

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique
UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE USTO-MB



Faculté de Physique
Département de Génie Physique

Option : Physique Médicale

THESE

Présenté par

Mme. BERKOK Houria

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en physique

Thème

**Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de
nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements**

Soutenu le **28/04/2014** devant la commission d'examen composée de:

Président	Mr. HIADSI Said	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mr. TEBBOUNE Abdelghani. M	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr. BELBACHIR Ahmed Hafid	Professeur	USTO-MB
Examineur	Mr. SEKKAL Nadir	Professeur	ENPO
Examineur	Mr. AMRANI Bouhalouane	M.conf.A	Université Es-Senia d'Oran

Année universitaire: 2013/2014

Titre:

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements.

Résumé :

Les innovations incessantes de l'électronique moderne sont dues en grande partie à l'introduction continuelle de nouveaux matériaux dans le domaine. Ces derniers sont soit utilisés en tant que films minces, matériaux massifs, super réseaux à puits, fils ou points quantiques, etc. L'étude préalable des matériaux à synthétiser constitue une étape importante dans ce processus et permet actuellement d'économiser beaucoup de temps et d'argent et de prédire avec une grande précision les propriétés recherchées et les applications possibles. C'est dans cet esprit que nous allons essayer d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux d'alliage ScAlN. Le choix de Nitrure de Scandium (ScN) est dû à ses propriétés qui sont proches de celles des nitrures d'éléments III traditionnels. Ces propriétés ont lui a donné un grand intérêt pour son utilisation dans de nouveaux alliages de nitrure et pour les solutions solides de Sc-A-N, où A est Al, Ga ou In, principalement destiné aux applications optiques et électroniques. La méthode que nous avons utilisée est une méthode de premiers principes (ab-initio) qui consiste en une version récente de la FPLMTO (full potential linear muffin tin orbitals) à base de la LDA (local density approximation) et qui traite les zones interstitielles en ayant recours à la technique des ondes planes (PLW+FPLMTO). Ce travail consiste à évaluer théoriquement les propriétés du semi-conducteur ScN, afin d'obtenir un nouveau matériau. Pour cela, nous avons étudié ses propriétés structurales (la constante du réseau correspondant à l'état fondamentale, le bulk modulus et la pressions de transition) et optoélectroniques (structure de bande, constantes optiques, absorption). Les résultats des propriétés optoélectroniques de l'alliage ScAlN ont montré que cet alliage peut servir comme un détecteur des ultraviolets et des infrarouges et aussi dans des dispositifs optiques tels que les blindages des rayonnements ultraviolets.

Mots-clés : Semi-conducteur, ScN, AlN, ScAlN, FP-LMTO, propriétés structurales, propriétés optoélectroniques, Détection.

Dédicace

A

*Mes chers parents et
mon époux FARSI Abdelsamad
pour leur amour, leurs encouragements
et leur soutien*

Mon petit ange Lina

*Mes neveux IYAD,
Abdelrahman & Abdelrahman*

*Mes soeurs Nadia, Hayat
et Dalila*

Mes frères Ali et Djallal

Mes beaux parents

mes belles soeurs



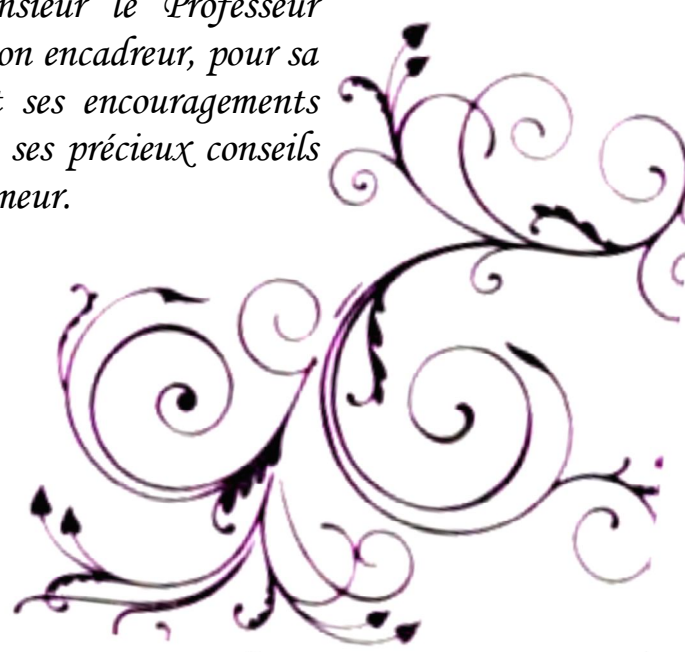
Remerciement

*Je Remercie, En Premier Lieu, Mon Dieu Qui A
Fait Que Nous
Soyons Des Musulmans Et Qui A Illuminé Notre
Chemin De La
Lueur Du Savoir Et De La Science*

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire
d'analyse et d'application des rayonnements (LAAR),
Département de Physique, Faculté des Sciences,
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran
Mohamed Boudiaf (USTO).*

*Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude à
Monsieur le Professeur BELBACHIR Ahmed Hafid
pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire
LAAR et je le remercie également pour avoir accepté
d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur
TEBBOUNE Abdelghani. M, mon encadreur, pour sa
rigueur scientifique, son aide et ses encouragements
pendant les périodes difficiles et ses précieux conseils
mais également pour sa bonne humeur.*





Je tiens à remercier Monsieur HIADSI Saïd, professeur à USTO-MB pour m'avoir fait l'honneur d'être le président de jury. Mes vifs remerciements aux membres de jury Monsieur SEKKAL Nadir, professeur ENSET-Oran, et Monsieur AMRANI Bouhalouane, maitre de conférence -A- à Université Es-Senia d'Oran pour avoir accepté de juger la qualité de ce travail.

Un remerciement spécial à mes amis: A. FARSI, A. SAIM, M.S. GUEBLAOUI, I. ZERGOUG, M.H. BENDAOUD, M. OUIS, C. BELAMRI et le technicien de laboratoire LAAR SIDAHMED pour leur aide efficace et leurs encouragements.

Mes remerciements s'adressent également à toutes mes collègues de travail de service de la radiothérapie CHU-Oran pour leur soutien moral et leurs conseils amicaux. Un grand merci à vous.

Je tiens vivement à remercier ma chère maman, mon mari et toute ma famille de m'avoir supportée (dans tous les sens du terme) durant cette période.

HOURIA





La recherche consiste à observer ce que tous ont observé et à penser à ce que personne d'autre n'a pensé.

Albert Szent-Gyorgyi (1893 - 1986)

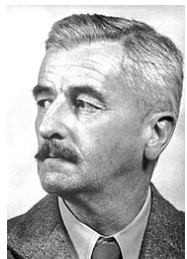
Albert Szent-Györgyi de Nagyrápolt est un scientifique hongrois. Il a reçu en 1937 le prix Nobel de physiologie ou médecine pour avoir, entre autres, découvert la vitamine C et les flavonoïdes et pour avoir exploré leurs propriétés biochimiques.



Un expert est un homme qui a fait toutes les erreurs qu'il est possible de faire dans un champ de recherche très pointu.

Niels Bohr (1885 - 1962)

Niels Henrik David Bohr est un physicien danois. Il est surtout connu pour son apport à l'édification de la mécanique quantique, pour lequel il a reçu de nombreux honneurs. Il est notamment lauréat du prix Nobel de physique en 1922.



La mémoire croit avant que la connaissance ne se rappelle.

William Faulkner (1897 - 1962)

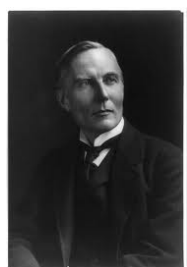
William Faulkner est un romancier américain. Il a reçu en 1949 le Prix Nobel de littérature.



Je crois que je peux affirmer, sans trop me tromper, que personne ne comprend la mécanique quantique.

Richard Phillips Feynman (1918 - 1988)

Richard Phillips Feynman est l'un des physiciens les plus influents de la seconde moitié du XX^e siècle, en raison notamment de ses travaux sur l'électrodynamique quantique relativiste, les quarks et l'hélium superfluide. Il a reçu en 1965 le prix Nobel de physique pour leurs travaux en électrodynamique quantique



*Que vous réussissiez ou non, peu importe.
C'est la vie qui compte.*

*Une conclusion, c'est quand vous en
avez assez de penser.*

Herbert Albert Fisher (1856 - 1940)

Herbert Albert Fisher est un historien anglais, éducateur et homme politique libéral.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction	2
II. Motivations et objectifs de la thèse	6
III. Structure de la thèse	7
Références	8

Chapitre I : Propriétés structurales et électroniques des nitrures III-N

1.1. Les composants du system Sc-Al-N	10
1.1.1. Scandium	10
1.1.2. Aluminium	10
1.1.3. Nitrogène	11
1.1.4. Nitrure de Scandium (ScN)	11
1.1.5. Nitrure d'Aluminium (AlN)	12
1.1.6. Alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$	13
1.2. Définition de la cristallographie	14
1.2.1. Symétrie cristalline	14
1.2.2. Les structures cristallines	15
1.2.3. Maille élémentaire du réseau direct	23
1.2.4. Réseau réciproque	23
1.2.5. Zone de Brillouin	24

1.2.5.1. Réseau réciproque du système cubique simple	24
1.2.5.2. Réseau réciproque du système cubique centré	24
1.2.5.3. Réseau réciproque du système cubique à faces centrées	25
Références	28

Chapitre 2: Méthode de calcul ab-initio

2.1. Equation de Schrödinger	32
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	33
2.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	34
2.3.1. Méthode de Kohn et Sham	35
2.3.2. Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$	36
2.4. Approximations physiques pour le calcul de $V_{xc}(\mathbf{r})$	36
2.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	37
2.4.2. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)	37
2.4.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	38
2.4.4. Résolution itérative des équations de Kohn-Sham	39
2.5. Méthodes de calculs	40
2.5.1. Approximation Muffin-Tins (MTA)	41
2.5.1. Instruction de base	41
2.5.3. La méthode LMTO (Linearized Muffin Tin Orbitals)	42
2.5.4. La méthode FP-LMTO	42
2.6. Le code LMTART	45

Références	46
------------------	----

Chapitre 3 : Rappels sur les grandeurs fondamentales de notre étude structurale et électronique des semi-conducteurs.

3.1. Propriétés structurales	49
3.1.1. Optimisation de la structure atomique	49
3.1.2. Module de compression	49
3.1.3. Les équations d'états	50
3.1.3.1. Equation de F. D. Murnaghan	51
3.1.3.2. Equation d'état de F. Birch	52
3.1.3.3. Equation de Vinet	54
3.1.4. Pression de transition	55
3.1.4.1. Conséquence des changements structuraux induits par la pression (transitions de premier ordre)	56
3.1.4.2. Transition de phase structurale	56
3.1.5. Conversion d'unités	57
3.2. Propriétés électronique	58
3.2.1. L'énergie de bande interdite ou gap	58
3.3. Les alliages	60
3.3.1. Introduction	60
3.3.2. La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs $A_xB_{1-x}C$	60
3.4. Propriétés optiques des semi-conducteurs	61
3.4.1. Classification des effets optiques	61

3.4.2. Processus optiques	63
3.4.3. Constante diélectrique d'un milieu matériel	63
3.4.4. Fonction diélectrique complexe : absorption et dispersion	64
3.5. Interactions des photons électromagnétiques avec la matière solide.....	
Références	67

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1. Les propriétés structurales de ScN et AlN et les transitions de phases possible	69
4.1.1. Nitrure de Scandium ScN	69
4.1.2. Nitrure d'Aluminium AlN	77
4.2. Les propriétés structurales, électroniques et optiques du ternaire $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$...	82
4.2.1. Les propriétés structurales	82
4.2.2. Structure de bandes électroniques	86
4.2.3. Les propriétés optiques	91
Références.....	100

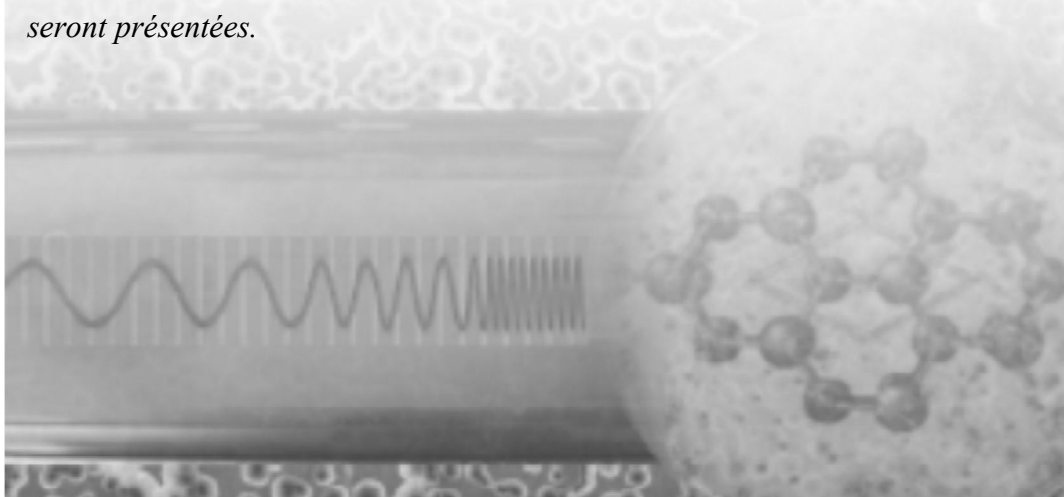
CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion	103
Liste des publications et communications	104



Introduction Générale

Cette première partie est composée d'une introduction générale sur l'optoélectronique et les semi-conducteurs de nitrure d'élément III. Les motivations pour ce sujet de thèse seront ensuite introduites, enfin, la structure du manuscrit et une courte description des chapitres de ce mémoire seront présentées.



I. Introduction

Les innovations incessantes de l'électronique moderne sont dues en grande partie à l'introduction continuelle de nouveaux matériaux. Ces derniers sont soit utilisés en tant que films minces, matériaux massifs, super réseaux à puits, fils, points quantiques, etc... L'étude préalable des matériaux à synthétiser constitue une étape importante dans ce processus et permet actuellement d'économiser beaucoup de temps et d'argent et de prédire avec une grande précision les propriétés recherchées et les applications possibles. C'est dans cet esprit que nous allons essayer d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de nos matériaux à base de nitrure (AlN, ScN et ScAlN). Le choix de ces matériaux est dû aussi aux travaux récents qui ont essentiellement porté sur le ScN et qui ont permis d'explorer d'autres possibilités avec des matériaux à base de nitrure. Une meilleure connaissance de ces matériaux, peu étudiés, s'avère nécessaire à l'heure actuelle. Leurs propriétés laissent penser que la fabrication de nanostructures et autres hétéro structures est très envisageable et en font donc un sujet de recherche justifié.

L'optoélectronique est présente dans de multiples domaines et prend une place de plus en plus importante dans les systèmes qu'on utilise ou qui nous entourent. Tels que les moyens de télécommunications par fibres optiques, mais aussi le médical, le militaire, le micro-usinage, l'industrie automobile et aéronautique, la robotique, etc. et le multimédia où chacun de nous peut aisément se rendre compte de la place occupée par les composants optoélectroniques. Dans tous ces domaines, les progrès continuent à un rythme extrêmement rapide. L'optoélectronique est souvent définie comme une science qui résulte de l'union de l'optique et de l'électronique. Une telle définition est réductrice. En effet, s'il est vrai que la rapide évolution des composants électroniques, des sources laser et des fibres optiques a conduit à un rapprochement des technologies électroniques et optiques, le fantastique développement de l'optoélectronique n'aurait pas eu lieu sans une excellente connaissance des matériaux et une réelle maîtrise de la croissance. L'optoélectronique s'appuie donc sur les quatre piliers majeurs que sont la physique du solide, l'électronique, l'optique et l'ingénierie des matériaux [1].

Les semi-conducteurs de nitrures d'éléments III (fig. I) : GaN, AlN et InN et leurs alliages (binaires, ternaires, quaternaires et quinaires) ont récemment attiré une attention considérable pour des applications optoélectroniques, en raison de leurs caractéristiques importantes (leur large bande interdite directe, leur haute conductivité thermique, leur grande stabilité mécanique, leur résistance aux radiations [1] etc). Parmi celles-ci, les plus courantes

sont les lasers à hétérostructures quantiques [2], les cellules solaires [3,4], les diodes électroluminescentes [5,6] et les multiples détecteurs. Chaque nitrure d'élément III émet à sa propre longueur d'onde spécifique. Cette dernière varie entre ~0.7 eV pour l'InN et 6.2 eV pour l'AlN (fig. II).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1 H 1.01	VIII B																2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01	Atomic number Symbol Rel. atomic mass										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.09	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.9	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	La- Lu	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.0	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	Ac- Lr	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)									
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac (227)	90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)			

Figure I. Tableau périodique en surbrillance les éléments du groupe III et de l'azote.

Les dispositifs à base de nitrures font progressivement leur apparition dans la vie courante, premièrement en tant que sources de lumière visible (application immédiates pour les feux de signalisation, les lampes de poche, les voyants lumineux, etc.). Les diodes lasers (DL) émettant dans le proche ultraviolet (UV) auront leurs applications dans le stockage et la lecture de données à forte densité et dans la reprographie. De plus, d'excellentes propriétés de transport de ces nitrures associées à une remarquable stabilité chimique et thermique leur

offrent de prometteuses perspectives dans les applications en hyperfréquence (transistors de puissance à haute fréquence).

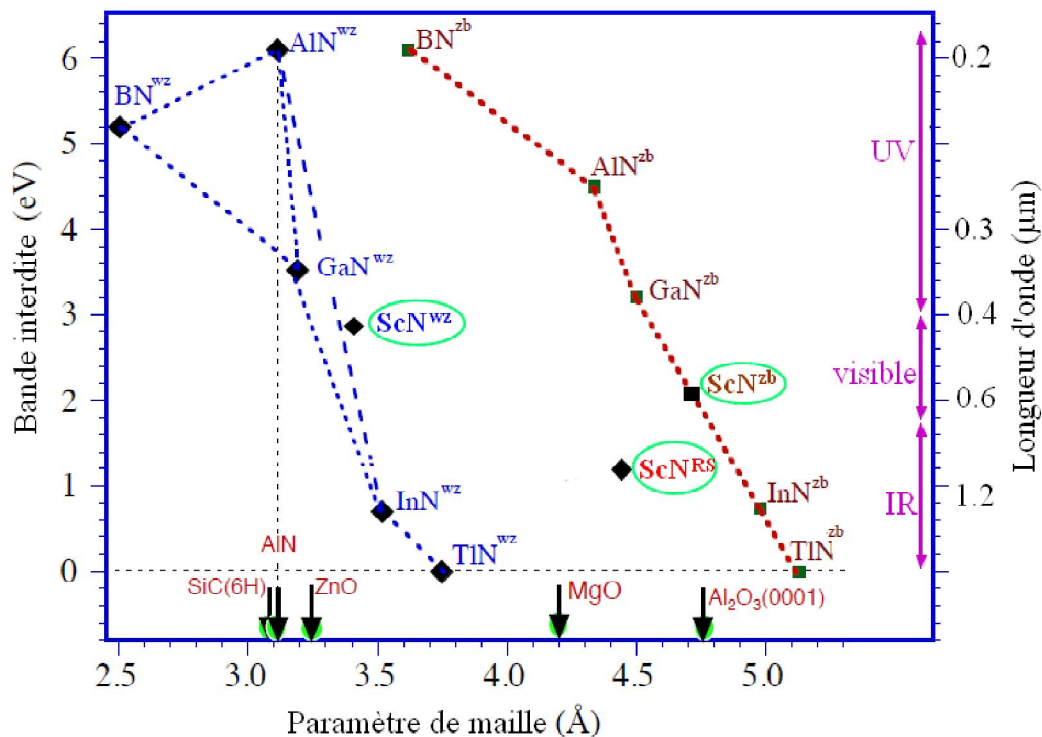


Figure II. Bande interdite de divers composés semi-conducteurs en fonction de leur paramètre de maille. Les nitrures d'éléments III couvrent un large domaine spectral qui s'étend du l'infrarouge proche à l'ultraviolet. Les substrats les plus couramment utilisés pour la croissance de ces matériaux sont le saphir (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC).

La bande interdite de InN est de l'autre côté du spectre visible comme le GaN. Son emplacement exact, cependant, était très controversé. Au moins jusqu'en 2004, quand une valeur définitive de la bande interdite a été créée pour InN. Pendant longtemps, InN était censé posséder une bande interdite ~ 2 eV, parce que, jusqu'à présent, il n'avait pas été possible de produire des couches InN d'une qualité convenable, mais des rapports contradictoires gardé popping up. Récemment, la croissance de InN avec une haute qualité a été atteint par la technique de MOCVD (metal-organic vapor phase deposition) et MBE (molecular beam epitaxy), ce qui a permis de résoudre le problème de bande interdite de InN et le mettre $\sim 0,7$ eV et le placer dans le spectre d'infrarouge (IR) [7, 8].

Bien que les grands progrès qui ont été réalisés sur les dispositifs de III-nitride au cours des 20 dernières années, des défis importants restent: les rendements quantiques internes de dispositifs émettant dans le vert et UV sont beaucoup plus faibles que dans

l'électroluminescence dans le bleu. Ces problèmes ont motivés les chercheurs à trouver des nouveaux matériaux de nitrure qui peuvent être utilisés pour prolonger le fonctionnement du dispositif. Le Nitrure de Scandium (ScN) a été le premier choix à utiliser dans de nouveaux alliages de nitrures [9], comme ses propriétés sont proches de celles des nitrures d'éléments III traditionnels. Maintenant, nous voyons un grand intérêt pour les solutions solides de Sc-A-N, où A est Al, Ga ou In, principalement destiné aux applications optiques et électroniques.

Habituellement, les métaux de transition ne sont pas facilement solubles dans les nitrures d'élément III et ont tendance à produire des niveaux profonds dans la bande interdite. Cependant, Sc est une exception importante à cette règle. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que les alliages ScGaN sont stables dans tout l'intervalle de composition tout en conservant la structure de wurtzite, et une bande interdite directe à des faibles concentrations de Scandium. Des tendances similaires sont prévues pour ScAlN, sauf que Sc ne dispose qu'une solubilité modérée dans l'AlN. ScAlN et ScGaN offrent des perspectives à utiliser dans les dispositifs émetteurs de l'ultra-violet (UV).

II. Motivations et objectifs de la thèse

Les activités de notre laboratoire d'analyse et d'application des rayonnements concernent principalement les rayonnements et ses interactions avec la matière et imagerie d'une part, et le développement des logiciels et de technologie d'autre part (fig.III). Notre équipe s'intéresse aux nouveaux matériaux utilisés dans la détection des rayonnements.

