6015. 1993.
- [75] M. Grimsditch, E.S. Zouboulisa, A. Polian, J. Appl. Phys. 76. 832. 1994
- [76] T. D. Sokolovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. **19**, 1484. 1983.
- [77] P. Rodriguez-Herna´ndez, M. Gonza´lez- Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B **51**, 14705. 1995.
- [78] L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, J. Am. Ceram. Soc. 76. 1132. 1993
- [79] A.F. Wright, J. Appl. Phys. 82. 2833. 1997.
- [80] M. Grimsditch, E.S. Zouboulisa, A. Polian, J. Appl. Phys. 76, 832. 1994.
- [81] O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Physics of Group IV Elements and III–V Compounds, Landolt– Bornstein, Springer, Berlin, vol.17, ,1982.
- [82] A. Abdiche, H. Abid, R. Riane, A. Bouaza., Acta. Phys. Pol. A 117 (6) (2010).
- [83] Q. Guo, A. Yochida, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 2453. 1994.
- [84] L.E. Ramos, J. Furthmu¨ ller, F. Bechstedt, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2577. 2002.
- [85] F. Bechstedt, Ulrike Grossner, J. Furthmu¨ ller, Phys. Rev. B 62 (2000) 803.
- [86] A.F. Wright, J.S. Nelson, Phys. Rev. B 51. 7866. 1995.
- [87] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.T. Devreese, Phys. Rev. B 41. 1598. 1990.
- [88] Q. Xia, H. Xia, and A.L. Ruoff, J. Appl. Phys. 73, 8198. 1993.

---

*Conclusion  
Générale*

---

## **Conclusion Générale**

Différentes propriétés des nitrure binaire III-N (BN, AlN et InN ) et leurs alliages ternaire  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al$  et  $In$ ) ont été étudiées en employant la méthode ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al$  et  $In$ ) en fonction de la concentration  $x$  de Scandium dans les deux phases Wurtzite et Zinc blende. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivant :

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre ( les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) et le volume ( $V$ )) des composés binaires BN, AlN et InN sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab-initio et les valeurs expérimentales dans les deux phases wurtzite et zinc blende. D'après nos résultats, nous remarquons que les paramètres de maille augmentent avec l'augmentation de la concentration de Scandium, car le rayon atomique du Sc est plus grand que celui de les atomes du Bore (B) et Aluminium (Al) dans les deux phases wurtzite et zinc blende. Par contre, le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration en Scandium pour l'atome de Indium (In).

D'une part, le calcul de la structure de bande montre que les alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  possède un gap direct suivant la direction (Gv-Gc), car le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie Gv et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie Gc dans les deux phase wurtzite et zinc blende.

D'autre part, nous avons calculées figurent la densité d'états totales et partielles (DOS) des trois binaires BN, AlN et InN, et leurs alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$ .

Les propriétés optiques nous a permit de déterminer la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption et la fonction de perte d'énergie des composés binaires et ternaires comparée avec quelques résultats empirique et théorique largement utilisés dans la littérature .nos résultats sont en très bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponible dans la littérature.

La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  et l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour les alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  diminuent avec l'augmentation de Sc dans les deux phases wurtzite et zinc blende.



La région d'absorption forte est progressivement élargie avec l'augmentation de la concentration de Sc dans les deux phases wurtzite et zinc blende. Le seuil d'absorption de l'alliage  $Q_{1-x}Sc_xN$  se situe dans le proche-ultraviolet dans les deux phases wurtzite et zinc blende.

Les propriétés électronique et optique révèlent que l'alliage  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans la phase zinc blende est un bon candidat pour l'application optoélectronique.

Nous avons déterminé les constantes et les modules élastiques ( $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, B, G, E$  et  $\nu$ ) les vitesses longitudinales et transversales ( $V_L, V_S$ ) et la température de Debye pour les alliages ternaires  $Q_{1-x}Sc_xN$ . Les résultats obtenus sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.

Les résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des alliages  $Q_{1-x}Sc_xN$  dans les deux phases wurtzite et zinc blende à pression nulle.

La plupart des travaux menés dans cette thèse sont nouveaux et servent comme des prédictions pour d'autres travaux de recherches scientifiques. En outre, de nombreux progrès restent à faire pour l'étude d'autres propriétés dont les applications qui pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

---

*Liste des  
Travaux  
Scientifiques liés à  
ce travail*

---

***Publications dans des périodiques à comité de lecture***

- ❖ **Optical, electronic and elastic properties of ScAlN alloys in WZ and ZB phases: Prospective material for optoelectronics and solar cell applications.**

Sara Saada , Saïd Lakel , Kenza Almi.

Superlattices and Microstructures, Volume 109 (2017) pages 915-926.

***Communications Internationales:***

- 1) Theoretical investigation of the structure and mechanical properties of  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys.**

Sara Saada , Saïd Lakel , Kenza Almi.