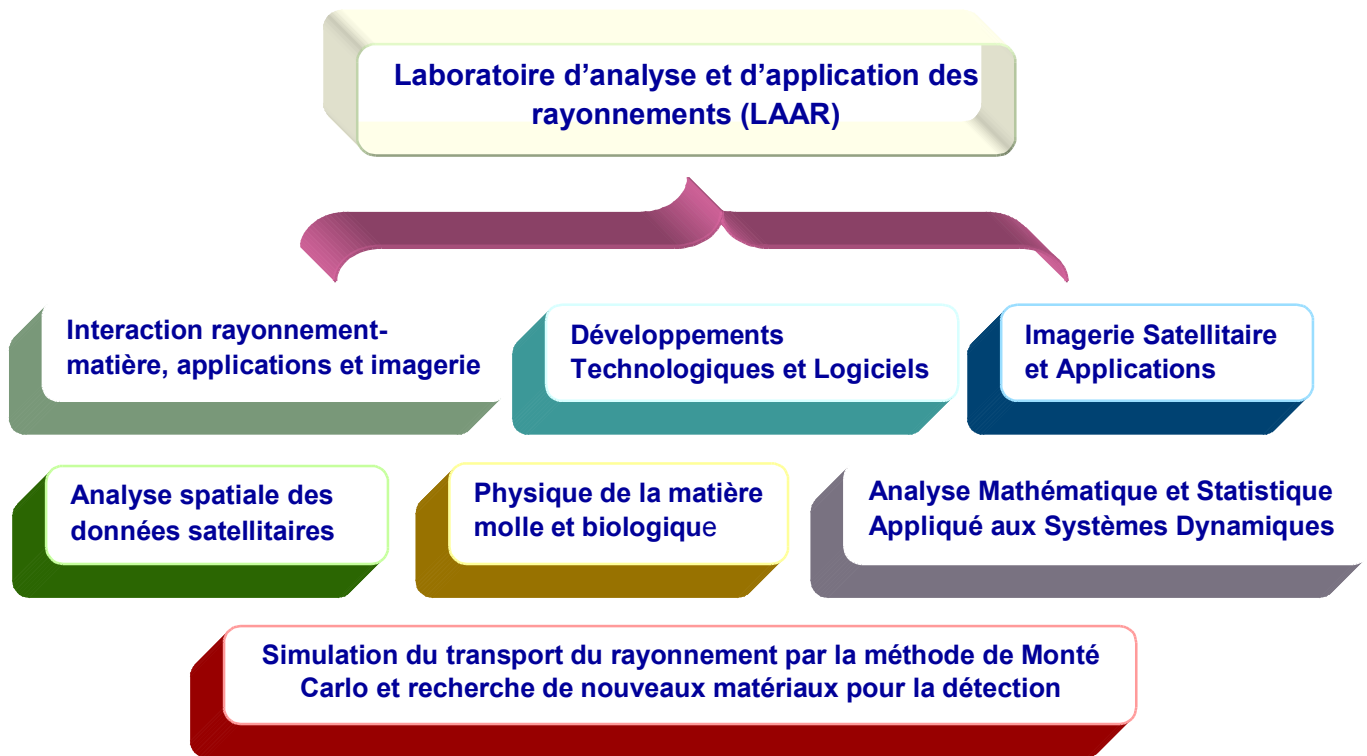


Figure III : Présentation des différentes activités de laboratoire d'analyse et d'application des rayonnements (LAAR).

Le progrès technologique dans les différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont, en général, basées sur des méthodes de calcul. La simulation numérique représente, aux côtés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physique.

Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, l'expérience étant impossible ou imprécise. La simulation devient alors un outil incontournable. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience. Les

méthodes de simulation appartiennent à trois groupes distincts : les méthodes de premier principe ab-initio, les méthodes empiriques et les méthodes semi-empiriques. Notre étude est basée sur la méthode Ab-initio (elle utilise seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger) utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory).

Lorsqu'un matériau, tel que les alliages binaires, ternaires et quaternaires, est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ce dernier sous l'effet de perturbation extérieure telles que la pression, la température, le champ électrique et le champ magnétique etc. Dans ce travail, on s'intéresse au changement de phase structurale des matériaux sous l'effet de la pression hydrostatique.

Les semi-conducteurs de Nitrures d'élément III ont démontré leurs nombreux avantages pour les dispositifs optoélectroniques et électroniques (les diodes laser (LD) bleues et UV, les diodes électroluminescentes (LED) et les transistors de haute puissance et de fréquence élevée) [1].

Le Nitrure d'aluminium (AlN) et ses alliages sont les meilleurs candidats pour les dispositifs d'UV lointain en raison de sa très large bande interdite ($E_g = 6,2$ eV) et de sa capacité à doper. L'option la plus simple de mise en point des propriétés de l'AlN (la largeur de la bande interdite et le paramètre de maille) pour répondre aux exigences de conception de périphériques à venir, tels que les détecteurs et les émetteurs UV, est de former des alliages avec les autres nitrures du groupe III (GaN et InN). Une alternative intéressante est de former des alliages avec des métaux de transition de nitrures [10]. Cela crée de nouvelles possibilités de produire une gamme encore plus large de propriétés, telles que l'amélioration de magnétisme, piézoélectricité, la dureté et les propriétés chimiques telles que la résistance à l'oxydation [11]. Ces alliages ouvrent la voie vers de nombreux types de matériaux multifonctionnels.

Le scandium de nitrure (ScN) est un matériau de transition, il partage certaines propriétés physiques avec AlN, telles que sa dureté élevée ($H = 21$ GPa) [12], sa résistance mécanique et sa stabilité à haute température (~ 2600 °C) [13].

L'alliage de ScN et AlN donnerait lieu à un semi-conducteur de nitrure qui peut couvrir l'UV lointain jusqu'à la partie rouge visible du spectre (fig. II), ce qui lui permettrait d'être une

alternative viable au InAlN, qui est difficile à réaliser en raison de la faible stabilité thermique de InN-dessus de 550 °C [14].

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales (la constante du réseau correspondant à l'état fondamentale, le module de compression et sa première dérivées, les transitions de phase), électroniques (la nature de la bande interdite et sa largeur) et optiques (le coefficient d'absorption, réfraction, réflexion, ect...) des matériaux binaires ScN, AlN et leur alliage ternaire ScAlN, afin d'extraire le maximum de paramètres physiques et optiques qui nous aident à prédire l'application de notre semi-conducteur $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de FP-LMTO (Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) inclus dans le programme LMTART [15].

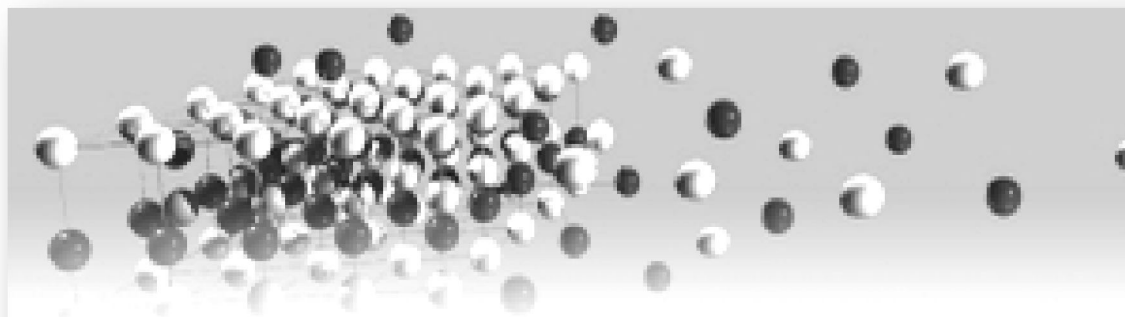
III. Structure de la thèse

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de quatre chapitres. L'organisation des chapitres est comme suit :

- Dans le chapitre I, On s'intéresse essentiellement à présenter les principales caractéristiques physiques des matériaux étudiés ScN et AlN et leurs alliages $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ et les études expérimentales et théoriques qui sont pertinents pour ce travail, ensuite on représente quelque notion de base de cristallographie.
- Le chapitre II présente la méthode de calcul ab-initio qui repose sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LMTO).
- Dans le chapitre III, nous abordons les généralités sur les principales propriétés structurales, optiques et électroniques des semi-conducteurs.
- Dans le chapitre IV, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques de matériau ScAlN et de ses composants AlN et ScN.
- Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Références

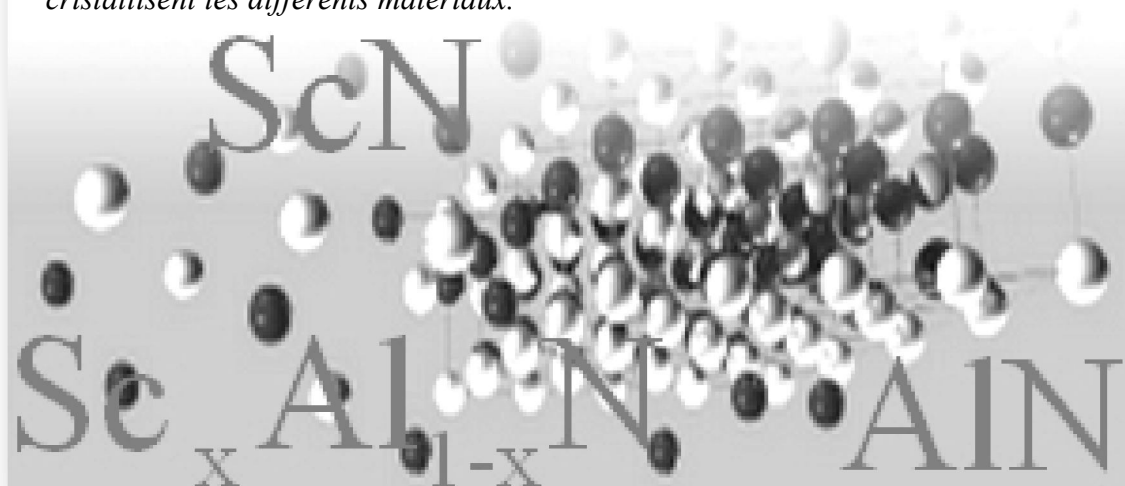
- [1] Gérald Roosen, « Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », éditeur Lavoisier, (2003).
- [2] Z.I. Alferov, Nobel Lecture: «The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology», *Rev. Mod. Phys.* 73, 767 (2001).
- [3] J.F. Geisz et D.J. Friedman, «III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications», *Semicond. Sci. and Technol.* 17, 769 (2002).
- [4] A. Luque et S. Hegedus, «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering» (John Wiley & Sons, Chichester), Chap. 9
- [5] H.G. Grimmeiss et J.W. Allen, «Light emitting diodes - How it started», *J. Non- Cryst. Solids* 352, 871 (2006).
- [6] M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Ling Z., G. Harbers, et M.G. Craford, «Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting», *J. Disp. Technol.* 3, 160 (2007).
- [7] B. Monemar, P.P. Paskov and A. Kasic, *Superlattice. Microst.* 38 (2005) 38.
- [8] K.S.A. Butcher and T.L. Tansley, *Superlattice. Microst.* 38 (2005) 1.
- [9] M.A. Moram, S.M. Knoll, H.E. Beere, S. Zhang, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, «Scandium-based nitrides: new members of the III-nitride family» 4th International Symposium on Growth of III-Nitride, St. Petersburg, Russia July 16-19, 2012
- [10] S.T. Oyama, «The chemistry of transition metal carbides and nitrides», edited by S.T. Oyama, pp. 1–24, Blackie, London, 1996.
- [11] Jasprit Singh, «Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures», Publisher by Cambridge University Press; 1 edition March 26, 2007.
- [12] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hulman, J-E. Sundgren, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6034.
- [13] X. Bai, M.E Kordesch, *Appl. Surf. Sci.* 175–176 (2001) 499.
- [14] M. Hiroki, H. Yokoyama, N. Watanabe and T. Kobayashi, *Superlattice. Microst.* 40 (2006) 214.
- [15] S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16470.



Chapitre 1

Matériaux et structures cristallines étudiés

Cette partie de la thèse est consacré à l'étude des composés du système Sc-Al-N et à donner les bases essentielles de la cristallographie qu'on va les utiliser dans la suite de notre travail. Dans ce chapitre, on présente les documents les plus pertinents à ce sujet et quelques structures cristallines sous lesquelles se cristallisent les différents matériaux.



1.1. Les composants du system Sc-Al-N

1.1.1. Scandium

Le scandium est un métal de transition, de symbole *Sc* et de numéro atomique 21. Étymologie du nom: vient du latin *Scandia* signifiant Scandinavie. Le scandium est un métal gris-blanc assez mou. Il a été découvert par Lars Fredrick Nilson en 1879 [1] dans les minéraux euxénite et gadolinite. *Sc* a une masse atomique relative de 44.9559, une densité de 2,985 g/cm³ et un point de fusion de 1541 °C. Sa structure cristalline est hexagonale compacte, avec paramètres de maille $a = 3,31 \text{ \AA}$ et $c = 5,27 \text{ \AA}$ [2]. Le scandium est le 23^{ème} élément le plus abondant dans le Soleil, mais seulement le 50^{ème} sur terre. On le retrouve distribué de manière uniforme sur terre dans plus de 800 minéraux. Il représente une grande partie d'un minerai rare, la thortveitite, et on le trouve aussi comme résidu après l'extraction du tungstène du wolframite. *Sc* est surtout utilisé comme élément d'alliage dans *Al*, et il fournit la plus forte augmentation de la force par pour cent atomique d'élément d'alliage ajouté dans *Al* [3].

1.1.2. Aluminium

L'aluminium est un élément chimique, de symbole *Al* et de numéro atomique 13. Le premier métal *Al* a été produit en 1825 [4]. *Al* a une masse atomique relative de 26.9815, une densité de 2.70 g/cm³ et un point de fusion de 660 °C [5]. La structure cristalline de *Al* est cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 4,05 \text{ \AA}$ [2]. *Al* est le troisième élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène et le silicium.

L'aluminium métallique est très oxydable, mais est immédiatement passivé par une fine couche d'alumine Al_2O_3 imperméable de quelques micromètres d'épaisseur qui protège la masse métallique de la corrosion. On parle de protection cinétique, par opposition à une protection thermodynamique, car l'aluminium reste en tout état de cause très sensible à l'oxydation. Cette résistance à la corrosion et sa remarquable légèreté en ont fait un matériau très utilisé industriellement.

L'aluminium est un produit industriel important, sous forme pure ou alliée, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique ; il est ainsi utilisé pour accroître la puissance explosive du nitrate d'ammonium.

1.1.3. Nitrogène

L'azote est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole N (du latin nitrogenium) et de numéro atomique 7, c'est un gaz incolore qui se produit en N_2 . Il a été découvert par Daniel Rutherford en 1772 [6]. Al a une masse atomique relative de 14.007 et un point d'ébullition de $-195.79\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'azote est l'élément le plus abondant dans l'atmosphère de la Terre (78%), mais il est également présent dans tous les organismes vivants et dans un certain nombre de minéraux.

1.1.4. Nitrure de Scandium (ScN)

Récemment, les nitrures de scandium ont reçu plus d'attention en raison de leurs excellentes propriétés: haute dureté ($H = 21\text{ GPa}$) [7] et le point de fusion élevé ($\sim 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [8]. Les propriétés structurales, électroniques et élastiques de ce matériau ont été étudiées expérimentalement [7, 9] et théoriquement en utilisant différentes méthodes [10-20]. Tous ces travaux ont conclu que le ScN se cristallise dans la phase de rocksalt avec un paramètre de maille de $4,50\text{ \AA}$ [7] et prouvent l'existence d'une structure métastable en wurtzite, ce qui est important dans la fabrication des alliages Sc-groupe-IIIA-N, comme il possède une bande interdite indirecte $\sim 1,3\text{ eV}$ [7].

Les premiers travaux théoriques ont suggéré que le ScN était un semi-métal [10, 11], mais récemment d'autres travaux [12-20] ont montré que le ScN est un semi-conducteur du gap indirect Γ -X. Abou-Jafar et al [20] ont calculé l'énergie du gap de ScN dans la phase de rocksalt en utilisant la méthode FP-LAPW(full-potential linearised augmented-plane wave) dans les approximations suivantes: l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation des gradients généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE -GGA), Wu-Cohen (WC-GGA), et Engel-Vosko (EV-GGA) plus une valeur appropriée de Coulomb sur place une auto-interaction de type potentiel de correction (U^{SIC}). Ils ont constaté que l'énergie de bande interdite obtenue par $\text{LDA}+U^{\text{SIC}}$, $\text{PBE-GGA}+U^{\text{SIC}}$, et $\text{WC-GGA}+U^{\text{SIC}}$ était inférieure à la valeur expérimentale [21, 22]. Cependant, l'approche de $\text{EV-GGA}+U^{\text{SIC}}$ donne un gap de $1,09\text{ eV}$, ce qui est très cohérent avec les données expérimentales.

Il a été également montré que la combinaison de ScN avec d'autres binaires peuvent donner lieu à des résultats intéressants [23-25]. Par exemple, les calculs utilisant FPLMTO (plein potentiel linéaires des orbitales muffin-tin) dans l'approximation de la sphère atomique (ASA) ont constaté des gaps importants et directs à Γ dans l'alliage ternaire $\text{Sc}_x\text{Ga}_{x-1}\text{N}$ et des

systèmes de super-réseaux [26]. Cela rend L'alliage de ScGaN une alternative possible à InGaN pour les utilisations dans les dispositifs émettant de la lumière ou des cellules solaires [27-30]. En outre, les multifonctions de ScN à base de dispositifs, tels que des actionneurs et des détecteurs, peuvent être envisagées, si la forte réponse électromécanique prévue pour ScN hexagonale peut être utilisée [31].

Plusieurs travaux ont confirmé la possibilité d'une transition de phase de ScN à haute pression du structure cubique NaCl (B1) à la structure cubique CsCl (B2) [14, 15, 17, 19]. Cependant, seulement les phases rocksalt (NaCl), CsCl, zinc blende (B3), wurtzite (B4), NiAs type (B8₁) et h-MgO ont été prises en compte dans les études théoriques de ScN, qui nous a semblé insuffisant. En outre, jusqu'à présent peu de travaux théoriques ont été faites pour étudier la transition de phase structurale de ScN sous pression.

Dans le quatrième chapitre, nous avons calculé l'énergie totale en utilisant la méthode de premiers principes (ab-initio) pour étudier systématiquement les propriétés structurales et les transitions de phase possible de ScN sous haute pression. Plusieurs phases structurales possibles ont été pris en compte dans nos calculs tel que rocksalt (B1), CsCl (B2), le zinc blende (B3), wurtzite (B4), NiAs (B8₁), h-MgO, LiOH (B10), PtS (B17), NaTi (B32), WC (Bh), AuCu (L10) et CASi (Bc).

1.1.5. Nitrure d'Aluminium (AlN)

AlN est largement étudiée principalement pour des applications des dispositifs optiques et électroniques. Il a un gap direct large (6.2 eV) [32], une dureté élevée (420 GPa) [33,34], une conductivité thermique élevée (3.19W/cm Kat RT) [35] qui le fait un bon substrat pour le GaAs ou le silicium et haute température de stabilité (point de fusion > 2000 °C) [36]. Son énergie interdite le met plus profondément dans les UV. 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 [37]. La structure zinc blende de AlN est stable seulement quand elle est très mince (1,5 à 2,0 nm) et elle transforme à la structure wurtzite à des épaisseurs plus importante [38]. Bien que les deux structures wurtzite et zinc blende sont structurellement similaires [ils ne diffèrent que par l'empilement dans la direction (111), et toute les coordinations des atomes soit dans zinc blende ou wurtzite est exactement les même à travers le deuxième voisin].

Serrano et al. [39] ont montré que sous une faible pression AlN en wurtzite et zinc blende se transforme à la structure de rocksalt. D'autre part, Jiao et al. [40] en utilisant la méthode de premiers principes (ab-initio) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle trouvent que AlN dans les structures zinc blende et rocksalt a une bande indirecte d'énergie de 3.38 eV et 4.47, respectivement.

Dans ce travail, nous avons calculé l'énergie totale en utilisant la méthode de premiers principes afin d'examiner systématiquement les propriétés structurales, les transitions de phase d'AlN sous haute pression et les propriétés électroniques. Plusieurs phases possibles tel que rocksalt (B1), CsCl (B2), le zinc blende (B3), wurtzite (B4), NiAs (B81), h-MgO, WC (Bh) et AuCu (L10) ont été pris en compte dans nos calculs. Après une brève description des détails du calcul, nous présentons les principaux résultats de ce travail: paramètres structuraux de ces huit phases d'AlN, ainsi que les transitions de phase induites de haute pression.

1.1.6. Alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Le système de matériau Sc-Al-N est relativement inexploré. L'effet de la disparité du volume et de la structure électronique sur la décomposition des solutions solides du rocksalt RS- $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ a été étudié par Hôglund et al [41]. Les résultats montrent que le $\text{Sc}_{0.57}\text{Al}_{0.43}\text{N}$ se sépare à 1000 – 1100 °C en deux structures RS-ScN et w-AlN, par l'intermédiaire de la nucléation et de la croissance aux frontières de domaine dues à la disparité de volume des binaires cubiques. Récemment Alling et al [42] ont calculé les paramètres de maille, les densités des états électroniques, et les enthalpies de mélange de la structure cubique de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ et $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, en utilisant des calculs de premier-principes. Hôglund et autres [43] ont constaté que les solutions solides de la structure rocksalt de $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ pour x allant jusqu'à 60% peuvent être synthétisées. En parallèle, des calculs de mélange d'enthalpie pour les solutions solides de c, w, et zb- $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ ont été effectués en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité. Ils ont conclu que la structure wurtzite est la phase la plus stable par rapport à la structure rocksalt et zinc blende à une fraction molaire de AlN de 50%. Hôglund et al [44] ont calculé théoriquement les paramètres de maille et les enthalpies de $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ dans la phase hexagonal, cubique et wurtzite. Ils ont remarqué une transition de la structure cubique vers la structure wurtzite à $x \sim 0.45$. Notre objectif est d'étudier les propriétés structurales tel que la constante d'équilibre de maille, le bulk modulus et sa première dérivé,

les propriétés électroniques et les propriétés optiques de l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ avec ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1.0$) afin de prédire le domaine d'application de notre matériau.

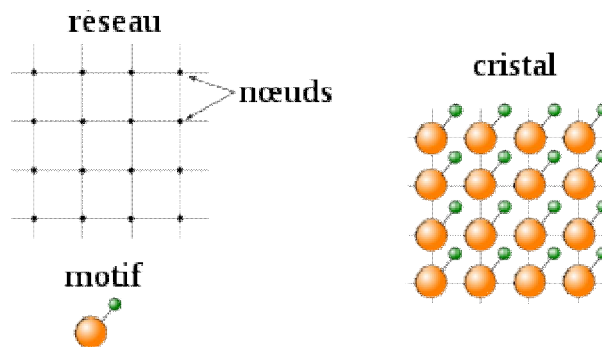
1.2. Définition de la cristallographie

La cristallographie est une branche de la science qui se consacre à l'étude de la matière à l'échelle atomique. elle s'intéresse essentiellement à la distribution spatiale des atomes ou groupes d'atomes non seulement dans les solides mais aussi dans d'autres formes de la matière telles que liquides, gaz ou autres. Ainsi, les relations entre la structure de la matière et les propriétés physiques font aussi partie du champ d'intérêt de la cristallographie.

1.2.1. Symétrie cristalline

Un cristal est un empilement périodique de mailles contenant un motif chimique.

- Une maille est alors l'entité de base dont la reproduction périodique engendre le système cristallin.
- Le motif est l'entité chimique (ion, molécule, atome) située aux nœuds du réseau cristallin.
- Le réseau est l'ensemble des positions des nœuds.



À partir d'un nœud du réseau O et de trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, on peut engendrer le réseau. Tout point M (c'est-à-dire tout nœuds) est défini par :

$$\vec{OM} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad \text{avec } (x, y, z) \in \mathbb{Z}^3 \quad (1.1)$$

Les trois vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont appelés vecteurs fondamentaux, et le parallélépipède construit ces trois vecteurs est appelé maille fondamentale. Les longueurs a , b et c des côtés de ce parallélépipède sont les paramètres de maille.

Signalons que très souvent, pour des raisons de commodité, le système cristallin n'est pas décrit par une maille fondamentale mais par une maille multiple contenant plusieurs nœuds, celle-ci faisant mieux apparaître les éléments de symétrie du réseau. On appelle multiplicité de la maille le nombre de nœuds qu'elle contient. Le volume de la maille est donné par la relation :

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c} \quad (1.2)$$

Les opérations de symétrie laissent la structure cristalline invariante, elles comprennent les opérations de translations du réseau et/ou les transformations ponctuelles telles que les rotations. La périodicité et la symétrie cristalline permet de simplifier le problème du calcul des structures de bandes. La forme et la solution de l'équation globale du cristal se simplifient en se basant sur cette symétrie. Dans un cristal infini, le potentiel est invariant par une translation du réseau, ce qui permet d'appliquer le théorème de Bloch et d'écrire la fonction d'onde globale du système comme une somme de fonctions propres. Donc le problème de la structure électronique se réduit par exemple à trouver les solutions propres à l'intérieur d'une cellule unité.

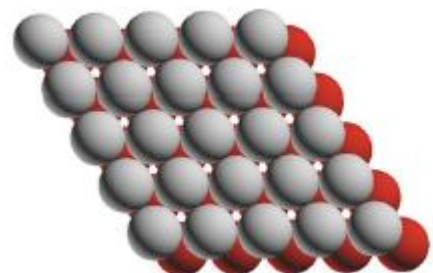
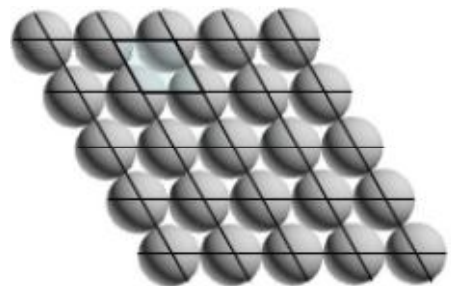
1.2.2. Les structures cristallines

Dans cette partie nous allons nous concentrer sur quelques concepts géométriques pour décrire un certain nombre de structures cristallines. Sachant que beaucoup de propriétés physiques de solides dépendent de leur structure, il est donc fondamental de connaître quelques architectures de base.

➤ Empilements compacts de sphères rigides

Le modèle le plus simple que nous pouvons imaginer consiste à représenter chaque atome par une sphère rigide. Dans ce modèle chaque type d'atome est caractérisé par un rayon.

La figure ci-contre montre comment nous pouvons assembler des sphères rigides de mêmes rayons de sorte à former une strate aussi dense que possible. C'est ce que nous appellerons un empilement compact de sphères. Dans une strate, chaque atome est entouré de six autres qui



forment un losange. La maille est hexagonale ($a=b$, $\gamma=120^\circ$).

La prochaine étape est de considérer l'empilement de deux strates compactes et de les superposer de sorte que le nouveau volume soit le plus petit possible.

Pour les atomes de la troisième couche, deux possibilités sont envisageables, les atomes s'insérant encore une fois dans les creux laissés par ceux de la seconde couche :

- Soit les centres des atomes se projettent sur ceux des atomes de la première couche et on obtient alors un pavage du type ABABAB... qui définit le système hexagonal compact HC (fig. 1.1).
- Soit les centres des atomes se projettent sur les centres des petits triangles équilatéraux en lesquels on peut découper les losanges du plan formé par les atomes de la seconde couche et on obtient alors un pavage du type ABCABC... qui définit le système cubique à faces centrées CFC (noté CF dans la classification de Bravais). Mêmes conditions pour une séquence infinie de strate (fig. 1.2).

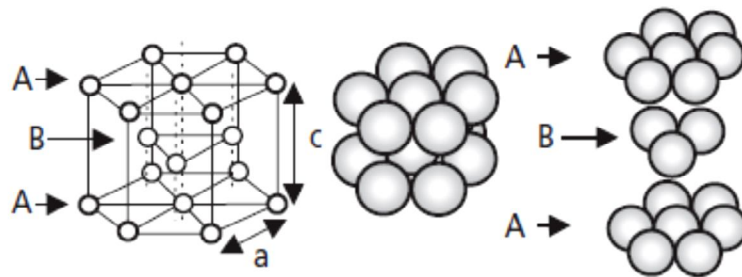


Figure 1.1. Empilement ABABAB... (Système hexagonal compact)

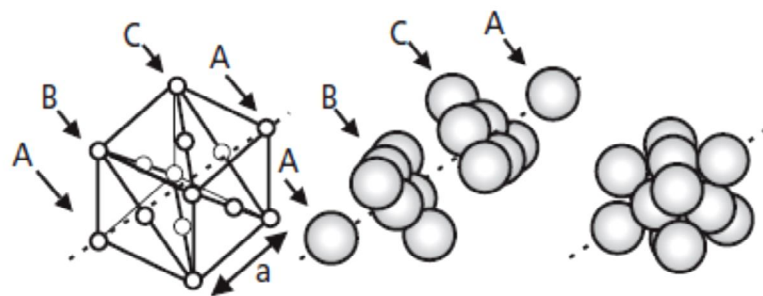


Figure 1.2. Empilement ABCABC... (Système cubique faces centrées)

➤ **Différents modèles de solides cristallins : moléculaire, covalent, métallique et ionique**

Dans cette section, nous allons envisager un deuxième mode de classement des systèmes cristallins, fondé sur la nature de l'interaction qui assure la cohésion du système, donc sur la nature chimique des motifs du système, indépendamment de l'agencement géométrique de ceux-ci.

✓ ***Structures moléculaires***

Dans ces structures, on peut mettre en évidence des molécules individualisées (ou même des atomes), dont la juxtaposition assure la périodicité du système. La cohésion du système est assurée par des interactions du type Van der Waals entre les différentes espèces. Ces interactions sont modélisées par l'interaction entre les électrons d'une molécule et les noyaux d'une autre. Il s'agit souvent d'interaction dipôle-dipôle, les dipôles électrostatiques pouvant être permanents (molécules polarisées) ou induits (molécules polarisables). Citons l'exemple du dioxyde de carbone et des cristaux de dihalogène. Les gaz nobles cristallisent aussi dans des systèmes de ce type, les molécules étant alors des atomes.

✓ ***Structures covalentes***

Dans ces structures il est déjà impossible de mettre en évidence des entités chimiques individualisées. Aux nœuds du réseau, on trouve des atomes, la cohésion du système étant assurée par des liaisons de covalence entre les atomes. Le diamant (l'une des formes allotropiques du carbone) est un excellent représentant de cette classe de structures. De même, le silicium et le graphite (autre forme allotropique du carbone) peuvent-ils être considérés comme des cristaux covalents.

✓ ***Structures métalliques***

Le système est aussi constitué d'un assemblage périodique d'atomes (pas de molécules individualisées), mais la nature de la liaison est très différente de ce que l'on observe dans les systèmes covalents. On peut considérer qu'il s'agit d'une liaison covalente délocalisée sur l'ensemble des atomes. Une façon possible de décrire le système est de considérer qu'aux nœuds du réseau sont disposés des ions positifs. Les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble des motifs et forment ce que l'on appelle usuellement un gaz d'électrons. On trouve ce type de liaison dans les métaux vrais comme le sodium et dans les métaux de

transition comme le cuivre ou le fer. Tant la nature de l'interaction que les caractéristiques géométriques du système sont responsables des propriétés particulières des métaux.

✓ *Structures ioniques*

On trouve aux nœuds du réseau alternativement des ions positifs et des ions négatifs. Il n'est pas possible d'isoler une molécule individualisée, mais la répartition des ions est telle que l'ensemble du réseau est électriquement neutre. Le motif est alors un ensemble d'ions également électriquement neutre.

On trouve dans la nature les structures ioniques portent un nom générique, celui d'un composé chimique qui cristallise dans la structure correspondante. C'est pourquoi on parle de structure NaCl ou ZnS. Nous allons nous intéresser à la description géométrique des systèmes ioniques les plus courants obtenus par remplissage des sites d'un réseau hôte d'anions :

- remplissage des sites cubiques d'un système cubique simple : structure CsCl,
- remplissage des sites octaédriques d'un système CFC : structure NaCl,
- remplissage de la moitié des sites tétraédriques d'un système CFC : structure ZnS (blende),

a) **Structure CsCl :**

Très peu de composés ioniques cristallisent dans cette structure. Aucun oxyde ne présente cette structure. Seuls les halogénures de césium — fluorure excepté — cristallisent dans ce système, dans les conditions ordinaires de température et de pression. L'exemple qui donne son nom à la structure géométrique est le chlorure de césium CsCl. Le réseau hôte est un système cubique simple de côté a . Les cations sont situés aux centres des cubes, dans un site de symétrie cubique.

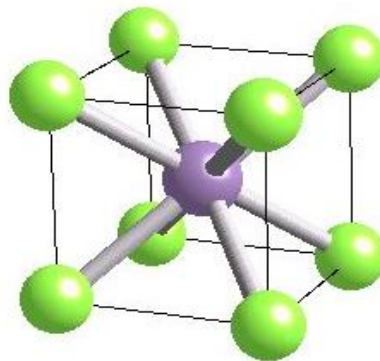


Figure 1.3. Structure cristalline de CsCl

La maille cubique (réseau des anions) contient en propre un anion (8 fois) et un cation, soit un motif CsCl. La neutralité électrique et la stœchiométrie sont bien respectées.

Chaque cation est alors entouré par huit anions à la distance $a\sqrt{3}/2$. Chaque anion est lui-même entouré par huit cations à la distance $a\sqrt{3}/2$. La coordinence est bien égale à 8/8.

b) Structure NaCl :

Les anions occupent les nœuds d'un système cubique faces centrées de côté a (paramètre de maille) et les cations occupent les interstices octaédriques du système, au centre du cube et au milieu des arêtes. Nous pouvons aussi bien considérer que les anions occupent les nœuds d'un système cubique à faces centrées et que les cations occupent aussi les nœuds d'un système CFC, décalé par rapport au premier d'une demi- arête.

La maille cubique contient :

— quatre anions : huit anions-sommets, chacun appartenant à huit mailles soit un anion-sommet en propre, et six anions-centre de face, chacun appartenant à deux mailles soit trois ions-face en propre,

— quatre cations dans les quatre sites octaédriques, douze aux milieux des arêtes, comptant chacun pour un quart et un au centre du cube.

La stœchiométrie est bien respectée, il y a quatre motifs par maille. Chaque cation est alors, par construction, entouré de manière octaédrique par six anions de signe opposé, à la distance $a/2$.

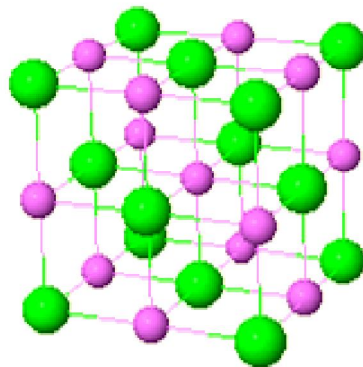


Figure 1.4. Structure cristalline de NaCl

Comme les réseaux des anions et des cations sont équivalents, on a bien une coordinence 6-6.

c) Structure ZnS:

Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise sous deux variétés allotropiques : la blende (sphalérite) et la wurtzite (fig1.5). La structure blende dérive de la structure CFC et la structure wurtzite dérive de la structure HC (hexagonal compact) par remplissage de la moitié des sites tétraédriques des réseaux hôtes correspondants.

Les anions (les ions de sulfure S^{2-}) occupent les nœuds d'un système CFC. De même les cations (les ions de zinc Zn^{2+}) occupent les nœuds d'un autre système CFC décalé d'un quart de diagonale du premier cube.

La maille cubique CFC du réseau des anions contient alors quatre motifs ZnS. Chaque ion est entouré de manière tétraédrique par quatre ions de signes opposés. Nous avons donc bien une coordinence égale à quatre pour chaque ion.

Le volume de la maille élémentaire de wurtzite est : $V = a^2 c \sqrt{3} / 2$.

La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de A, l'autre avec les atomes de B, interpénétrés et décalés suivant l'axe c de $2\sqrt{2/3}$ de la maille élémentaire.

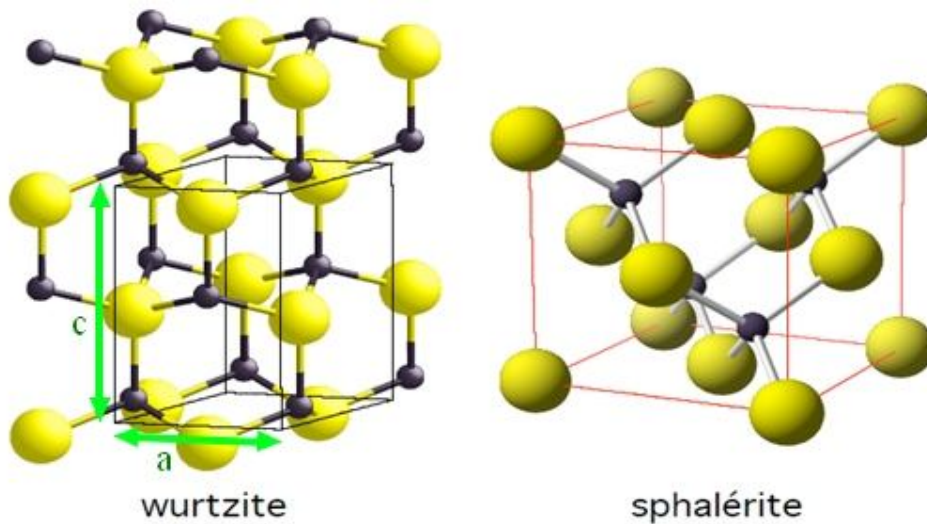


Figure 1.5. Structure cristalline de wurtzite et sphalérite (zinc blende)

La structure zinc blende est constituée de deux sous réseaux cubiques faces centrées, chacun comprenant un type d'atome, interpénétrés et décalés d'un quart par rapport à la diagonale de la maille. L'arrangement des atomes dans la maille de chacune des deux structures est représenté dans la figure 1.6- (a).

Ces deux structures cristallines sont proches; la principale différence entre l'axe (0001) de la structure hexagonale et l'axe (111) de la structure cubique est la séquence d'empilement des plans cristallins (fig 1.6- (b)). Il en résulte que l'entourage cristallographique de chaque atome ne diffère, entre les deux structures, qu'à partir de la position du troisième voisin.

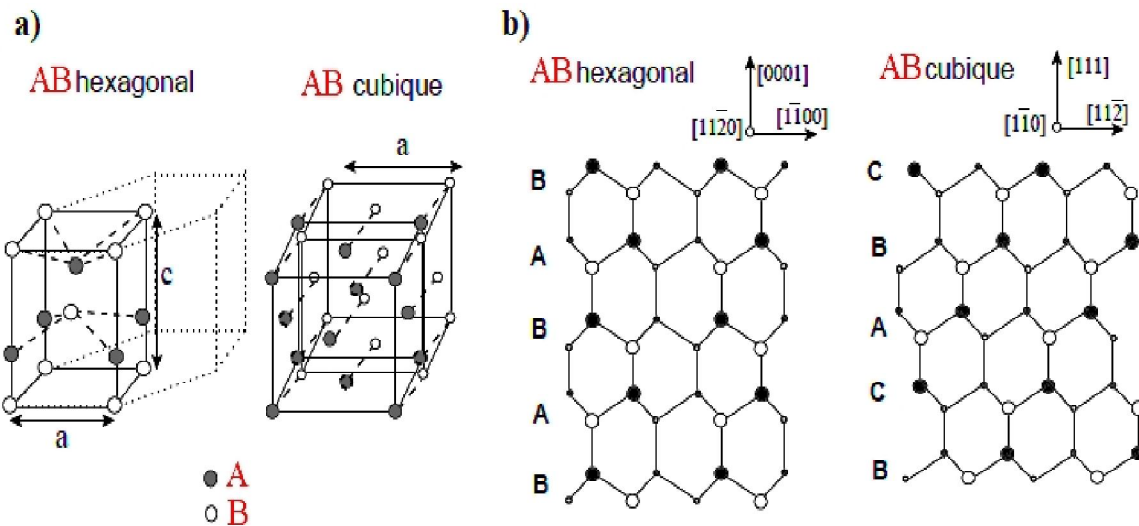


Figure 1.6: a) Arrangement des atomes dans la maille élémentaire de AB et b) séquences d'empilement des atomes dans les plans $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ et $\{1\ \bar{1}\ 0\}$ des structures hexagonale et cubique respectivement.

1.2.3. Maille élémentaire du réseau direct

On définit la maille élémentaire du réseau direct comme étant le parallélépipède défini par les trois vecteurs de bases, appelée maille primitive. Une maille élémentaire ou primitive permet de remplir tout l'espace réel, si on lui applique les opérations de symétrie. Une maille primitive est une maille de volume minimal, qui ne contient qu'un seul nœud. Son volume est défini par l'équation (1.2).

On peut aussi tracer la maille élémentaire du réseau direct, en traçant les plans médians qui coupent des lignes joignant un nœud à tous ces voisins. Le volume enclos obtenu est le plus petit, il désigne la maille élémentaire ou primitive. On appelle aussi la maille de Wigner-Seitz du réseau direct.

Tableau 1. Présentation des paramètres décrivant les vecteurs primitifs, la maille élémentaire et la position des atomes relativement des structures les plus importantes que nous avons étudiée.

Composé	NaCl (Rocksalt, B1)	CsCl (B2)	ZnS (Zinc blende, B3)	ZnS (Wurtzite, B4)	NiAs (B8 ₁)	MgO
Système de symétrie	Cubique	Cubique	Cubique	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonale
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m	Pm3m	F $\bar{4}$ 3m	P6 ₃ MC	P6 ₃ /mmc	
a (°A)	5.64	4.123	5.382	3.82	3.619	
c (°A)				6.26	5.044	
Vecteurs primitifs	(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)	(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)	(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)	(1/2, - $\sqrt{3}$ /2, 0), (1/2, $\sqrt{3}$ /2, 0), (0, 0, 1.0)	(1/2, - $\sqrt{3}$ /2, 0), (1/2, $\sqrt{3}$ /2, 0), (0, 0, 1.0)	(1/2, - $\sqrt{3}$ /2, 0), (1/2, $\sqrt{3}$ /2, 0), (0, 0, 1.0)
Positions d'atomes	Na (0, 0, 0) Cl (1/2, 1/2, 1/2)	Cs (0, 0, 0) Cl (1/2, 1/2, 1/2)	Zn (0, 0, 0) S (1/4, 1/4, 1/4)	Zn (0, 0, 0) ; (1/2, -1/2 $\sqrt{3}$, 1/2) S (0, 0, 0.375) ; (1/2, -1/2 $\sqrt{3}$, 0.5+u) Avec u= 0.375	Ni (0, 0, 0) ; (0, 0, 1/2) As (1/2, 1/sqrt(12), 1/4) ; (1/2, 1/sqrt(12), 3/4)	Mg (0, 0, 0) ; (1/2, -1/2 $\sqrt{3}$, 1/2) O (0, 0, 0.5) ; (1/2, -1/2 $\sqrt{3}$, 0.5+u) Avec u= 0.5

1.2.4. 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.

Comme pour le réseau direct, le réseau réciproque est aussi défini par trois vecteurs de bases $\vec{A}$, $\vec{B}$ et $\vec{C}$:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} \vec{u}, \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{b} \vec{v} \quad \text{et} \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{c} \vec{w} \quad (1.3)$$

Tout point de ce réseau reste inchangé par une translation définie par son vecteur

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (1.4)$$

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.

1.2.5. Zone de Brillouin

De la même manière qu'on a défini la maille de Wigner Seitz du réseau direct, on définit la zone de Brillouin dans le réseau réciproque. La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine. Le réseau direct et le réseau réciproque sont liés entre eux.

1.2.5.1 Réseau réciproque du système cubique simple:

On définit les vecteurs fondamentaux A , B et C

$$A = 2\pi \frac{b \wedge c}{a(b \wedge c)} = \frac{2\pi}{a} x, \quad B = 2\pi \frac{c \wedge a}{a(b \wedge c)} = \frac{2\pi}{a} y \quad \text{et} \quad C = 2\pi \frac{a \wedge b}{a(b \wedge c)} = \frac{2\pi}{a} z \quad (1.5)$$

Pour la première zone de Brillouin de cubique simple, on obtient un cubique simple de paramètre $2\pi/a$. Les limites de la première zone de Brillouin sont les plans perpendiculaires aux six vecteurs du réseau réciproque et situés en leurs milieux.

1.2.5.2 Réseau réciproque du système cubique centré :

On définit les vecteurs fondamentaux A , B et C

$$A = \frac{2\pi}{a}(x+y), \quad B = \frac{2\pi}{a}(y+z) \quad \text{et} \quad C = \frac{2\pi}{a}(x+z) \quad (1.6)$$

Pour la première zone de Brillouin de la cubique centrée, on obtient dodécaèdre (fig. 1.7). Les limites de la première zone de Brillouin sont les plans perpendiculaires aux douze vecteurs du réseau réciproque et situés en leurs milieux.

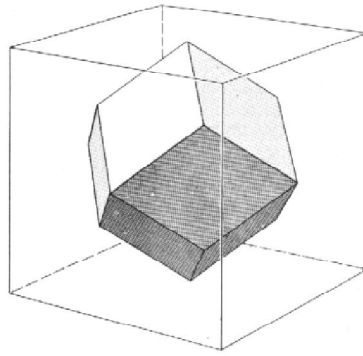


Figure.1.7. Première zone de Brillouin de la cubique centrée.

1.2.5.3 Réseau réciproque du système cubique à faces centrées:

De la même façon, on définit les vecteurs fondamentaux A , B et C

$$A = \frac{2\pi}{a}(x+y-z), \quad B = \frac{2\pi}{a}(-x+y+z) \quad \text{et} \quad C = \frac{2\pi}{a}(x-y+z) \quad (1.7)$$

Pour la première zone de Brillouin de cubique à faces centrées, on obtient dodécaèdre (fig. 1.8). Les limites de la première zone de Brillouin sont les plans perpendiculaires aux huit vecteurs du réseau réciproque et situés en leurs milieux.

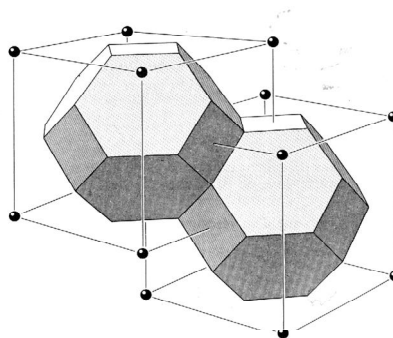


Figure 1.8 : Première zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées. Octaèdre tronqué.

La zone de Brillouin constitue l'une des bases essentielles de l'analyse des structures de bandes, elle permet aussi de représenter les points de haute symétrie. L'intégration sur k dans la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [Monkhorst, 1976]. Le maillage de la zone de Brillouin par les vecteurs d'ondes « k-mesh » est suffisant pour représenter tout le cristal.

La figure 1.9 montre ces points de haute symétrie pour un système cubique à faces centrées et qui s'appliquent aussi bien aux rocksalt qu'au zinc blende. Par ailleurs, nous savons que pour un système cubique simple qui correspond à la symétrie CsCl, le réseau réciproque est lui même une cubique simple (Fig 1.10). Enfin, nous montrons en figure 1.11 les points de haute symétrie qui s'appliquent dans le cas d'une symétrie wurtzite ;

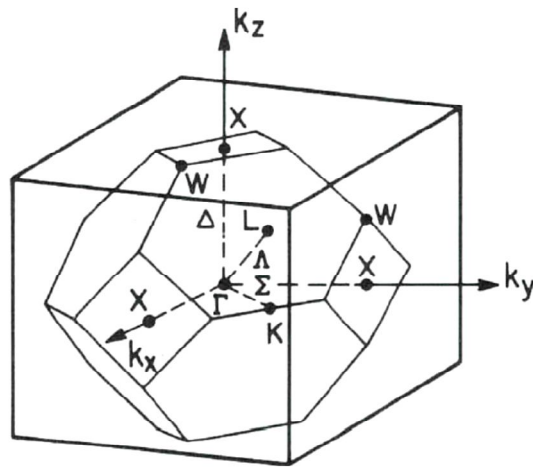


Figure 1.9. Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

➤ Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma}(0, 0, 0)$.

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$k_W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1)$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$k_Z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$$

➤ Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

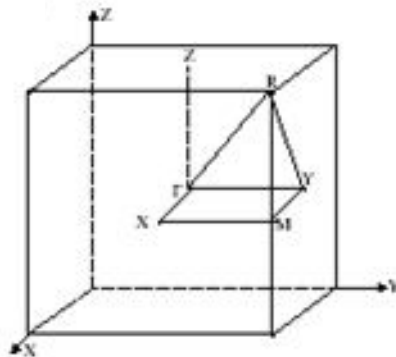


Figure 1.10 : Représentation des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin du système cubique simple.