ICFM : International Conference on Functional Materials, 05 to 08 September 2017 in Hammamet - Tunisie.

- 2) Ab-initio Study of Mechanical Properties of Scandium Doped AlN.**

Sara Saada , Saïd Lakel , Kenza Almi.

ARCME : ARab Conference on Mechanical Engineering - Biskra, Algeria, 10-11 December 2017.

- 3) Ab initio study of Electronic and Optical properties of Scandium doped AlN in WZ and ZB phases.**

Said LAKEL, Sara SAADA , K. ALMI.

Conference "Matériaux 2018" Hammamet -Tunisie. 18- 21 Mars 2018.

- 4) Elastic, structural and electronic properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  from first principles calculations.**

Sara Saada , Saïd Lakel , Kenza Almi and Hadjer Charrouf.

ICNRE : International Conference on Nanomaterials and Renewable Energies -Skikda, Algeria , 15-17 October 2018.

- 5) Theoretical investigation of the physical properties of  $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloys.**

Hadjer Charrouf , Saïd Lakel , Kenza Almi and Sara Saada.

ICNRE : International Conference on Nanomaterials and Renewable Energies -Skikda, Algeria , 15-17 October 2018.

**6) Ab initio study on elastic and mechanical properties of  $B_{1-x}Sc_xN$  alloys in zinc blende structure.**

SAADA Sara, S. Lakel and H. Charrouf.

13 JCTC (13<sup>èmes</sup> Journées de Chimie Théorique et Computationnelle) - Biskra, Algérie, 02-03 Février 2020.

## دراسة للخصائص الفيزيائية لمركبات ثنائية وثلاثية أساسها السكندنيوم باستعمال المبادئ الأولى.

### ملخص

قدمنا في هذه الأطروحة دراسة نظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والمرنة للمركبات ( $x=0, 0.0625, 0.125$  من أجل Zinc-blende و Wurtzite في البنيتين (In و Al, B = Q)  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $x=0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ) . طريقة الحساب المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية و الكمون الزائف (PP-PW) المدخلة في البرنامج CASTEP والتي تركز على نظرية دالية الكثافة DFT باستعمال التقريب GGA. حساب عصابات الطاقة يوضح أننا لمركبات ( $Q_{1-x}Sc_xN$ ) (In و Al, B = Q) لها فجوة طاقة مباشرة. ومن ناحية أخرى، قمنا بحساب كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية (DOS و PDOS) للمركبات الثلاثة BN و AlN و InN وسبائكها  $Q_{1-x}Sc_xN$ . وتم حساب الخصائص الضوئية ( $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$ ، والثوابت المرورية ( $C_{ij}$  و B و G و E و  $\nu$  و B/G) وسرعات الموجة الطولية والعرضية ( $R(\omega)$  و  $L(\omega)$ ) ودرجة حرارة ديبي  $\theta_D$ .

النتائج المتحصّل عليها هي على توافق مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة ومن جهة هي عبارة عن توقعات يمكننا الاعتماد عليها في أي عمل تجريبي مستقبلي لهذه المواد. الكلمات المفتاحية: سبائك  $Q_{1-x}Sc_xN$ ، المبادئ الأولى، DFT، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الضوئية، الثوابت المرورية.

### *Ab-initio study of the physical properties of binary and ternary compounds based on Scandium.*

#### Abstract

In this thesis, we presented a theoretical study of the structural, electronic, optical and elastic properties of the compounds  $Q_{1-x}Sc_xN$  ( $Q = B, Al$  and  $In$ ) in the two structures Wurtzite and Zinc-blende for ( $x = 0, 0.0625, 0.125, 0.1875, 0.25, 0.375, 0.5$ ). The calculations were carried out by the method of calculating the pseudo-potential plane waves (PP-PW) implemented in the CASTEP code which is based on the theory of the density functional (DFT) using the GGA approximation. The calculation of the band structure shows that the  $Q_{1-x}Sc_xN$  alloys have a direct band gap. On the other hand, we have calculated the density of total and partial states (DOS and PDOS) of the three compounds BN, AlN and InN, and their alloys  $Q_{1-x}Sc_xN$ , the optical properties ( $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$ ,  $R(\omega)$  and  $L(\omega)$ ) and the elastic constants ( $C_{ij}$ , B, G, E,  $\nu$  and B/G) and the longitudinal and shear wave velocities ( $V_l$ ,  $V_s$ ) and Debye temperature  $\theta_D$ .

The results obtained by the simulation are in good agreement with the experimental and theoretical results available and on the other hand they constitute a reliable prediction for any future experimental work for these materials.

**Keywords:**  $Q_{1-x}Sc_xN$  alloys, First principles, DFT, electronic properties, optical properties, elastic constants.