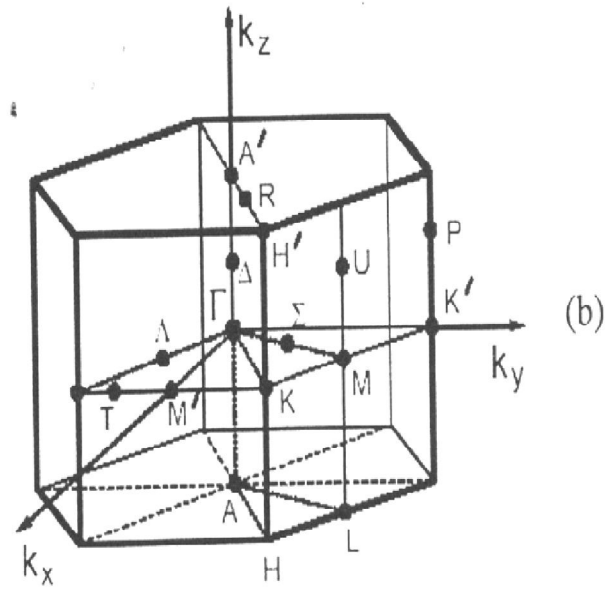
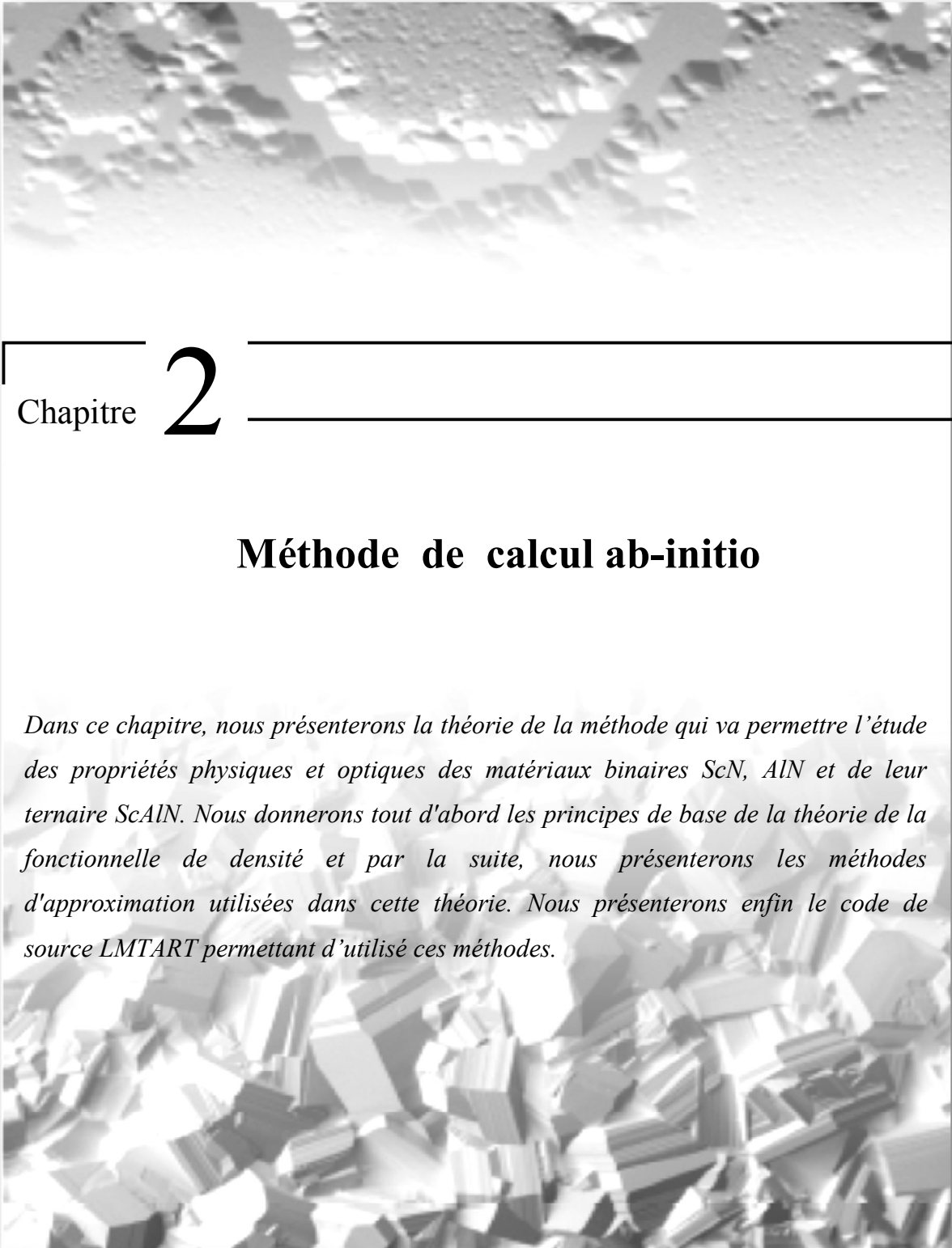


Figure 1.11 : Représentation des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin du système wurtzite.

Références

- [1] Wikipedia.com, “Scandium”, (2012).
- [2] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 7th edition (John Miley & Sons, Inc, Hoboken, USA, 1996).
- [3] Z. Ahmad, The properties and application of Scandium-reinforced aluminum, Journal of the Minerals Metals & Materials Society 55, 35 (2003).
- [4] <http://www.webelements.com/aluminium/>, (2012).
- [5] Wikipedia.com, “Aluminum”, (2010-02-17).
- [6] <http://www.webelements.com/nitrogen/>, (2012).
- [7] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hulman, J-E. Sundgren, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6034.
- [8] X. Bai, M.E Kordesch, Appl. Surf. Sci. 175–176 (2001) 499.
- [9] A.R. Simth, H.A.H. Al-Brithen, D.C. Ingram, D. Gall, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1809.
- [10] R. Eibler, M. Dorrer, A. Neckel, Theor. Chim. Acta 63 (1983) 133.
- [11] R. Monnier, J. Rhyner, T.M. Rice, D.D. Koelling, Phys. Rev. 31 (1985) 5554.
- [12] Walter.R. Lambrecht, Phys. Rev. B 62 (2000) 13538.
- [13] C. Stampfl, R. Asashi, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 65 (2002) 161204.
- [14] N. Takeuchi, Phys. Rev. B 65 (2002) 045204.
- [15] A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair, N. Sekkal, A.H. Belbachir, Phys. Status Solidi (b) 243 (2006) 2788.
- [16] A. Qteish, Phys. Rev. B 74 (2006) 245208.
- [17] A. Maachou, B. Amrani, M Driz, Physica B 388 (2007) 384.
- [18] Hui Wang, Quan Li, Yinwei Li, Ying Xu, Tian Cui, Artem R. Oganov, Yanming Ma, Phys. Rev. B 79 (2009) 132109.
- [19] W. Feng, S. Cui, H. Hu, G. Zhang, Z. Lv, Z. Gong, Physica B 405 (2010) 2599.
- [20] M.S. Abu-Jafar, A.M. Abu-Labdeh, M. El-Hasan, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 269.
- [21] D. Gall, M. Städele, K. Järrendahl, I. Petrov, P. Desjardins, R.T. Haasch, T.-Y. Lee, J.E. Greene, Phys. Rev. B 63 (2001) 125119.
- [22] H. Al-Brithen, H. Yang, A.R. Smith, J. Appl. Phys. 96 (2004) 3787.
- [23] C. Constantin, H. Al-Brithen, M.B. Haider, D. Ingram, A.R. Smith, Phys. Rev. B 70 (2004) 193309.
- [24] T. Bohnen, G.R. Yazdi, R. Yakimova, G.W.G. van Dreumel, P.R. Hageman, E. Vlieg, R.E. Algra, M.A. Verheijen, J.H. Edgar, J. Cryst. Growth 311 (2009) 3147.

- [25] N. Farrer, L. Bellaiche, Phys. Rev. B 66 (2002) 201203.
- [26] L. Boudaoud, W. Adli, R. Mecheref, N. Sekkal, F. Tair, B. Amrani, S. Louhibi, A. Tebboune, Superlattices Microstructures 47 (2010) 361.
- [27] J.P. Dismukes and T.D. Moustakas, Proc. Electrochem. Soc. 96 (1996) 110.
- [28] M.E. Little and M.E. Kordes, Applied Physics Letters 78 (2001) 2891.
- [29] C. Constantin, H. Al-Britthen, M.B. Haider, D. Ingram and A.R. Smith, Phys. Rev. B 70 (2004) 193309.
- [30] C. Constantin, M.B. Haider, D. Ingram, A.R. Smith, N. Sandler, K. Sun and P. Ordejon, J. Appl. Phys. 98 (2005) 123501.
- [31] V. Ranjan, L. Bellaiche and E.J. Walter, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 257602.
- [32] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg, S.L. Gilbert, J Appl Phys 44 (1973) 292.
- [33] P. Limsuwan, N. Udomkan, S. Meejoo, P. Winotai, Int. J. Mod. Phys. B 19 (2005) 2073.
- [34] A. Kumar, H.L. Chan, J.J. Weimer, L. Sanderson, Thin Solid Films 308 (1997) 406.
- [35] G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, J.W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids 48 (1987) 641.
- [36] Y. Baik, R.A.L. Drew, Key Eng Mat 122–124 (1996) 553.
- [37] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kikoyu, Jpn. J. Appl. Phys 36 (1997) L1059.
- [38] L. Hultman, S. Benhenda, G. Radnoczi, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, I. Petrov, Thin Solid Films 215 (1992) 152.
- [39] Jorge Serrano, Angel Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, Phys. Rev. B 62 (2000) 16612.
- [40] Zhao-Yong Jiao, Shu-Hong Ma, Ji-Fei Yang, Solid State Sci. 13 (2011) 331.
- [41] C. Höglund, B. Alling, J. Birch, M. Beckers, P. A. Persson, C. Baehtz, Zs. Czigány, J. Jensen and L. Hultman, Phys. Rev. B 81 (2010) 224101.
- [42] B. Alling, A. Karimi, and I. Abrikosov, Surf. Coat. Technol. 203, 883 (2008).
- [43] C. Höglund, Javier Barenó, Jens Birch, Björn Alling, Zsolt Czigany and Lars Hultman, J. Appl. Phys 105 (2009) 113517
- [44] C. Höglund et al, J.App. Phy. 107 (2010) 123515.



Chapitre 2

Méthode de calcul ab-initio

Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la méthode qui va permettre l'étude des propriétés physiques et optiques des matériaux binaires ScN, AlN et de leur ternaire ScAlN. Nous donnerons tout d'abord les principes de base de la théorie de la fonctionnelle de densité et par la suite, nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées dans cette théorie. Nous présenterons enfin le code de source LMTART permettant d'utiliser ces méthodes.

Pour obtenir des prédictions exactes sur les propriétés de l'état fondamental et le spectre d'excitation d'un système d'électron, il faudra en principe faire un traitement théorique complet en tenant compte explicitement de tous les électrons, ce qui demeure un problème insurmontable.

Diverses méthodes permettent cependant de se rapprocher de cet idéal. Citons d'abord les études semi-classique (ex : la méthode Lennard-Jones, liaisons fortes, etc ...) qui consistent dans le choix d'un modèle avec plusieurs paramètres ajustables pour reproduire les propriétés mesurable d'un système donné. Mentionnons également la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT 'Density Functional Theory', fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1], Kohn et Sham [2]. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits ab-initio pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

2.1. Equation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H \psi(\{r_j\}, \{R_I\}) = E \psi(\{r_j\}, \{R_I\}) \quad (2.1)$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, $\psi(\{r_j\}, \{R_I\})$ une fonction d'onde multi particules décrivant l'état du système (r_j le vecteur de position de l'électron j et R_I celui de l'ion I) et E son énergie totale. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_{ions}(R) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (2.2)$$

Avec T_e et T_{ions} les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des ions respectivement, V_{int} et V_{ions} les potentiels d'interaction entre les électrons et entre les ions respectivement,

V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire:

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 \quad \text{et} \quad T_{ions}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 \quad (2.3)$$

$$V_{int}(r) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad \text{et} \quad V_{ions}(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq k} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_k|} \quad (2.4)$$

$$V_{ext}(r, R) = \sum_{j, I} \frac{Z_I e^2}{|r_j - R_I|} \quad (2.5)$$

Avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse de l'ion I et Z_I sa charge.

La solution de l'équation (2.1) avec H conduit à la résolution d'un problème à N corps. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction, il est indispensable de le réduire à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations indépendantes, chacune ne décrivant que l'état d'une seule particule. Pour cela, il existe plusieurs approches.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation consiste à décrire un système d'ions et d'électrons uniquement du point de vue de son cortège électronique ou gaz électronique (chaque particule de gaz électronique est contenue dans le volume infinitésimal $dr = dx dy dz$ à l'extrémité du vecteur r). Cette simplification revient à découpler le mouvement des ions de celui des électrons; les noyaux, plus lourds que les électrons, ont un mouvement lent par rapport à ceux-ci et ne sont donc soumis qu'au potentiel moyen créé par le nuage électronique (on rappelle que le proton a une masse de $1,673 \times 10^{-27} kg$ et l'électron de $9,109 \times 10^{-31} kg$, c'est-à-dire que l'on a un rapport de masses entre le noyau et le cortège électronique qui est de l'ordre de : $(noyau/cortège \simeq Z * 1836)$ avec Z étant le numéro atomique. On résout alors le mouvement des noyaux indépendamment de celui des électrons; on s'intéresse à un gaz

électronique, à priori inhomogène, de densité $\rho(r)$ pour un ensemble de positions ioniques $\{R_I\}$ fixé. La fonction d'onde multi particules s'écrit donc $\psi(\{r_j\})$ et l'hamiltonien devient :

$$H = T_e(r) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad (2.6)$$

Le terme qui rend la résolution directe du problème très difficile est l'énergie de répulsion entre les électrons V_{int} qui dépend des positions relatives de toutes les paires d'électrons et qui requiert la connaissance de la fonction d'onde à N corps.

Une autre approche, particulièrement adaptée aux systèmes étudiés en physique des solides qui comportent un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro ($\approx 10^{23}$), permet de simplifier largement le problème. Cette méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de d'écrire l'état fondamental d'un système en incluant explicitement la corrélation.

2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [1] où toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont des fonctions de la seule densité électronique. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$; $E = E[\rho]$, pour un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné.

Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

2.3.1 Méthode de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham [2] en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono particules $\phi_j(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour un gaz de N électrons, représente par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [2] :

$$\forall j \in \llbracket 1, N \rrbracket [T'_e(r) + V_{eff}(r)] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (2.7)$$

Avec $T'_e(r)$ l'opérateur d'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (2.8)$$

Avec $V_H(r)$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(r)$ le potentiel d'échange et de corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [3,4] :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (2.9)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.10)$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn-Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(r)$ ne présente pas de formulation explicite.

2.3.2. Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi particules à des fonctions d'onde fictives mono particules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis à vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminue seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

A partir des équations (2.6), (2.7) et (2.8) on peut exprimer simplement $V_{XC}(r)$:

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (2.11)$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre les électrons sont limités au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{XC}(r)$ est une grandeur physique locale.

2.4. Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$ (LDA, LSDA et GGA)

En résumé pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, on a besoin de deux approximations. La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $V_{XC}(r)$.

2.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des générations d'approximations mises à jour pour le traitement des systèmes poly électroniques. Dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) Kohn et Sham ont proposé que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme, d'où le nom d'approximation locale de la densité.

En supposant que l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans le gaz réel en tout point r de l'espace (à priori inhomogène) $\epsilon_{XC}([\rho], r)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\epsilon_{XC}^{hom}([\rho], r)$, alors l'énergie totale d'échange et de corrélation du gaz réel peut s'écrire [3, 4]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.12)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante et égale à sa valeur en $\vec{r}$. Ainsi, pour un élément de volume $d^3\vec{r}$ centré au point A

de position r , l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité électronique au point A.

Il existe de nombreuses paramétrisations pour l'énergie d'échange et de corrélations ε_{xc}^{hom} d'un gaz homogène d'électrons et chacune d'entre elles mène à des résultats très similaires, comme par exemple Vosko, Wilk et Nusair [5] ou encore de Perdew et Zunger [6].

2.4.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour tenir compte de l'échange et corrélation pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spin différent dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA). L'introduction de spin consiste à considérer deux densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (up et down) pour l'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Le terme d'échange et corrélation dans cette formulation prend alors la forme [5] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.13)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La majorité des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données.

En général, la LDA (et LSDA) fonctionne bien pour les propriétés structurales, c.à.d. qu'elle permet de déterminer correctement les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion. Elle donne de bons paramètres de maille à quelques pourcents (1-4%) près pour la majorité des solides, de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compression isotrope $B = -V(\partial^2 E_{tot}/\partial V^2)V_0$, où V_0 est le volume de la structure considérée. Dans le cas des matériaux fortement corrélé, cette méthode présente des déficiences, en sous-estimant les valeurs des gaps.

Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé la LDA. La fonctionnelle d'échange et de corrélation que nous avons utilisé est la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW92) [7] implémentée dans le code LMTART [8].

2.4.3 Approximation du Gradient Généralisé (G G A)

Les conditions d'homogénéité des densités de charge sont difficiles à satisfaire par certains types de solides, expliquant ainsi les quelques limites manifestées la LDA. Pour améliorer certains nombres de problèmes de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation). Dans cette approximation(GGA), le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme suivante [9] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.14)$$

Où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme ε_{xc}^{hom} en LDA (et LSDA) est paramétrée, f_{xc} doit être paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA [10, 11, 12]. Ces différentes paramétrisations de la fonction f_{xc} dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales et électroniques, structure de bande, réactivité). La fonctionnelle proposée par Perdew, Becke et Ernzerhof (notée PBE) [13] est la plus utilisée en physique.

2.4.4. Résolution itérative des équations de Kohn-Sham

La recherche du minimum global de $E[\rho]$ consiste à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_j des équations (2.7).

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles du manière itérative [3, 4]. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i , $\rho_i^{entrée}(r)$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{eff}^{entrée}(r)$. La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive $\mathbf{j}$ en chaque point $k \in \{k\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation; les $\epsilon_{j,k}$ étant les valeurs propres et les

$c_{j,k,G}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$\rho_i^{sortie}(r) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_j |\phi_{j,k,i}(r)|^2 \right] \quad (2.15)$$

Ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_{i,eff}^{sortie}(r)$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham ($[T'_e(r) + V_{eff}(r)]$ eq.2.7). On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $\rho_{i+1}^{entrée}(r)$.

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie par pas i :

$$\rho_{i+1}^{entrée}(r) = f(\rho_i^{entrée}(r), \rho_i^{sortie}(r)) \quad (2.16)$$

Deux formes explicites de f pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent (Broyden mixing method et linear mixing method); nous précisons ici la méthode linéaire qui consiste à écrire $\rho_{i+1}^{entrée}(r)$ comme une combinaison linéaire de $\rho_i^{entrée}(r)$ et $\rho_i^{sortie}(r)$:

$$\rho_{i+1}^{entrée}(r) = \alpha \rho_i^{entrée}(r) + (1 - \alpha) \rho_i^{sortie}(r) \quad (2.17)$$

Avec α un paramètre constant a chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond a un ensemble d'états propres $\{\phi_j\}$.

La densité électronique $\rho(r)$ est celle de l'état fondamental, ρ_0 et $E(\{\phi_j\}, \{R_1\}) = E[\rho_0]$.

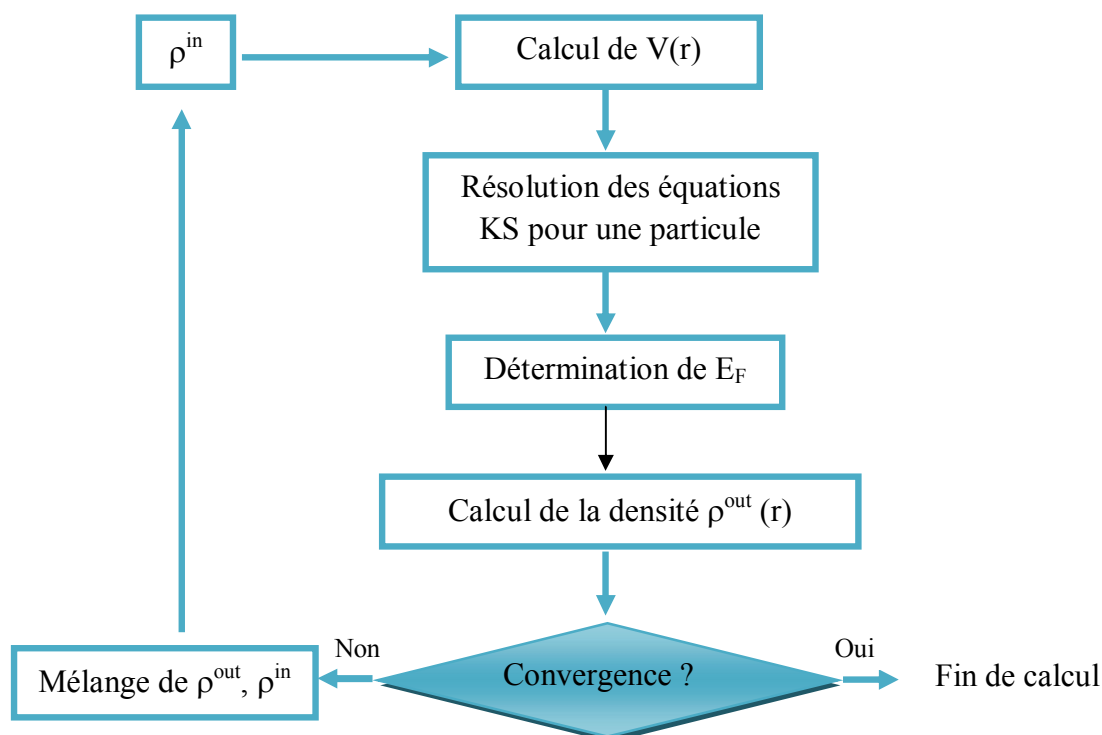


Fig.2.1. Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

2.5. Méthodes de calculs

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides. Leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon autocohérente. Leurs points de différence apparaissent dans la façon de représentation du potentiel et des orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham. En ce qui concerne les fonctions de base, on peut retrouver des ondes planes, des orbitales sphériques, gaussienne ou de type Slater. Par contre pour le potentiel, on retrouve l'approximation ASA (atomic sphere approximated), approximation des orbitales sphériques, pseudo potentiel ou potentiel total.

Dans cette partie nous présentons la méthode FP-LMTO (Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) que nous avons utilisé dans nos calculs .

2.5.1 Approximation Muffin-Tins (MTA)

L'approximation muffin-tin (MTA), proposé pour la première fois par Slater (1937), consiste à diviser le cristal en deux régions, (I) des sphères appelées sphères Muffin-Tins

dans laquelle le potentiel à une symétrie sphérique et (II) des zones interstitielle dans laquelle le potentiel est lisse.

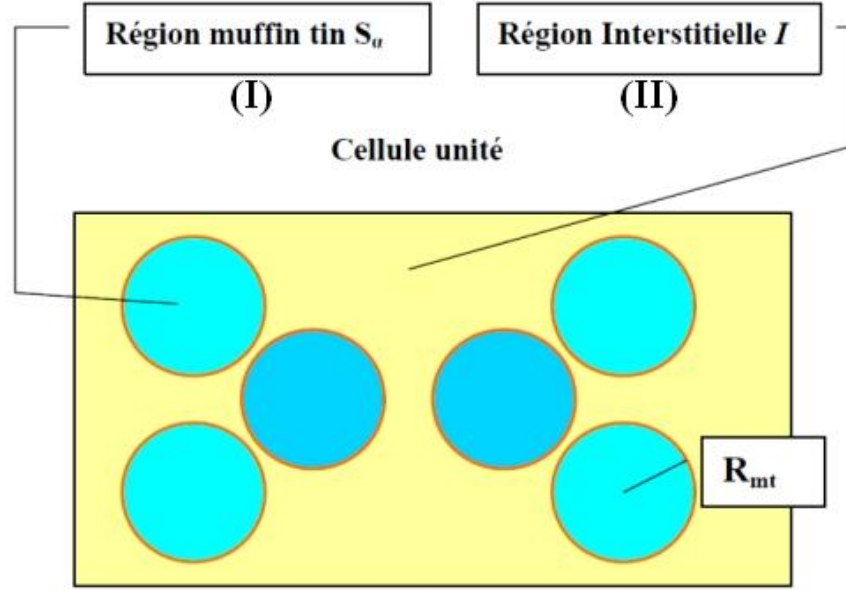


Figure 2.2: Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » et une région interstitielle I.

2.5.2. Instruction de base

Nous avons décrit brièvement les sphères Muffin Tin dans le paragraphe précédent. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères:

$$\rho_T(r_T) = \sum_L \rho_{LT}(r_T) i^l Y_L(r) \quad (2.18)$$

$$V_T(r_T) = \sum_L V_{LT}(r_T) i^l Y_L(r) \quad (2.19)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel:

$$(-\nabla^2 + V - E_{\kappa\lambda})\psi_{\kappa\lambda} = 0 \quad (2.20)$$

$$\psi_{\kappa\lambda}(r) = \sum_{l,\kappa,T} A_{l,\kappa,T}^{\kappa\lambda} \chi_{l,\kappa,T}^{\kappa}(r) \quad (2.21)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{l,\kappa,T} \langle \chi_{l,\kappa,T}^{\kappa} | -\nabla^2 + V | \chi_{l,\kappa,T}^{\kappa} \rangle - E_{\kappa\lambda} \langle \chi_{l,\kappa,T}^{\kappa} | \chi_{l,\kappa,T}^{\kappa} \rangle A_{l,\kappa,T}^{\kappa\lambda} = 0 \quad (2.22)$$

2.5.3. La méthode LMTO (Linearized Muffin Tin Orbitals)

La Méthode LMTO a été introduite par Andersen en 1971 et Woolly en 1973 [31]. Le but de cette méthode est de fournir une interprétation satisfaisante de la structure électronique des matériaux en termes de bases minimales des orbitales [32]. Dans cette méthode les fonctions d'ondes dans la région interstitielle ne sont pas exprimées par la superposition des ondes planes mais sont approximées en une superposition des ondes sphériques centrées dans différents atomes. Les fonction d'ondes à l'intérieur et à l'extérieur des sphères MT sont liées par des conditions similaires à celles de la méthode APW. Cependant, même si cela est fait avec rigueur, ces ondes sphériques ne font pas une bonne base à l'extérieur des sphères [31]. La forme d'un LMTO peut être exprimée en une forme intuitive et compacte en utilisant les fonctions J_l et N_l qui jouent le rôle des fonctions de Bessel et Neumann.

$$\chi_L^{LMTO}(\varepsilon, \kappa, \vec{r}) = i^l Y_L(\vec{r}) \begin{cases} \psi_l(\varepsilon, r) + \kappa \cot(\eta_1(\varepsilon)) J_l(\kappa r), & r < S \\ \kappa N_l(\kappa r), & r > S \end{cases} \quad (2.23)$$

2.5.4. La méthode FP-LMTO

L'idée de la méthode FP-LMTO est de décrire le potentiel et la densité de charge dans le cristal sans considérer l'approximation de la forme sphérique du potentiel. Dans la FP-LMTO la maille élémentaire est dévisée en des sphères Muffin-Tins qui ne se chevauchent pas autour des atomes et une zone interstitielle en dehors de ces sphères. Le potentiel et la densité électronique sont développées d'une manière qui ne requiert pas une symétrie [27]:

$$\rho_T(\vec{r}) = \sum_h \rho_T(h; r_T) D_h r_T \quad (2.24)$$

et

$$V_T(\vec{r}) = \sum_h V_T(h; r_T) D_h r_T \quad (2.25)$$

Les D_h sont les combinaisons linéaires des harmoniques sphériques $Y_l^m(r_T)$ qui sont choisis de telle façon qu'ils soient une représentation invariante du groupe de symétrie local.

les coefficients $\rho_T(h; r_T)$ et $V_T(h; r_T)$ sont des fonctions numériques données en maille radiale.

Dans la zone interstitielle, la densité de charge $\rho_I(\vec{r})$ et le potentiel effectif $V_I(\vec{r})$ sont développés en série de Fourier.

$$\rho_l(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \rho_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (2.26)$$

et

$$V_l(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (2.27)$$

Les fonction de bases dans la méthode FP-LMTO sont linéarisées de la meme manière que dans la méthode LMTO et pour chaque orbitale dans les sphères Muffin-Tins, une queue de la zone intersticielle est ajoutée.

$$K_{kl}^m(\vec{r}) = -\kappa^{l+1} i^l Y_l^m(r) \begin{cases} -h_l^+(\kappa r), & \kappa^2 \geq 0 \\ n_l(\kappa r), & \kappa^2 \leq 0 \end{cases} \quad (2.28)$$

Où $-h_l^+(\kappa r)$ est la fonction de Hankel sphérique du premier type et $n_l(\kappa r)$ est la fonction de Neumann sphérique.

Cela introduit une dépendance κ pour les fonctions de bases à l'intérieur des sphères Muffin Tins à travers les conditions de continuité à la limite des sphères. Ce n'est pas un problème puisqu'on peut trouver l'état fondamental par le principe variationnel en utilisant plusieurs fonctions de base avec les même nombres quantiques l et m mais avec différentes valeurs de r .

Maintenant, on est en mesure de construire des sommes de Bloch de nos fonctions de base du LMTO à l'intérieur des sphères muffin-tin, afin d'évaluer cette somme de Bloch une expansion que l'on appelle un centre de fonctions de base à l'intérieur des sphères muffin-tin conduisant à:

$$\psi_i^K(\vec{r}_{T'}) = \phi_{\kappa L}^K(\vec{r}_T) \delta_{TT'} + \sum_{L'} \phi_{\kappa L'}^K(\vec{r}_{T'}) S_{L,L'}^K(T, T', \kappa) \quad (2.29)$$

Où les $S_{L,L'}^K$ sont les constantes de structure.

Les fonctions de bases $\psi_i^K(\vec{r}_{T'})$ doivent être considérées d'une façon que l'orbitale i centré sur l'atome T apparait lorsqu'on le visionne à partir du site de l'atome.

Nous introduisons maintenant une notation convenable pour les fonctions de bases :

$$|\Psi_i(\vec{K})\rangle = |\psi_i(\vec{K})\rangle + |P_i(\vec{K})\rangle \quad (2.30)$$

Où $|\psi_i(\vec{K})\rangle$ est la fonction de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tins et $|P_i(\vec{K})\rangle$ représente les fonctions de base en dehors des sphères (la queue).

En fin on peut remplacer cette fonction de base dans l'équation séculaire de Kohn et Sham.

Du point de vue application de la méthode linéaire LMTO, on peut résumer comme suit :

- LMTO-ASA : rapide, elle est utilisée dans les structures fermées mais peut aussi être appliquée aux structures ouvertes à condition d'y inclure la technique des sphères vides.
- LMTO-TB (Tight binding LMTO) : elle aussi rapide et peut traiter des structures gigantesques (exemple : le silicium poreux).
- LMTO-PLW : elle est plus lente mais plus précise et traite aussi bien les structures fermées que celles ouvertes.

2.6. Le CODE LMTART

LMTART est un programme conçu pour effectuer les calculs de la structure de bande, de l'énergie total et de la force totale de solides en utilisant des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2]. Le développement de LMTART a été lancé en 1986 à l'institut de physique de N. P. Lebedev. Il était plus largement développé dans l'institut de Max-Planck für Festkörperforschung, et ses contributions les plus récentes ont été réalisées dans les départements de physique de l'Université Rutgers et dans l'institut de technologie de New Jersey.

LMTART effectue des calculs de structure électronique en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2].

LMTART est écrit avec FORTRAN 90. Il existe deux régimes de base pour travailler avec ce programme: le calcul auto-cohérent de densité de charge et le calcul des propriétés physiques telles que la structure électronique, les propriétés optiques, etc.

LMTART travaille avec deux approximations différentes liées à la forme du potentiel: l'approximation des sphères atomiques (ASA) et l'expansion des ondes plane (PLW). ASA utilise le chevauchement des sphères atomiques, où le potentiel est élargi en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères, mais toute contribution de la région interstitielle est négligée. Cette méthode est rapide et fournit des bandes d'énergie assez bonnes. Toutefois, il n'est pas suffisamment précis pour traiter les distorsions et les phonons. PLW est une approximation du potentiel total qui utilise le non-chevauchement des sphères muffin-tin, où

le potentiel est représenté par des expansions harmoniques sphériques, et de la région interstitielle où le potentiel est développée en ondes planes. Le régime du potentiel total fournit une meilleure précision mais il est lent. LMTART peut être exécuté dans un régime spécial de la liaison forte en fournissant des intégrales de saut entre les diverses orbitales.

Le logiciel MindLab est un système d'exploitation qui fonctionne sous Microsoft Windows peuvent être utilisés pour configurer des fichiers d'entrée et d'analyser les fichiers de sortie de LMTART. Il peut également être utilisé pour exécuter le code sans avoir à apprendre de ses options d'entrée étendue. Ce logiciel est nécessaire pour visualiser toutes les données retirées à partir du LMTART.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn 'Inhomogeneous Electron Gas' Phys. Rev. 136 :B, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Elects' Phys. Rev. 140 A, 1133 (1965).
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos 'Iterative minimisation techniques for iterative ab-initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients' Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [4] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [5] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dépendent électron liquid corrélation énergies for local spin density calculations: a critical analysis. Can. J. Phys., 58(8) :1200-1211, 1980. 35
- [6] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron Systems. Phys. Rev. B,23(10) :5048-5079, May 1981. 35
- [7] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 46 (1992) 12947.
- [8] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.
- [9] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-corrélation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Phys. Rev. B, 50(7): 4954-4957, Aug 1994. 36
- [10] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molécules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and corrélation. Phys. Rev. B, 46(11) :6671-6687, Sep 1992. 36
- [11] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett., 77 (18):3865-3868, Oct 1996. 36, 40
- [12] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A, 38(6): 3098-3100, Sep 1988. 36
- [13] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. Phys. Rev. Lett., 78(7) :1396, Feb 1997. 36

Rappels sur les grandeurs fondamentales de notre étude structurale, électronique et optique des semi-conducteurs

Les nitrures III-N présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultra-violet (LED, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs exceptionnelles propriétés électroniques, physiques et optiques. Dans ce chapitre nous présentons des rappels sur les principes théoriques de base permettant la compréhension des discussions présentées dans ce manuscrit.

3.1. Propriétés structurales

3.1.1 Optimisation de la structure atomique

Avant d'étudier les propriétés électroniques, optiques, etc..., il est nécessaire de déterminer la structure atomique la plus stable du matériau étudié. Cela consiste à trouver la structure géométrique qui donne l'énergie totale (l'énergie des électrons et des noyaux) minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille, pour avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique.

Dans le but de déterminer les constantes structurales telles que les paramètres du réseau (a , c/a , u) à l'équilibre, le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 de chaque structure cristalline, on calcule l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau a . Pour cela nous avons utilisé la méthode Ab-initio (elle utilise seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger).

Pour les structures cubique tel que chlorure de sodium B1, chlorure de césium B2, zinc blende B3 et NaTi (B32), l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V après avoir déterminé le paramètre de maille d'équilibre des matériaux a (le volume de maille élémentaire dépend d'un seul paramètre a). Par contre l'optimisation structurale des structures hexagonale (wurtzite (B4), NiAs (B8₁), h-MgO et WC (Bh)) s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables a , c/a et u (le paramètre interne u de la structure h-MgO est inférieur à celui de la structure de wurtzite $u_{h-MgO} = 0,5$ et $u_{wurtzite} = 0,375$) [1] et pour celle qui présente une symétrie tétragonale (AuCu (L1₀), PtS (B17) et de LiOH (B10)) et orthorhombique CaSi (Bc), on optimise les constantes de réseau (a , c/a et b/a) et les paramètres internes (u et v).

3.1.2 Module de compression

Le module de compression B (en anglais : Bulk modulus), ou encore appelé le coefficient d'incompressibilité, se définit comme suit : Considérons un volume de matière V et comprimons le jusqu'au volume $V-\Delta V$ à l'aide d'un incrément de pression ΔP . Le module de compression est alors fourni par le rapport négatif de la variation de pression à la variation relative du volume et représente donc une mesure de la résistance opposée par le matériau à un changement de volume. Le signe négatif est mis conventionnellement parce que les matériaux se contractent sous l'effet d'une augmentation de pression et se dilatent sous l'effet

d'une diminution de pression. La quantité B est donc essentiellement positive. Alors le module de compression B est une mesure de la rigidité du cristal, c'est-à-dire de l'énergie requise pour produire une déformation donnée. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide. Il est définie par

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (3.1)$$

avec P est la pression, V est le volume, $\partial P/\partial V$ est la dérivée partielle de la pression par rapport au volume.

En utilisant les équations d'états (Equation Of State EOS) de F. D. Murnaghan [2], de Birch [3] ou de Vinet [4], on peut tirer les propriétés structurales cité au dessus. En pratique, nous calculons les énergies E pour un certain nombre de volumes V et ensuite on ajuste ces points $E(V)$ par les équations d'état (Murnaghan, Birch Murnaghan ou Vinet) pour obtenir les valeurs de V_0 , B et de B'

3.1.3 Les équations d'états

L'équation d'état d'un système est une relation entre différents paramètres physiques (Pression, Volume, Température) qui déterminent son état.

L'objectif principal de la détermination d'une équation d'état $P = P(V, T)$ est d'établir à partir des mesures de volume une loi physique sur la densité en fonction de la pression et de la température. C'est une donnée essentielle dans l'analyse des propriétés structurale, vibrationnelle, électronique ou magnétique. Associée à la connaissance de la capacité calorifique C_p , l'équation d'état permet de caractériser de manière exacte la thermodynamique d'un matériau dans la phase considérée. La difficulté majeure est qu'il n'existe pas d'équation d'état universelle (complexité théorique pour représenter les interactions atomiques), à l'exception bien connue de $PV = nRT$ pour les gaz parfaits. Pour les autres systèmes, et en particulier les solides, on établit des équations d'état possibles sur la base d'hypothèses physique.

3.1.3.1 Equation de F. D. Murnaghan

Le point de départ de l'argumentation de F. D. Murnaghan (1944) [2] est le suivant :

- ✓ $B > 0$ sinon le système est mécaniquement instable,
- ✓ B croît avec la pression (absence d'anomalie électronique).

En intégrant la définition thermodynamique de l'incompressibilité, on peut alors développer le module de compression isotherme B_T comme :

$$B_T = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T = B_0 + B'P + B''P^2 + \dots \quad (3.2)$$

Avec :

$$B_0 = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_{T,V=V_0} \quad B' = \left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_{T,V=V_0} \quad (3.3)$$

Pour une déformation finie, la variation du module d'incompressibilité B' pouvait être approximée comme constante (Murnaghan au 1er ordre). On a alors :

$$B = B_0 + B'P = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T \quad (3.4)$$

Nous pouvons calculer le module de compression B_0 en utilisant l'équation d'état de F. D. Murnaghan qui décrit la relation entre l'énergie E de la supercellule et le volume associé V sous la forme :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V \left[B' \left(1 - V_0/V \right) + \left(V_0/V \right)^{B'} - 1 \right]}{B' (B' - 1)} \quad (3.6)$$

$$P(V) = - \frac{\partial E(V)}{\partial V} \quad (3.7) \quad B_0 = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (3.8)$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée première en fonction de la pression.

La dérivée du module de compression B' est déterminée par l'asymétrie de la courbe $E(V)$, elle est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement de pression donné (ΔP).

Empiriquement, il a été démontré que cette équation est correcte sur un intervalle de pression de quelques dizaines de GPa. Au-delà, d'autres équations (et/ou hypothèses) vont être utilisés.

3.1.3.2 Equation d'état de F. Birch

Elle est construite sur un raisonnement de mécanique des milieux continus, en supposant que l'énergie libre F d'un solide peut se développer en série de Taylor en fonction d'une variable f , appelée déformation eulérienne :

$$F = a_0 + a_1 f + a_2 f^2 + a_3 f^3 + \dots \text{ avec } f = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (3.9)$$

On obtient alors l'équation d'état de déformation finie à partir de la définition thermodynamique de la pression $P = -(\partial F / \partial V)T$ et de la relation ci-dessus. Les coefficients a_i sont éliminés en utilisant les conditions aux limites ($a_1=0$ si l'état initial est non déformé).

Si on stoppe le développement en série de F au 3ème ordre, on obtient l'équation suivante, appelée équation de Birch-Murnaghan:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.10)$$

Cette équation donne généralement d'excellents résultats jusqu'à des pressions proches du Mbar.

Lorsque $B' = 4$, l'équation (3.4) se simplifie et se réduit au deuxième ordre en f et on obtient l'équation de Birch, qui est déjà une très bonne approximation des équations d'état pour les pressions les plus basses :

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right]$$

Les inversions des données expérimentales $V(P; T)$ induisent des corrélations entre les paramètres inversés. B' est donc souvent arbitrairement fixé à 4 pour permettre la détermination de tous ces paramètres.

Par contre, ils ont montré expérimentalement que si $B' < 4$, l'équation ci-dessus doit être extrapolée avec prudence (fig 3.1).

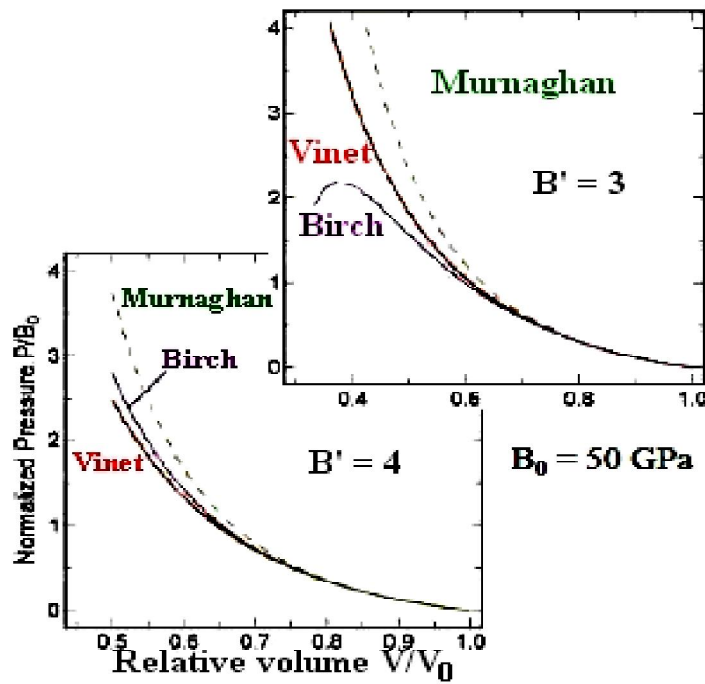


Figure.3.1. Comparaison entre l'équation de Birch, Murnaghan et Vinet [3]

Expérimentalement, on observe que la grande majorité des solides possède un B' entre 3 et 5.

L'équation d'état de Birch [4] qui décrit la relation entre l'énergie E de la supercellule et le volume associé V se décrit comme suit :

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9}{8}\right)B_0V_0 \left(\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \left(\frac{9}{16} \right)B_0(B' - 4)V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \right) \quad (3.11)$$

3.1.3.3 Equation de Vinet

Cette fois-ci, les hypothèses permettant d'intégrer la définition du module de compression B sont formulées à partir de considérations générales sur la forme analytique des potentiels d'interactions atomiques.

Soit un potentiel d'énergie par atome de la forme Rydberg :

$$U(r) = -U_0(1 + x)e^{-x} \quad (3.12)$$

Où U_0 est l'énergie de cohésion à l'équilibre ($r = R_0$) et $x = (r - R_0)/d$ (r est le rayon de Wigner-Seitz ('longueur par électron') et d un paramètre de normalisation).

En 1984, ROSE et al [5] ont proposé une équation d'état valide pour les métaux et les solides covalents (Ge, Si) physiquement basée sur la relation entre compression et énergie de Cohésion. Cette équation a été par la suite étendue et simplifiée par VINET et al. (1986) [6] aux solides ioniques pour donner l'équation d'état de Vinet et al, qui s'exprime comme:

$$P = 3B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \exp \left\{ \eta \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\} \quad (3.13)$$

où $\eta = 3/2(B' - 1)$ et B' est une constante

On peut choisir différentes équations pour ajuster les données expérimentales ou théoriques $E(V)$, mais la qualité de l'ajustement (χ^2) ne sera pas un critère de validité des résultats obtenus. Le choix du type d'équation s'effectuera en fonction du matériau (type de liaisons) et/ou des conditions expérimentales (ex : $P_{\max} < B_0$ ou pas).

On notera que JEANLOZ (1988) [3] a montré que les équations d'état de Birch-Murnaghan et de Vinet et al ne diffèrent que très peu lorsque $B' = 4$, ce qui est le cas d'un grand nombre de matériaux.

3.1.4. Pression de transition

Les matériaux à haute pression se produisent dans les centres des planètes et des étoiles et dans les explosions naturelles et artificielles. Les pressions élevées peuvent également être appliquées à des petits échantillons dans des laboratoires d'une manière contrôlée en utilisant des dispositifs tels que la cellule à enclume de diamant (DAC). La pression statique appliquée dans un DAC est un paramètre variable continu qui peut être utilisé dans des études systématiques des propriétés des solides en fonction de distances interatomiques [7].

Un phénomène intéressant qui peut se produire à l'application de la pression est un changement brusque dans l'arrangement des atomes, c'est à dire, une transition de phase structurale. Les énergies libres de Gibbs des différents arrangements possibles des atomes varient en compression, et à un certain stade, il devient favorable pour le matériau à changer

le type d'arrangement atomique. Une transition de phase aurait lieu si le changement est continu ou discontinu, mais avec une modification de la symétrie cristalline. Les pressions atteintes dans l'expérience peuvent conduire à une réduction du volume, ce qui provoque des changements énormes à la liaison inter-atomiques [8]. Les propriétés des phases à haute pression peuvent être très différentes de celles dans des conditions normales. En général, à une pression élevée les matériaux adoptent des structures de haute symétrie de nombre de coordination croissant. Toutefois, dans certains cas, des phases imprévues de faible symétrie sont formées à des pressions intermédiaires [9].

3.1.4.1. Conséquence des changements structuraux induits par la pression (transitions de premier ordre)

- ✓ $\Delta V/V$ pouvant atteindre des valeurs de 25-30 %.
- ✓ Les phases à haute pression, de plus haute densité, ont en générale des coordinances plus élevées.
- ✓ Les phases à haute pression sont le plus souvent métalliques.

3.1.4.2. Transition de phase structurale

La forme stable d'une structure est celle dont l'enthalpie libre est minimale dans les conditions pression-température considérées.

L'enthalpie libre du système peut s'écrire :

$$G = U + PV - TS \quad (3.14)$$

P, T : pression et température, V : volume molaire, U : énergie interne, H : enthalpie et S : entropie du système.

Nous allons être surtout concerné par l'énergie libre de Gibbs à la température zéro, ce qui est l'enthalpie H donnée par

$$H = U + PV \quad (3.15)$$

A la transition, $G_1 = G_2$, soit à T = 0K :

$$U_1(V_1) + P_T V_1 = U_2(V_2) + P_T V_2$$

$$\Rightarrow P_T = -[U_2(V_2) - U_1(V_1)]/(V_2 - V_1)$$

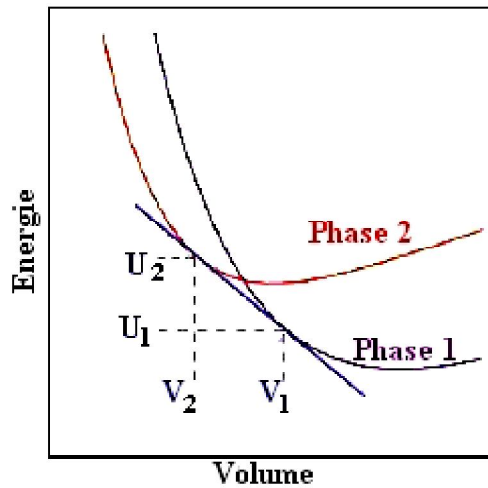


Figure 3.2. La variation de l'énergie en fonction de volume

Dans un diagramme $E(V)$, la transition de phase a lieu à l'endroit de la tangente commune des deux courbes de minimisation (fig.3.2). Mais cette méthode est très délicate. Sa difficulté réside dans la précision du calcul de la pente.

3.1.5. CONVERSION D'UNITÉS

Tableau 3.1 Les valeurs des principales unités physiques utilisées.

Energie	$1 \text{ eV} = 1.60217646263 \cdot 10^{-19} \text{ Joule}$
	$1 \text{ Ryd} = 2.179871909 \cdot 10^{-18} \text{ Joule} = 13.60569176 \text{ eV}$
Longueur	$1 \text{ u.a} = 0.5292083 \text{ \AA} = 0.5292083 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Pression	$1 \text{ Pascal} = 1 \text{ J} / 1 \text{ m}^3$
	$1 \text{ Ryd} / 1 \text{ u.a}^3 = 14707.9124 \text{ GPa}$

3.2. Propriétés électronique

3.2.1. L'énergie de bande interdite ou gap

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.

La largeur de la bande interdite est connue pour être l'un des paramètres de dispositif les plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques.

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectroniques.

La famille des matériaux semi-conducteurs, peut être divisée en deux groupes: les matériaux à gap direct (le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à une valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$) (fig. 3.3.a), comme la plupart des semi-conducteurs III-V, et les matériaux à gap indirect (le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$) (fig. 3.3.b).

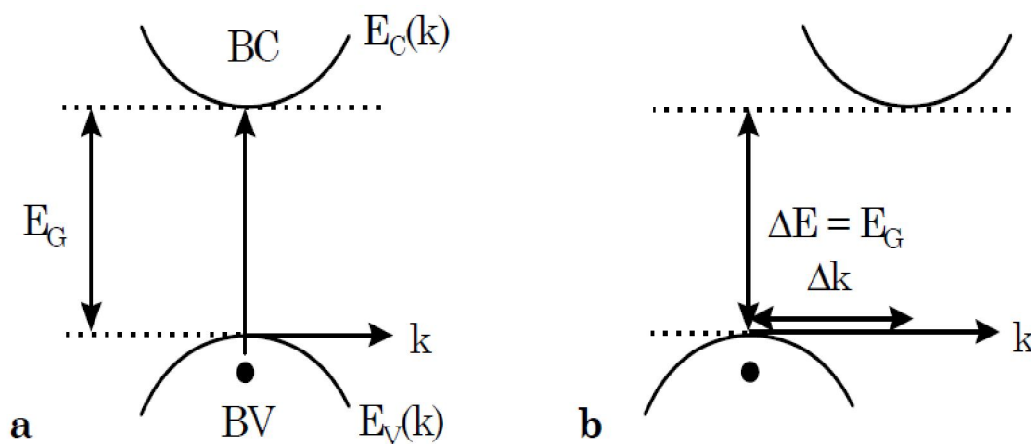


Figure 3.3. a) Semi-conducteur à gap direct.

b) semi-conducteur à gap indirect.

Dans le cadre des applications en émetteur de lumière (interaction rayonnement-matière), les matériaux à gap direct sont privilégiés. En effet, les extrema de bandes étant situés à des

valeurs de k semblables, la probabilité de recombinaison radiative des porteurs (rendement quantique interne) est supérieure grâce à la conservation de la quantité de mouvement (même vecteur d'onde k) [10].

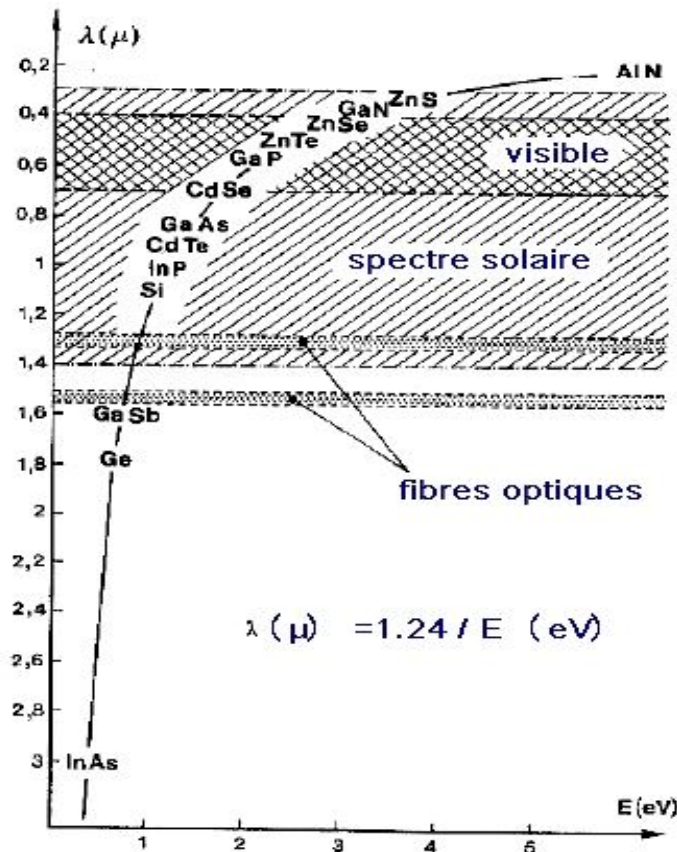


Figure. 3.4. La variation de la longueur d'onde en fonction du gap.

Dans l'étude des composants optoélectroniques, il est utile d'avoir en permanence à l'esprit, la relation énergie-longueur d'onde, pour traduire en eV la caractéristique d'un rayonnement définie en μ [11] (Figure I-6).

$$\lambda(\mu) = \frac{1.24}{E(eV)} \quad (3.16)$$

3.3. Les alliages

3.3.1. Introduction

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 stœchiométriques 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 stœchiométriques x et y ; avec cinq est un alliage pentanaire. La substance d'alliage résultant a généralement des propriétés sensiblement différentes de celles de ses composants.

3.3.2. La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs $A_xB_{1-x}C$.

Le cristal 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 $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses deux composés binaires AC et BC [12].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F(x) = x.F_{AC} + (1 - x).F_{BC} \quad (3.17)$$

Par exemple les paramètres de maille des alliages ternaires sont le plus souvent déterminés à partir de la loi de Vegard [13] :

$$\begin{cases} a(x) \approx \overline{a(x)} = x.a_{AC} + (1 - x)a_{BC} \\ c(x) \approx \overline{c(x)} = x.c_{AC} + (1 - x)c_{BC} \end{cases} \quad (3.18)$$

$$(3.19)$$

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

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

x la concentration molaire.

Par contre, La variation de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x est donné par :

$$E_g^{A_xB_{1-x}C} = x.E_g^{AC} + (1 - x).E_g^{BC} - x(1 - x).b^{A_xB_{1-x}C} \quad (3.20)$$

Avec : E_{AC} est le gap du composé AC

E_{BC} est le gap du composé BC

où $b^{A_xB_{1-x}C}$ est le terme de non linéarité de l'énergie de bande interdite, plus connu sous le nom de paramètre de courbure (bowing).

D'après l'équation (3.20), on remarque que le gap dépend de trois paramètres, le gap des deux matériaux, la fraction molaire x , et le paramètre de courbure b . L'origine du paramètre

de courbure dans la dépendance en composition du gap fondamental observé pour les semi-conducteurs de type $A_xB_{1-x}C$, a fait l'objet de nombreux travaux. Il est clairement apparu sur le plan expérimental et théorique que l'écart à la dépendance linéaire est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

3.4. Propriétés optiques des semi-conducteurs

L'optique des milieux condensés permet de décrire et d'expliquer de façon microscopique l'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons et les ions d'un solide et d'en tirer de façon macroscopique une description quantitative des phénomènes mis en jeu.

Dans un premier temps, nous allons classer les différents effets optiques et définir les grandeurs que nous allons utiliser pour les quantifier.

3.4.1. Classification des effets optiques :

La grande variété des effets optiques que nous observons ou que nous mesurons peut se classer en un nombre réduit de phénomènes (fig.3.5).

- La réflexion
- La réfraction
- L'absorption
- La luminescence
- La diffusion

De nombreux autres phénomènes optiques peuvent apparaître au cours de la propagation de la lumière dans un matériau si l'intensité du faisceau est très grande. Ce sont des phénomènes non-linéaires que nous n'aborderont pas du tout dans ce manuscrit.

En premier lieu une partie de la lumière incidente peut être réfléchiée à la surface du matériau. C'est la réflexion, qui peut être spéculaire en cas de faisceau incident collimaté et de surface plane ou diffuser dans les autres cas (surface rugueuse ou lumière diffusé). Le reste pénètre dans le matériau et se propage au travers. C'est la propagation. On parle de réfraction dans le cas de matériau totalement transparent (le seul effet dû au matériau est une diminution de la vitesse de propagation de l'onde lumineuse). Dans la plus part des cas, l'onde lumineuse est absorbée, on parle alors d'absorption ou diffusée par les défauts ou les impuretés on parle alors de diffusion. Ces deux phénomènes contribuent à l'atténuation de l'onde au cours de sa

propagation. Enfin, une partie de l'onde absorbée dans le matériau peut être réémise, on parle alors de luminescence. A l'interface de sortie, une partie de l'onde restante peut être réfléchie de nouveau vers l'intérieur du matériau et ce qui sort finalement, ou lumière transmise est nommée transmission.

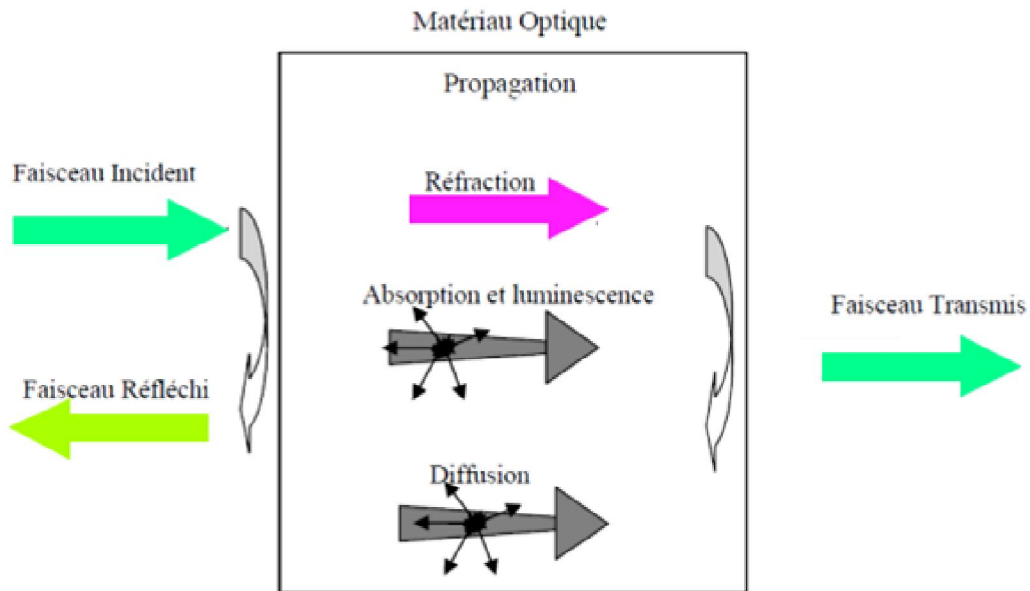


Figure 3.5. Réflexion, propagation et transmission d'un faisceau lumineux incident dans un matériau optique

3.4.2. Processus optiques

Trois processus optiques coexistent simultanément dans les matériaux lors des transitions électroniques. Ce sont l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. D'ailleurs, chacun des trois processus est dominant dans l'opération des composants les plus utilisés en optoélectronique (fig.3.6) [14].

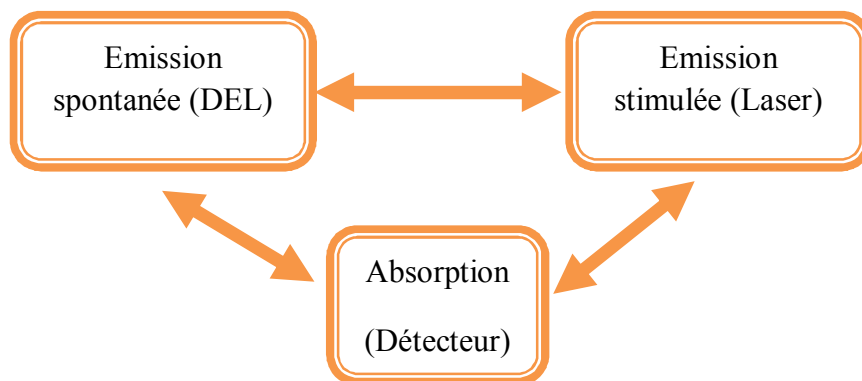


Figure 3.6. Processus optiques et composant associés

- Un photon peut induire le saut d'un électron, d'un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction, c'est l'absorption fondamentale. Ce processus sera mis à profit dans les photodétecteurs.
- Un électron de la bande de conduction peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence avec émission d'un photon, c'est l'émission spontanée. Ce processus sera mis à profit dans les émetteurs de rayonnements tels que les diodes électroluminescentes (LED).
- Un photon présent dans le semiconducteur peut induire la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence, avec émission d'un deuxième photon de même énergie, c'est l'émission stimulée. Ce processus sera mis à profit dans les lasers à semiconducteur.

3.4.3. Constante diélectrique d'un milieu matériel

Le champ électrique $\vec{E}$ composant l'onde électromagnétique interagit avec les charges du milieu. Electrons, atomes, ions et moment dipolaire subissent l'effet de ce champ. Le champ électrique déplace les barycentres des charges positives et négatives, créant une polarisation électrique $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$, ϵ_0 étant la permittivité diélectrique du vide (en F/m) qui équivaut à $\epsilon_0 = 1/\sqrt{\mu_0 c^2} \approx 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ et χ la susceptibilité électrique. χ Représente la capacité du milieu à se déformer, donc la capacité du matériau à se polariser sous l'influence du champ électrique. L'induction électrique dans le solide est égale à :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (3.21)$$

Où $\epsilon_r = \epsilon_0 \cdot E + P / (\epsilon_0 \cdot E) = 1 + \chi$ est la constante diélectrique (la permittivité diélectrique) relative. C'est une grandeur physique tensorielle qui permet de décrire la matière à l'échelle microscopique, Elle traduit la réponse du milieu matériel suite à l'application d'un champ électrique comme elle dépend de l'assemblage des atomes dans le matériau.

3.4.4. Fonction diélectrique complexe : absorption et dispersion

Lorsque le champ électrique traverse un milieu matériel dispersif avec des fréquences du même ordre de grandeur que les fréquences propres de vibration électroniques ou moléculaires de ce milieu, alors la constante diélectrique ϵ , devient une fonction de l'énergie

des photons incidents. De plus lorsque ce même milieu de propagation est absorbant, la fonction diélectrique s'exprime sous la forme complexe $\mathcal{E}(\omega)$, et nous adoptons la convention suivante pour la décrire [15, 16] :

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) + i \cdot \mathcal{E}_2(\omega) \quad (3.22)$$

Où $\mathcal{E}_1(\omega)$ et $\mathcal{E}_2(\omega)$ sont la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe, respectivement.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. On peut tirer les transitions inter-bandes directes, étant liée au phénomène d'absorption, à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergie. Elle est donnée par la relation suivante [17] :

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\varphi_{fk} \langle |e.p| \rangle \varphi_{ik}|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad (3.23)$$

avec : e est la charge de l'électron et m sa masse, φ_{ik} est l'état initial rempli d'énergie E_i et φ_{fk} est l'état final vide d'énergie E_f .

La partie réelle $\mathcal{E}_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [18].

$$\mathcal{E}_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \mathcal{E}_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3.24)$$

La fonction diélectrique est un paramètre physique fondamental pour l'étude de l'interaction lumière-matière mais son utilisation se limite souvent à la communauté des physiciens du solide : en effet, les opticiens et les technologues du photovoltaïque emploient plutôt l'indice de réfraction. Par ailleurs, pour mieux quantifier les propriétés absorbantes d'un matériau, l'emploi du coefficient d'absorption s'avère plus aisé. Nous donnons ci-dessous les correspondances entre ces différentes grandeurs.

➤ Avec l'indice de réfraction complexe N

La fonction diélectrique complexe $\mathcal{E}(\omega)$ est liée à l'indice de réfraction complexe $N(\omega)$ à travers les relations suivantes [15, 18] :

$$\begin{cases} N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \\ \mathcal{E}(\omega) = N^2(\omega) \end{cases} \quad (3.25)$$

où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction et $k(\omega)$ le coefficient d'extinction.

A partir de la formule précédente, il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

$$\mathcal{E}_1 = n^2 - k^2 \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_2 = 2nk \quad (3.26)$$

Où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ peut donner par :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\mathcal{E}_1(\omega)^2 + \mathcal{E}_2(\omega)^2} + \mathcal{E}_1(\omega)}{2}} \quad (3.27)$$

Le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $k(\omega)$ est égale à :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\mathcal{E}_1(\omega)^2 + \mathcal{E}_2(\omega)^2} - \mathcal{E}_1(\omega)}{2}} \quad (3.27)$$

➤ **Avec le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$**

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ traduit la perte d'énergie d'un faisceau lumineux traversant une épaisseur donnée de matière absorbante. Le coefficient d'absorption est relié au coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation:

$$\alpha(\omega) = 4\pi \cdot \frac{k(\omega)}{\lambda} = 2\pi \cdot \frac{1}{n(\omega) \cdot \lambda} \cdot \mathcal{E}_2(\omega) \quad (3.28)$$

Où λ est la longueur d'onde du photon incident.

➤ **Avec le coefficient de réflectivité $R(\omega)$**

Le spectre de la réflectivité peut être aussi calculé à partir de la fonction diélectrique par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\mathcal{E}(\omega)} - 1}{\sqrt{\mathcal{E}(\omega)} + 1} \right)^2 \quad (3.29)$$

$$\text{Avec } \varepsilon(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

3.5. Interactions des photons électromagnétiques avec la matière solide

Quand un faisceau de photons électromagnétiques passe à travers d'une matière, son intensité diminue progressivement à la suite d'une série complexe d'interactions entre les photons de rayons et des atomes du milieu d'atténuation.

- ❖ La diffusion cohérente : Elle résulte de l'interaction d'un photon incident avec un électron de l'atome, durant laquelle le photon est absorbé puis réémis dans une nouvelle direction sans perte d'énergie. La diffusion est appelée diffusion Rayleigh lorsqu'elle a lieu avec un électron lié et diffusion Thomson quand il s'agit d'un électron libre de l'atome.
- ❖ L'effet photoélectrique : Il correspond à l'absorption par l'atome, de la totalité de l'énergie E_0 du photon. Cet effet est aussi qualifié de « photoabsorption ». Un électron est éjecté de sa couche électronique avec une énergie cinétique E_e ($E_e = E_0 - E_c$, où E_c est l'énergie de liaison de l'orbite de l'électron éjecté) et une lacune est créée. L'effet photoélectrique peut se produire sur toutes les couches dont l'énergie de liaison E_c est inférieure à E_0 . Il a lieu préférentiellement avec les électrons des couches internes d'énergie quasiment égale mais toujours inférieure à l'énergie du photon incident.
- ❖ La diffusion incohérente : (ou diffusion Compton) elle a lieu lorsqu'un photon incident cède une partie de son énergie E_0 à un électron qui est éjecté de l'atome avec une énergie E_a . Un photon secondaire, appelé photon Compton, est émis dans une autre direction avec une énergie $E_0 - E_a$. L'effet Compton peut se produire sur toutes les couches électroniques, mais avec une plus forte probabilité pour les électrons libres des couches externes.
- ❖ La création d'une paire (électron e^- , positron e^+) : Ce type d'interaction consiste dans la création d'un électron et d'un positon, lors du passage d'un photon d'une énergie supérieure à 1,02 MeV au voisinage du noyau de l'atome.

D'après la figure 3.7 et le tableau 3.1, on constate que l'importance relative de ces effets varie en fonction du numéro atomique Z du milieu et de l'énergie du photon incident.

Tableau 3-1 : Dépendance des interactions des photons avec la matière en fonction de l'énergie du photon et du Z du semi-conducteur

	Photoélectrique	Compton	Création de paires
Energie photon (MeV)	$E^{-7/2}$	$E^{-1/2}$	$(E-1,022)^{2,1}$
Numéro atomique	Z^5	Z	Z^2

La diffusion cohérente se produit principalement à faible énergie, mais sa probabilité n'est jamais la plus grande. L'effet photoélectrique est prédominant aux énergies inférieures à quelques dizaines de keV. Cette prédominance persiste d'autant plus que le Z de l'atome est grand. La probabilité que se produise une diffusion incohérente croît à mesure que l'effet photoélectrique diminue. Le domaine de prédominance de la diffusion incohérente concerne les énergies intermédiaires (entre 30 keV et 20 MeV, pour les milieux avec Z faible). La création de paire devient importante pour des photons de haute énergie, au delà de quelques dizaines de MeV.

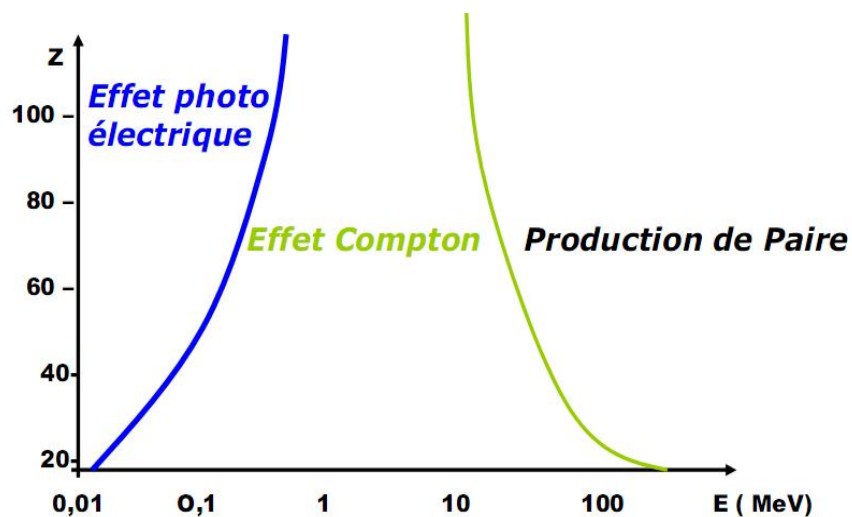
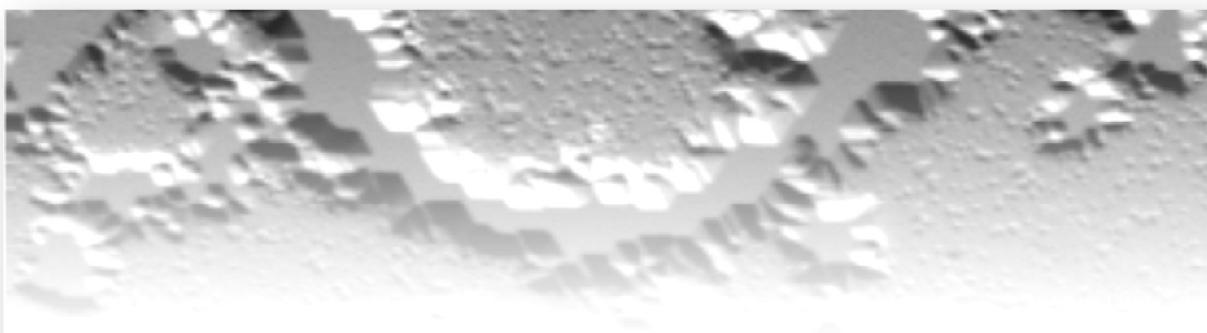


Figure 3.7 : Répartition des 3 interactions élémentaires photon-matière en fonction de l'énergie incidente E_0 et du numéro atomique Z .

Références

- [1] N. Farrer, L. Bellaiche, Phys. Rev. B 66 (2002) 201203.
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244 (1944).
- [3] R. JEANLOZ, Universal equation of state. Physical Review B 38, pp. 805 – 807. (1988)
- [4] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).
- [5] J. H. ROSE, J. R. SMITH, F. GUINEA & J. FERRANTE (1984): Universal features of the equation of state of metals. Physical Review B 29, pp. 2963 – 2969.
- [6] Vinet P., Ferrante J., Smith JR., Rose JH., Geophys Res 92: 9319 – 9325 (1987).
- [7] Mujica A, Rubio A., Munoz A .and Needs R. J., Rev. Mod. phys., 75:863 -912 (2003).
- [8] Hännström A. and Lazor P., J .alloys and comp., 305 :209 -215(2000).
- [9] Nelmes R.J., McMahon M.I., Semicond. Semimetals, 1998, 54 145.
- [10] Christian Ngo, Hélène Ngo « Livre Les semi-conducteurs » : De l'électron aux dispositifs (Broché)
- [11] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des Composants électronique, 4Ed. Masson (1998).
- [12] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, (1987).
- [13] L. Veagard, Z. Phys. 5, 17 (1921).
- [14] Henry Mathieu, Hervé Fanet Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6eme édition, ISBN 978-2-10-054134-8, Dunod, Paris, (2009).
- [15] H.G. Tompkins and E.A. Irene. Handbook of Ellipsometry. William Andrew, Norwich, NY, 2005.
- [16] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii. Electrodynamics of Continuous Media, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984.
- [17] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. 123, 1622 (1962).
- [18] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New York, (1972).



Chapitre 4

Résultats et discussion

Les propriétés structurales, électroniques et optiques et les transitions de phases possibles du nitrure de Scandium (ScN) et du nitrure d'aluminium (AlN) sont abordées dans La première partie de ce chapitre. De même, nous avons présenté dans la deuxième partie les propriétés de leur alliage ternaires $Sc_xAl_{1-x}N$ et leurs variations avec la composition x et de comprendre comment investir ces propriétés pour les applications électroniques et optoélectroniques.



La première partie :

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Pour un cristal réel, les informations structurales très précises peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffractions de rayons X et de neutrons. Plusieurs types de calcul ab-initio ont déjà montrés que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la DFT.

4.1. Les propriétés structurales de ScN et AlN et les transitions de phases possible

Dans cette première partie, notre étude a pour but de calculer par la méthode FP-LMTO les propriétés structurales (pas de réseau a , module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0) à l'équilibre des composés binaires ScN et AlN, ainsi que déterminer la pression de transition structurale de chaque composé.

4.1.1. Nitrure de Scandium ScN

Dans l'étude physique d'un système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une grandeur essentielle. En physique des solides, cette grandeur joue un rôle très important car elle permet, lorsqu'elle est connue, de déduire toutes les propriétés structurales du solide étudié (le paramètre cristallin a , le module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 et les transitions de phase). Mais le calcul de cette grandeur physique est d'une extrême complexité liée au grand nombre d'électrons constituant le solide. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes approximatives ont été utilisées (voir chapitre 2).

Nos calculs ont été effectués par l'application de la méthode FP-LMTO inclus dans le programme LMTART [1] afin d'étudier le matériau ScN dans plusieurs phases (rocksalt (B1), CsCl (B2), zinc blende (B3), wurtzite (B4), NiAs (B8₁), h-MgO, LiOH (B10), PtS (B17), NaTi (B32), WC (Bh), AuCu (L1₀) et CaSi (Bc)). Cette étude va nous permettre de trouver la phase la plus stable, ainsi que les transitions de phase possibles. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA paramétrée par Perdew-Wang [2] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4]. Dans tous les cas, le moment angulaire maximal du potentiel en harmoniques

sphériques et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{\max} = 6$. Le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 10^{-7} Rydberg. Les rayons du muffin-tin (RMT), le nombre des ondes planes (PW) et les énergies cinétiques totales cut-off utilisées dans nos calculs, sont données dans le tableau 4.1.

Tableau. 4.1. Paramètres constitutifs de ScN utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

Structure	PW	$E_{\text{cut total}}(\text{Ry})$	RMT (u.a)	
			Sc	N
B1	2974	112.435	2.346	1.843
B2	3070	118.533	2.518	1.979
B3	5064	140.680	2.141	1.751
B4	12850	163.719	2.124	1.738
B8 ₁	8172	136.631	2.377	1.867
<i>h</i> -MgO	11846	162.054	2.194	1.795
B10	14812	180.269	2.262	1.778
B17	16266	188.928	2.181	1.784
B32	5064	104.878	2.254	2.254
Bh	4374	143.081	2.371	1.863
L1 ₀	3308	127.054	2.494	2.001
Bc	7970	139.583	2.064	1.689

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a , le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 , on a calculé l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau a . Par ajustement de la fonction de l'énergie en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de F. Birch [5] (voir chapitre 3), on peut tirer ces propriétés structurales.

La figure 4.1 représente l'énergie totale par atome, en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : NaCl, CsCl, zinc blende, wurtzite, NiAs, *h*-MgO, LiOH, PtS, NaTi, WC, AuCu et CASi pour le composé binaire ScN. Les courbes obtenues pour ce composé permettent de confirmer que la structure rocksalt (B1) est la plus stable comparée aux différentes phases citées auparavant.

Nous montrons également que la structure hexagonale *h*-MgO est la phase métastable pour le ScN, elle représente un second minimum très proche de celui de la phase B1, ce qui est en bon accord avec les résultats de Farrer et Bellaiche [6], mais est en désaccord avec d'autres rapports théoriques [7-10]. Cette phase ne peut être obtenue que dans certaines conditions de croissance. La phase wurtzite a une énergie totale plus élevée de la phase *h*-

MgO (~ 0.369 eV / 2 atomes). La différence d'énergie totale entre les minima de la courbe de phase cubique B1 et de la courbe de phase hexagonale h-MgO à température nulle est très faible $\sim 0,29$ (eV / 2 atomes), qui est en accord avec le résultat de Farrer et Bellaiche (0,316 eV / 2 atomes) [6]. La différence entre l'énergie totale des structures zinc blende et wurtzite est très faible (~ 0.17 eV / 2 atomes).

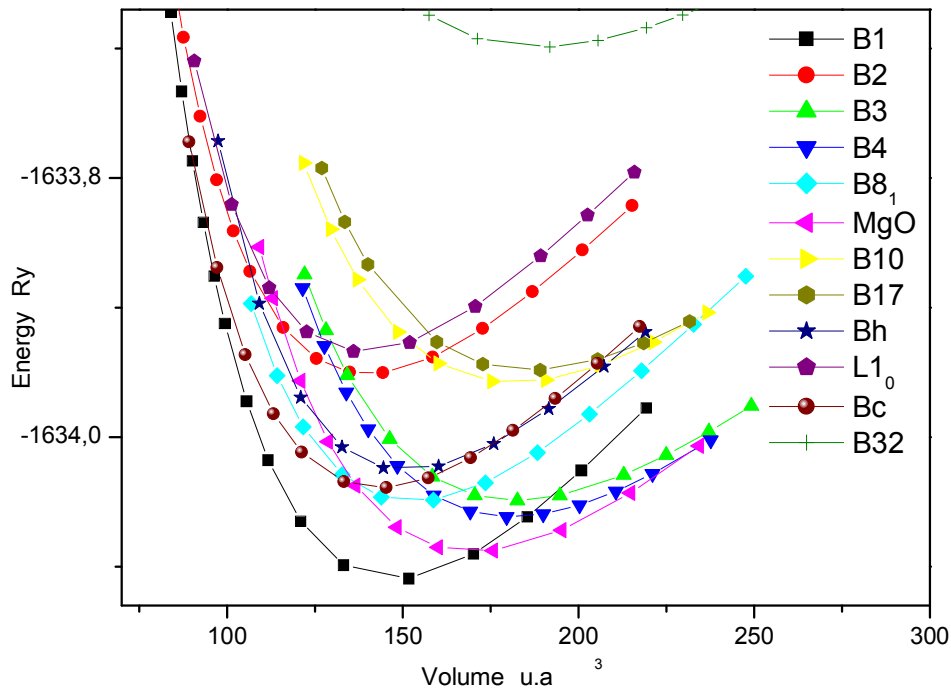


Figure.4.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le composé ScN dans les différentes phases étudiées.

Les différentes grandeurs de paramètres de maille, facteur c/a , positions internes u et v , module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 sont résumées au tableau 4.2. Les valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont également reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

En ce qui concerne le paramètre de réseau de la structure rocksalt, calculé avec l'approximation de la densité Locale, est en bon accord avec le résultat expérimental [11]. Notre valeur obtenue se situe à 1.44% au dessous de la valeur expérimentale, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille. Les résultats des paramètres de mailles obtenus pour les autres phases structurales B2, B3, B4, h-MgO et B8₁ s'accordent bien avec ceux déjà trouvés dans la littérature [6-8, 10, 12 et 13] sauf qu'elles sont légèrement inférieures (LDA sous-estime les paramètres du

réseau). A notre connaissance, il n'existe pas de données disponibles pour les propriétés structurales de ScN dans les phases B32, Bh, B10, B17, L1₀ et Bc.

Tableau. 4.2. Les paramètres structuraux du ScN dans les différentes phases étudiées (paramètre du réseau a , b/a , c/a , paramètres internes u et v et le bulk modulus B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Structure	a (Å)	b/a	c/a	B_0 (GPa)	B'_0	u	v
B1							
Our work	4.437			207.087	3.601		
Experiment	4.501 ^a			182 ± 40 ^a			
Other works	4.651 ^b , 4.44 ^c			210.364 ^b , 220 ^c	3.1225 ^b ,		
	4.54 ^d , 4.455 ^e			201 ^d , 221 ^e , 22 ^f	3.31 ^d , 4.27 ^e ,		
	4.431 ^f , .516 ^g			196.958 ^g	4.24 ^f , 3.78 ^g		
B2							
Our work	2.749			188.99	3.735		
Other works	2.926 ^b , 2.81 ^d			159.759 ^b , 170 ^d	3.0335 ^b ,		
	2.789 ^g			176.163 ^g	3.47 ^d 3.991 ^g		
B3							
Our work	4.761			142.225	3.634		
Other works	4.939 ^b , 4.88 ^d			145.195 ^b ,	3.433 ^b , 3.34 ^d		
	4.892 ^g			153 ^d 137.692 ^g	3.756 ^g		
B4							
Our work	3.38		1,6	148.84	3.537		0.388
Other works	3.45 ^b , 3.49 ^d		1.55186 ^b	132.91 ^b , 156	3.29338 ^b ,		0.377 ^b
	3.502 ^g		1.6 ^c , .566 ^g	^d 140.351 ^g	2.16 ^d 3.601 ^g		0.38 ^d 0.383 ^g
B8₁							
Our work	3.13		1.70	188.408	3.675		
Other works	3.1 ^d		1.8 ^d	171 ^d	4.28 ^d		
h-MgO							
Our work	3.657		1.19	163.846	3.634		0.5
Other works	3.66 ^h		1.207 ^h	181 ^h			0.5
B10							
Our work	3.94		0.88	142.961	3.46		0.24
B17							
Our work	3.145		1.77	138.99	3.629		
B32							
Our work	5.51			110.31	3.781		
Bh							

Our work	3.062	0.9	191.791	3.974		
L1₀						
Our work	3.734	0.79	198.557	3.929		
Bc						
Our work	3.096	1.025	2.79	186.349	3.739	0.37 0.14
^a Ref. [11].			^b Ref. [8] using FP-LMTO (LDA).			
^c Ref. [7] using FP-LAPW (LDA).			^d Ref. [7] using FP-LAPW (GGA).			
^e Ref. [12] using PP-PW (LDA).			^f Ref. [13] using FP-LAPW (LDA).			
^g Ref. [10] using FP-LAPW (GGA).			^h Ref. [6] using (LDA).			

Le bulk modulus (module de compression) est une propriété importante qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur de B est liée à la courbure de la fonction $E(V)$. Nous remarquons d'après le tableau 4.2. que le bulk modulus du ScN dans la phase B1, qui est la phase la plus stable, est plus important par rapport aux autres phases. Ceci indique que le matériau ScN dans sa phase cubique de stabilité Rocksalt a des forces de liaison très importante qui le rend plus rigide et plus résistant dans cette structure.

L'amplitude de B' est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement de pression donné (ΔP).

Les courbes de minimisation de l'énergie de CsCl (B2), AuCu (L1₀) et CaSi (Bc) ont un volume d'équilibre plus petit que NaCl (B1) (fig 4.1). Cela nous permet de prédire une éventuelle transition de la phase B1 vers les phases B2, L1₀ et Bc sous certaines pressions.

Conformément à la technique décrite dans le chapitre 3, nous avons calculé les pressions et les volumes de transition. Afin de montrer ces transitions de phase plus clairement, nous avons tracé dans la figure 4.2 l'enthalpie de chaque phase (B2, L1₀ et Bc) en fonction de la pression normalisée par rapport à celle du B1.

Les résultats obtenus montrent que le matériau ScN subit trois transitions à: 252.5, 303.017 et 324 GPa. La première est la transition de la structure cubique de NaCl (B1) du cristal ScN vers la structure orthorhombique CaSi (Bc), la seconde est le passage du cubique NaCl vers tétragonale AuCu (L10) et la troisième est la transition de NaCl vers la structure cubique CsCl (B2).

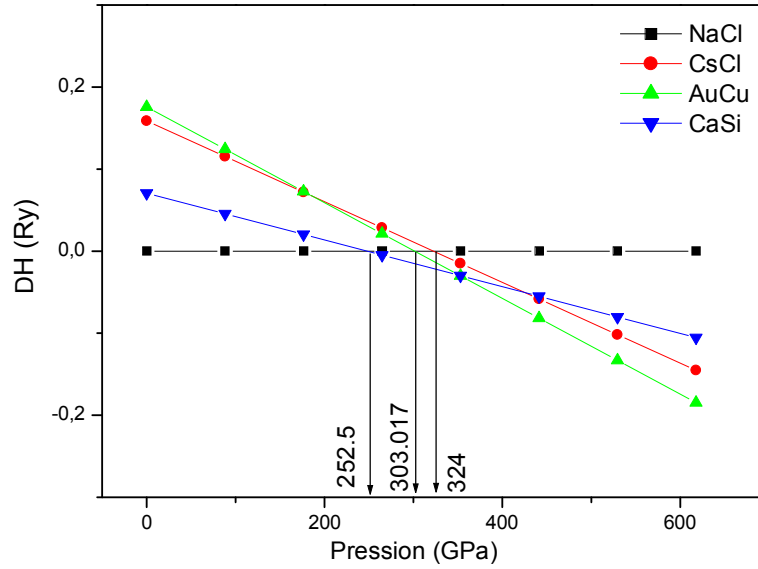


Figure. 4. 2. La variation de l'enthalpie ΔH (Ry) en fonction de pression (GPa) des différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), AuCu ($L1_0$) et CaSi (Bc) du matériau ScN, normalisée par rapport à celle du rocksalt.

Tableau.4.3. Pressions et volumes de transition de la structure rocksalt vers les structures B2, $L1_0$ et Bc comparés avec ceux du théoriques.

	Our work	Other works
NaCl (B1) $\rightarrow$ CsCl (B2)		
P_t (GPa)	324	341 ^a , 332.75 ^b , 364.32 ^c , 335 ^d ,
$V_{B1}(P_t)$ ($\text{\AA}^3$)	12.912	13.5 ^a , 14.12 ^c
$V_{B2}(P_t)$ ($\text{\AA}^3$)	12.149	12.8 ^a , 13.68 ^c
Volume reduction (%)	5.9	5 ^a , 3.9 ^d
NaCl (B1) $\rightarrow$ AuCu ($L1_0$)		
P_t (GPa)	303.017	
$V_{B1}(P_t)$ ($\text{\AA}^3$)	13.117	
$V_{L1_0}(P_t)$ ($\text{\AA}^3$)	12.535	
Volume reduction (%)	4.44	
NaCl (B1) $\rightarrow$ CaSi (Bc)		
P_t (GPa)	252.5	
$V_{B1}(P_t)$ ($\text{\AA}^3$)	13.678	
$V_{CaSi}(P_t)$ ($\text{\AA}^3$)	13.101	
Volume reduction (%)	4.218	

^a Ref. [7]. ^b Ref. [8]. ^c Ref. [10]. ^d Ref. [14].

Les valeurs calculées de pression de transition (P_t) et les volumes de réduction sont reportés dans le Tableau 4.3. A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques dans la littérature pour comparer nos pressions qui induisent des transitions de la phase B1 vers $L1_0$ et de B1 vers Bc.

La figure. 4.2 représente la variation du volume en fonction de la pression des transitions des phases ($\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$), ($\text{NaCl} \rightarrow L1_0$) et ($\text{NaCl} \rightarrow \text{CaSi}$) de ScN.

Nous avons trouvé que la transition de phase de la structure B1 vers B2 se produit à une pression de 324 GPa avec une diminution de volume de 5.9 % se qui correspond avec les rapports théoriques [7, 8, 10, 14].

Le matériau ScN subit une transition de phase la phase $B1 \rightarrow L1_0$ et de $B1 \rightarrow Bc$ avec une réduction du volume 4.44% et 4.218%, respectivement.

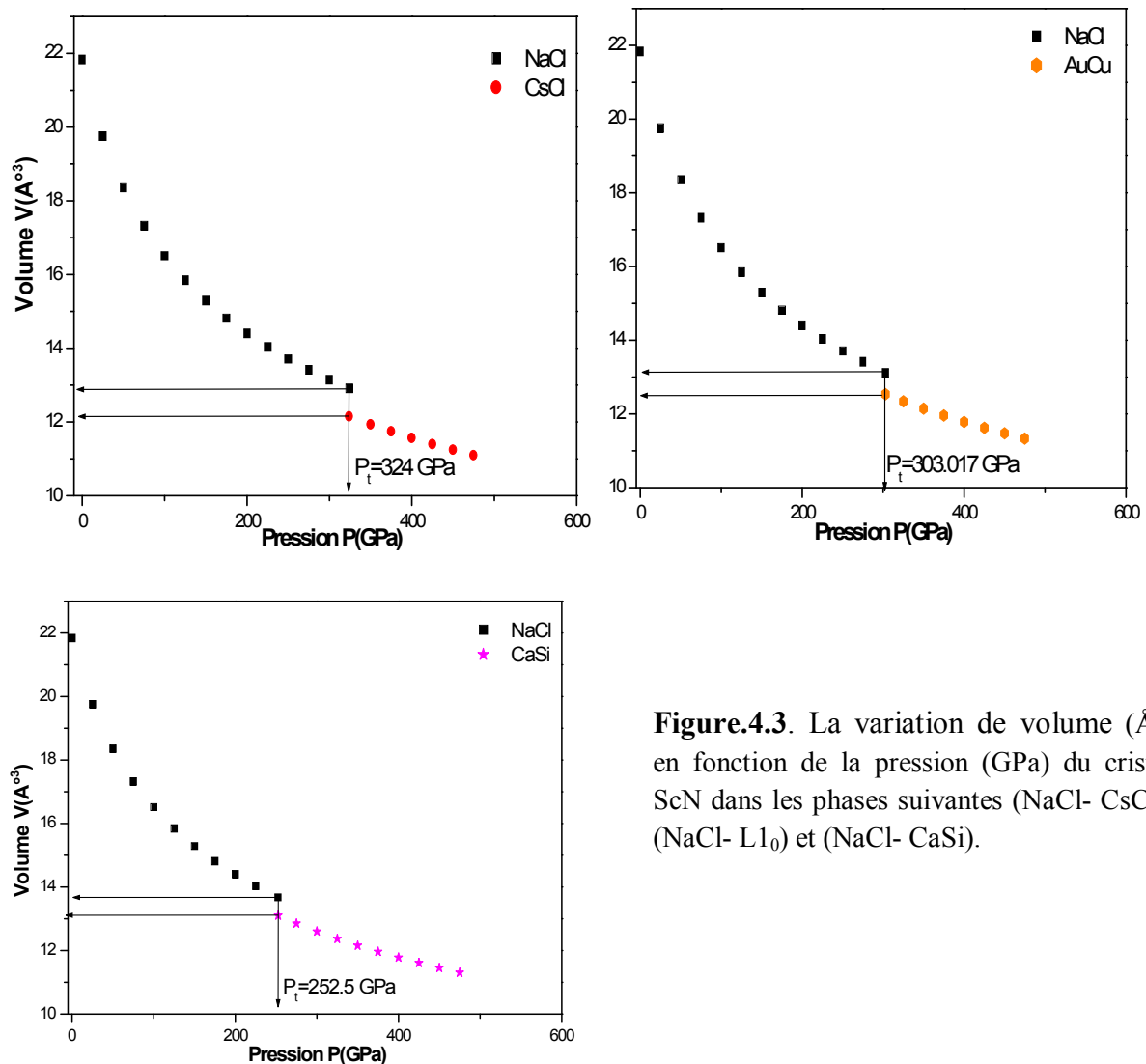


Figure.4.3. La variation de volume ($\text{\AA}^3$) en fonction de la pression (GPa) du cristal ScN dans les phases suivantes (NaCl - CsCl), (NaCl - $L1_0$) et (NaCl - CaSi).

4.1.2. Nitrure d'Aluminium AlN

Dans cette partie, Nous avons pu calculer pour le matériau AlN dans différentes structures rocksalt, CsCl, zinc blende, wurtzite, NiAs, h-MgO, AuCu et WC, la structure la plus stable, le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de rigidité B_0 ainsi que sa dérivée B'_0 en ajustant la courbe d'énergie totale en fonction de volume par l'équation d'état de Murnaghan [15] et les transitions de phases possible, en utilisant l'approche de la LDA. Dans tous les cas, le moment angulaire maximal du potentiel en harmoniques sphériques et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{\max} = 6$. Le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 10^{-7} Rydberg. Les rayons du muffin-tin (RMT), le nombre des ondes planes (PW) et les énergies cinétiques totales cut-off utilisées dans nos calculs, sont calculé automatiquement.

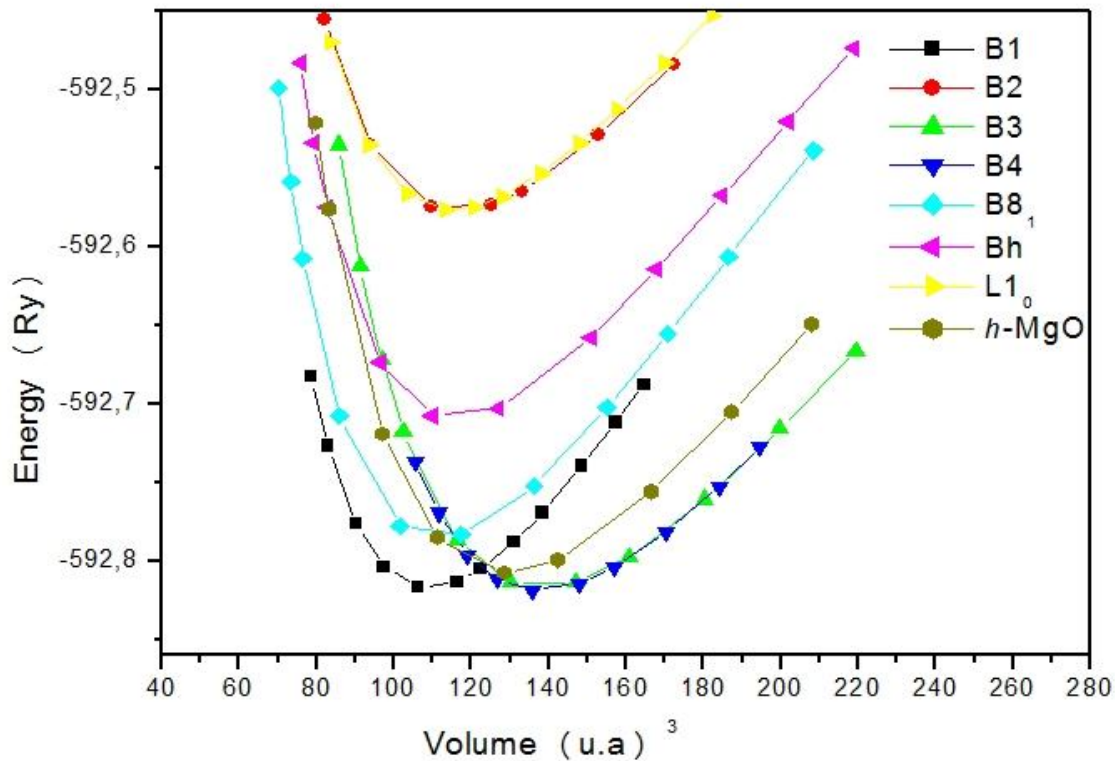


Figure.4.5. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les différentes phases étudiées pour AlN.

La figure 4.4 schématise la variation de l'énergie totale en fonction du volume de AlN dans les différentes structures étudiées. D'après les courbes de minimisation de l'énergie, nous montrons que la structure de wurtzite (w-AlN) représente la phase la plus stable ce qui est en bon accord avec Nakamura et al [16]. Nous montrons également que la structure de zinc blende de AlN (ZB-AlN) est métastable, elle possède une énergie légèrement supérieure à

celle du wurtzite ($\sim 0,0134$ eV/2 atomes). La différence d'énergie totale entre les minima de la courbe de wurtzite et de rocksalt est d'environ 0,148 (eV/2 atome) qui est en accord avec le résultat de Durandurdu (0,088 eV / 2 atomes) [17].

Tableau 4.4. Les paramètres structuraux du AlN dans différentes phases étudiées (paramètre du réseau a , c/a , paramètres internes u et le bulk modulus B_0 et sa dérivée B'_0) comparées avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Structure	a (Å)	c/a	B_0 (GPa)	B'_0	u
B1					
Our work	4.016		269.596	3.946	
Experiment	4.05 ^a		295 ^c , 221 ⁿ	3.5 ^c , 4.80 ⁿ	
Other works	4.068 ^b , 4.07 ^d , 4.03 ^e , 3.978 ^m		254.3 ^d , 256,89 ^e , 272 ^m		
B2					
Our work	2.585		198.557	3.979	
B3					
Our work	4.342		202.234	3.874	
Experiment	4.37 ^f , 4.38 ^h		202 ^g		
Other works	4.403 ^b , 4.377 ^e , 4.45 ⁱ , 4.382 ^j , 4.353 ^k , 4.302 ^m		194.028 ^e , 169.11 ⁱ , 212.4 ^j , 196 ^k , 209 ^m	3.89 ⁱ , 3.0916 ^j , 3.35188 ^k	
B4					
Our work	3.066	1.637	204.881	3.996	0.375
Experiment	3.111 ^o	1.601 ^o			0.3821 ^o
Other works	3.128 ^b , 3.092 ^j , 3.136 ^k , 3.096 ^l	1.596 ^b , 1.601 ^j , 1.58 ^k , 1.602 ^l	211,22 ^j , 191.85 ^k	4.38471 ^j , 1,65928 ^k	0.3811 ^j , 0.381 ^k
B8₁					
Our work	2.820	1.7	254.300	4.122	
Bh					
Our work	3.508	0.92	232.532	4.211	
L1₀					
Our work	3.603	0.73	209.588	4.268	
h-MgO					
Our work	3.308	1.22	211.206	3.835	0.5

^a Ref. [24],

^b Ref. [19] using (GGA),

^c Ref. [23],

^d Ref. [21] using FP-LAPW (GGA),

^e Ref. [25],

^f Ref.[26],

^g Ref.[27],

^h Ref.[18],

ⁱ Ref. [17] (GGA),

^j Ref. [28] FP-LMTO(LDA)

^kRef. [28] FP-LMTO (GGA),

^l Ref. [29] using FP-LAPW (LDA).

^m Ref. [30],

ⁿ Ref. [22],

^o Ref. [19].

Nous reportons au tableau 4.4 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du facteur c/a , du paramètre interne u , du module de compression ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

Les constantes de réseau de la structure wurtzite à l'équilibre sont $a = 3,128 \text{ \AA}$ et $c / a = 1,637$ et le paramètre interne $u = 0,375$. Dans le cas de B3 et B1, la constante de réseau est $4,342$ et $4,016 \text{ \AA}$, respectivement. Le bulk modulus $B_0 = 204,881, 202,234$ et $269,596 \text{ GPa}$ pour B4, B3 et B1, respectivement. Tous ces résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques [17-30], sauf que les paramètres de maille a sont très légèrement inférieur comparant avec ceux de littérature. Les légères différences observées en comparant nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature sont dues aux différentes formes du potentiel d'échange et de corrélation utilisés (LDA sous-estime le paramètre de maille par rapport à l'expérimental et le GGA le surestime). A notre connaissance, il n'existe pas de données disponibles pour les propriétés structurales de AlN dans les phases B2, B8₁, Bh, h-MgO et L1₀.

D'après le tableau 4.4, nous pouvons voir que le nitrure d'aluminium représente un bulk modulus important dans la structure de rocksalt.

La figure 4.5, nous permet de distinguer très clairement des transitions structurales de premier ordre, qui se produisent entre la phase zinc blende et les phases B1, h-MgO, B8₁, Bh, L1₀ et B2 et entre la phase wurtzite et les phases B1, h-MgO, B8₁, Bh, L1₀ et B2. Conformément à la technique décrite dans le chapitre 3, nous avons calculé les pressions de transition. Les résultats obtenus dans ce travail sont reportés au tableau 4.5 conjointement avec des valeurs expérimentales ainsi que des résultats théoriques.

Les figures. 4.6 et 4.7, illustrent l'enthalpie relative calculée par rapport au phases B3 et B4 respectivement en fonction de la pression pour toutes les phases de transition possibles. Les résultats obtenus montrent que le ZB-AlN subit six transitions à: $5.566, 18.027, 20.813, 76.180, 160.942$ et 170.733 GPa vers B1, h-MgO, B8₁, Bh, L1₀ et B2, respectivement.

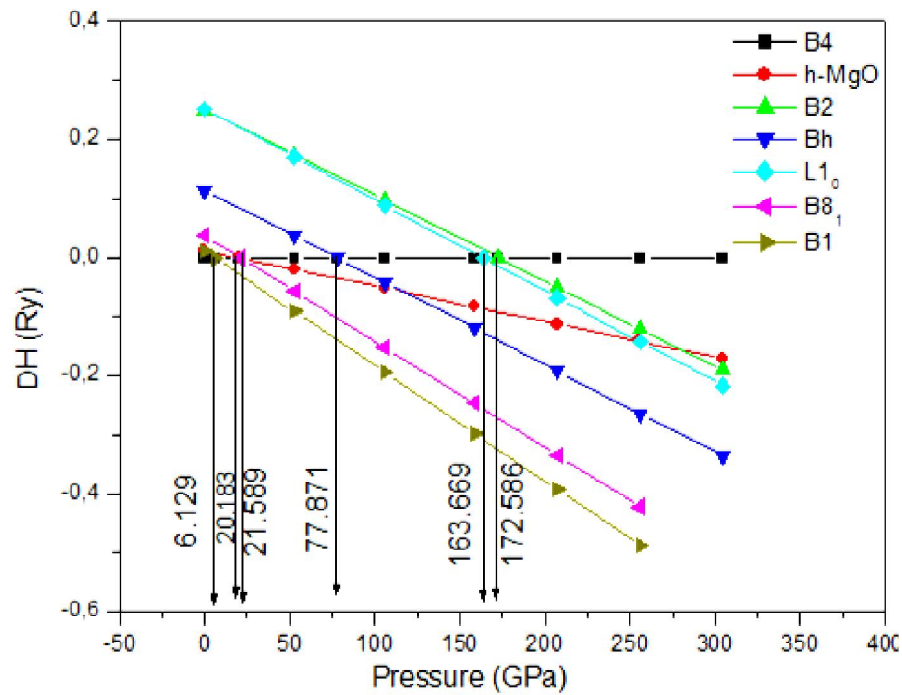


Figure. 4. 6. La variation de l'enthalpie ΔH (Ry) en fonction de pression (GPa) des différentes phases.

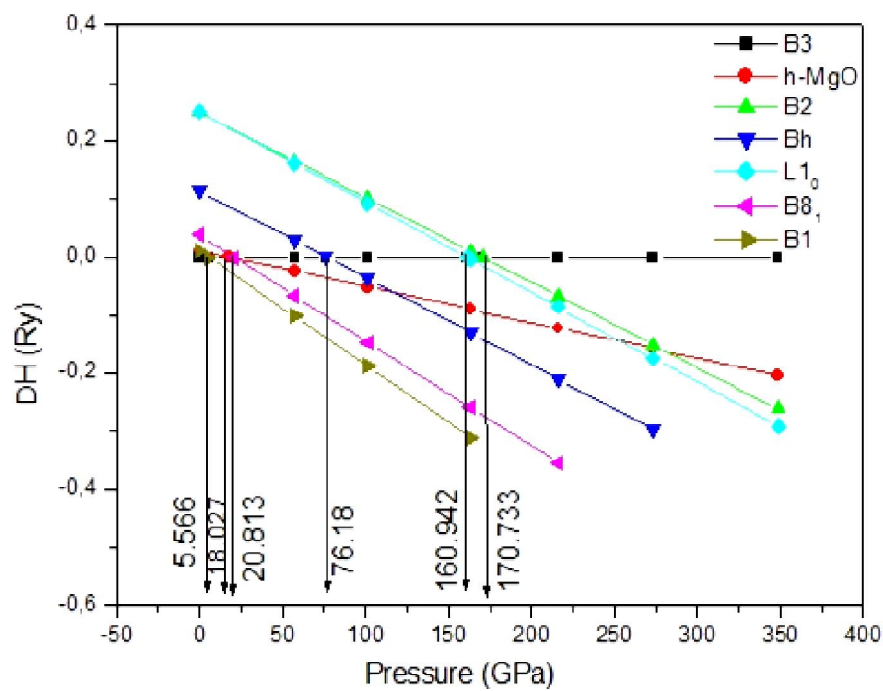


Figure. 4. 7. La variation de l'enthalpie ΔH (Ry) en fonction de pression (GPa) des différentes phases.

Table. 4.5. Calculated values of the transition pressure P_t (GPa) for AlN, compared to the other theoretical works.

	B4→B1	B4→h-MgO	B4→B8 ₁	B4→Bh	B4→L1 ₀	B4→B2
P_t (GPa)						
Our work	6.129	20.1823	21.589	77.871	163.669	172.586
Experiment	22.9 ^a , 14–16.6 ⁱ					
Other works	12 ^b , 12.8 ^c , 9.2 ^d					
	B3→B1	B3→h-MgO	B3→B8 ₁	B3→Bh	B3→L1 ₀	B3→B2
P_t (GPa)						
Our work	5.566	18.027	20.813	76.18	160.942	170.733
Other works	4.1 ^d , 5 ^e , 6.2 ^f , 7.1 ^g , 12 ^b , 12.75 ^h					

^a Ref. [31]. ^b Ref. [20]. ^c Ref. [32]. ^d Ref. [30]. ^e Ref. [33]. ^f Ref. [17]. ^g Ref. [25]. ^h Ref. [21]. ⁱ Ref. [24].

La pression qui permet la transition de la structure ZB-B3 à la structure B1 est 5.566 GPa, appartient à l'intervalle des résultats théoriques précédentes 4,1-7.1 GPa [17, 25, 30 et 33]. Nous pouvons également montrer que w-AlN subit six transitions à: 6.129, 20.183, 21.589, 77.871, 163.669 et 172.586 GPa à B1, h-MgO, B8₁, Bh, L1₀ et B2, respectivement. La pression de transition de la structure wurtzite à celle du rocksalt est plus petite 6,129 GPa par rapport aux résultats expérimentales [24, 31] et aux pressions trouvées par Robert Laskowski et al. [32] 12,8 GPa en utilisant la méthode plein potentiel LAPW+LO avec la GGA et obtenus par Xiao et al [20] en utilisant la GGA 12 GPa.

Bien que l'écart s'amplifie pour la pression de transition, nos résultats restent de qualité comparable à ceux obtenus par Jorge Serrano et al [30]. L'écart prononcé entre les valeurs théoriques et mesurées des pressions de transition, peut être attribué au fait qu'on traite des grandeurs nécessitant des dérivées, qui sont très sensibles aux faibles variations dans les valeurs d'énergie. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques dans la littérature pour comparer nos pressions qui induisent des transitions de la phase B4→ h-MgO, B4→ B8₁, B4→ Bh, B4→ L1₀ et B4→B2 et de la phase B3→ h-MgO, B3→ B8₁, B3→ Bh, B3→ L1₀ et B3→ B2.

La deuxième partie :

Les résultats obtenus dans la première partie, confirme la stabilité du binaire ScN et AlN dans les structures rocksalt et wurtzite, respectivement, et montrent la possibilité des transitions de phase de ces dernières sous certaines pression vers d'autres structures cristallines. Cependant, Dans cette partie, on va étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du mélange de ces deux matériaux binaire (ScN, AlN), en jouant sur la concentration de scandium dans l'alliage ScAlN.

4.2. Les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage

Sc_xAl_{1-x}N

Nous avons représenté notre système par une supercellule de 8 atomes. La relaxation de grandes supercellules s'avère hors de notre portée car on ne dispose pas de moyens de calculs très puissants compte tenu du temps de calcul prohibitif nécessaire à sa réalisation.

4.2.1 Les propriétés structurales

Nous avons étudié la stabilité des binaires ScN et AlN ainsi celle du leur alliage ternaire Sc_xAl_{1-x}N pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 dans les structures rocksalt et zinc blende et pour $x = 50\%$ dans la structure wurtzite. La figure 4.8 confirme la stabilité de composés binaire AlN et ScN dans les structure wurtzite et rocksalt respectivement. L'alliage équimolaire Sc₅₀Al₅₀N se stabilise dans la phase rocksalt. Cette dernière est légèrement favorisée par rapport à la structure de wurtzite ($\sim 0,143$ eV / 2 atomes).

Les différentes grandeurs déduites de l'ajustement des courbes E(V) des trois phases en utilisant l'équation d'état du Murnaghan pour les concentrations de Scandium sont résumées au tableau 4.6. Les valeurs estimées en utilisant la loi de Vegard [38] et les résultats expérimentales et théoriques correspondantes y sont également reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

Le paramètre de maille de la phase rocksalt de Sc_xAl_{1-x}N (RS-Sc_xAl_{1-x}N) pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$ et de la phase wurtzite de Sc_{0,50}Al_{0,50}N (w-Sc₅₀Al₅₀N) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [19, 24 et 35] et théoriques [8, 10, 28, 34, 36, 37]. L'étude de ce type d'alliage est très récente et aucune étude expérimentale ou théorique de la structure zinc blende (ZB-Sc_xAl_{1-x}N) n'a été faite. On remarque que le bulk modulus B_0 du composé AlN

dans les trois phases B1, B3 et B4 est plus grand que celui de ScN dans ces phases respectivement. Nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas des données de B_0 disponibles dans la littérature pour les concentrations de scandium de 25%, 50% et 75% dans ces phases.

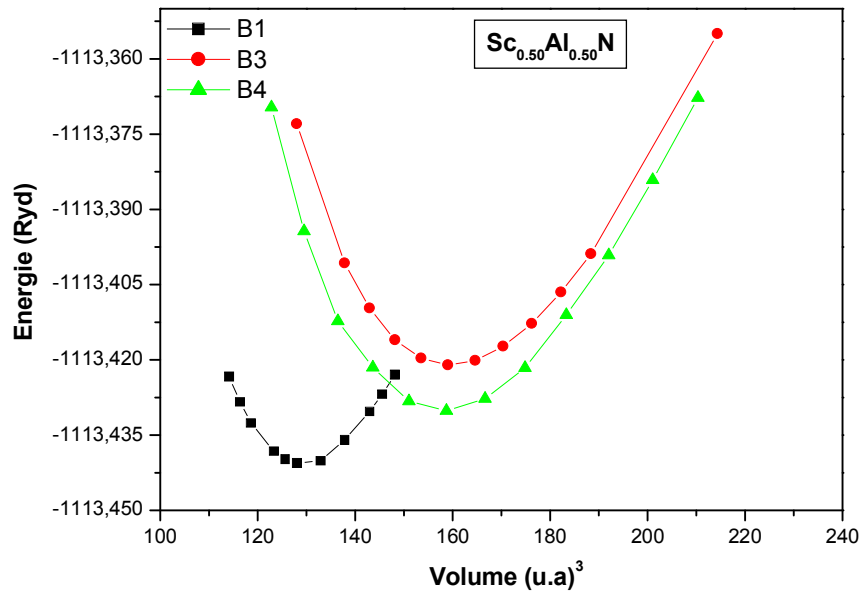


Figure. 4.8. Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les phases rocksalt, zinc blende et wurtzite du matériau $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$.

Tableau 4. 6. Les valeurs moyennes des paramètres structurales à l'équilibre (paramètre de maille a (Å) le bulk modulus B_0 (GPa) et sa dérivé B'_0 de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour les différentes concentrations x de Sc dans les phases B1, B3 et B4.

	$\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N} \ (0 \leq x \leq 1)$				
	AlN	$\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$	$\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	$\text{Sc}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$	ScN
Rocksalt (B1)					
a (Å)	4.016	4.140	4.245	4.341	4.437
Other works	4.05 ^a , 4.067 ^b	4.205 ^b	4.3 ^c , 4.323 ^b	4.425 ^b	4.5 ^c , 4.521 ^b

a (Å) Vegard law	4.016	4.121	4.226	4.332	4.437
B ₀ (GPa)	269.596	250.181	236.944	227.237	207.087
Other works	295 ^d , 256.89 ^e				182±40 ^f
B' ₀	3.946	3.335	4.503	5.136	3.601
Zinc blend (B3)					
a (Å)	4.342	4.448	4.556	4.662	4.761
Other works	4.37 ^g , 4.377 ^e				4.892 ⁱ
a (Å) Vegard law	4.342	4,447	4,551	4,656	4.761
B ₀ (GPa)	202.234	181.201	163.258	150.168	142.225
Other works	202 ^h , 194.028 ^e				137.692 ⁱ
B' ₀	3.874	3.416	3.625	3.625	3.634
Wurtzite (B4)					
a (Å)	3.066		3.210		3.380
Other works	3.111 ^l , 3.136 ^m		3.295 ⁿ , 3.38 ^o		3.45 ^k , 3.502 ⁱ
c/a	1.637		1.615		1.6
Other works	1.601 ^l , 1.58 ^m		1.53 ⁿ , 1.48 ^o		1.6 ^j , 1.566 ⁱ
u _{Al}	0.375		0.373		
	0.381 ^l , 0.381 ^m		0.359 ⁿ		
u _{Sc}			0.376		0.388

		0.422 ⁿ	0.383 ⁱ , 0.377 ^k
B_0 (GPa)	204.881	158.110	148.84
Other works	211,22 ^m , 191.85 ^m		132.91 ^k , 140.351 ⁱ
B'_0	3.996	3.573	3.634

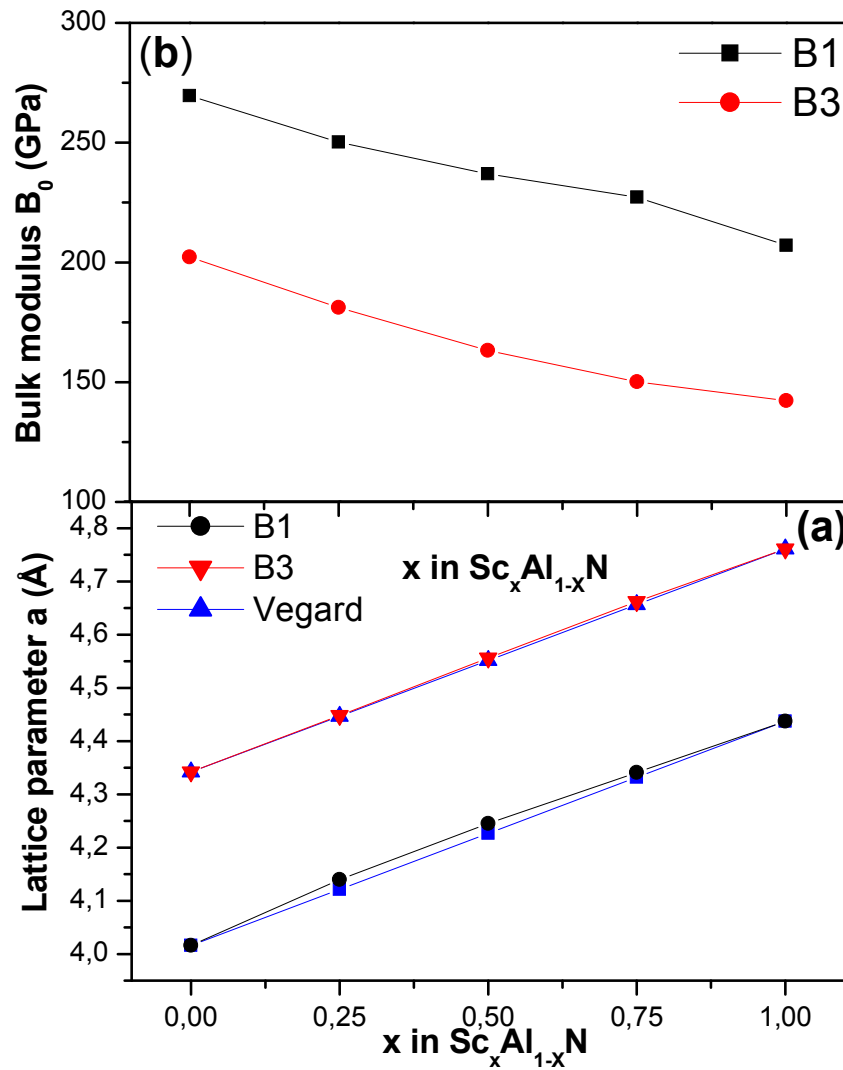
^a Ref [24] experimental^b Ref [34] theoretical.^c Ref [35] experimental.^d Ref [30] experimental.^e Ref [25] theoretical.^f Ref [11] experimental.^g Ref [26] experimental.^h Ref [27] experimental.ⁱ Ref [10] theoretical.^j Ref [7] theoretical.^k Ref [8] theoretical.^l Ref [19] experimental.^m Ref [28] theoretical.ⁿ Ref [36] theoretical.^o Ref [37] theoretical.

Figure. 4.9. Evolution de (a) la valeur moyenne du paramètre de réseau à l'équilibre et (b) le bulk modulus en fonction de la concentration x dans l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

La figure 4.9 (a) représente l'évolution du paramètre de réseau moyen à l'équilibre dans l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la teneur en scandium avec la règle de Vegard. Ces valeurs ont été obtenues en considérant les différentes configurations rocksalt et zinc blende utilisées pour les concentrations suivantes $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1. En examinant cette courbe il apparaît clairement que nos valeurs calculées de la structure zinc blende sont très proches de celle prédites par la règle de Vegard, par contre les valeurs moyens du paramètre du réseau de la structure rocksalt représentent une faible déviation de la linéarité (bowing parameter) de l'ordre de $-0.074 \text{ \AA}$. D'autre part, nous montrons que le paramètre de la maille moyen croît avec l'augmentation de la fraction molaire x dans les deux structures rocksalt et zinc blende.

La variation du bulk modulus des deux structures en fonction de la concentration x de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ est représentée dans la figure 4.9 (b). Nous observons que le bulk modulus des deux phases RS- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ -et zb $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ diminue avec l'augmentation de la concentration de Sc.

Nous savons tous que les paramètres et les phénomènes physiques liés au matériau semi-conducteur utilisés à la détection, jouent un rôle très important sur l'efficacité et le rendement des détecteurs. Cependant, le choix judicieux du matériau est donc obligatoire afin d'améliorer les performances du détecteur. L'efficacité de détection du matériau est liée à sa densité et à son numéro atomique qui doivent être élevés pour avoir un bon pouvoir d'arrêt des photons incidents.

Tableau.4.7. La structure cristalline, taux de remplissage et le nombre atome pour ScN, Ge, Si, CdTe et CdZnTe.

	ScAlN	Ge	Si	CdTe	CdZnTe
La structure cristalline	rocksalt	diamant	diamant	Zinc blende	Zinc blende
Le taux de remplissage	0.34	0.34	0.34	0.74	0.74
Nombre atomique	21-13-7	32	14 ^p	48-52	48-30-52
$a_0(\text{\AA})$	4.245	5.658	5.431	6.48	6.41
$B_0(\text{GPa})$	236.944	75	98	44	176.79

Le paramètre de maille a_0 du ScAlN est petit par rapport à celui du Si, Ge, CdTe et CdZnTe ce qui montre que sa densité est faible, donc la probabilité d'interaction des rayonnements est moins que celle dans les autres matériaux. Car les relations qui décrivent l'interaction entre le rayonnement et la matière montrent que le taux d'interaction est proportionnel à la densité et au nombre atomique Z . D'un autre côté la compacité de la structure cristalline joue un rôle important dans la détection. La structure B3 est plus compacte que celle du diamant et rocksalt.

Le module de compressibilité B_0 du ScAlN est plus grand que celui du Si, celui du Ge et du CdTe et CdZnTe, ce qui lui donnera l'avantage d'être un matériau de grand résistance et idéal pour la fabrication d'un détecteur solide qui résiste pendant une longue durée ainsi pour la détection des rayonnements à hautes énergies.

4.2.2. Structure de bandes électroniques

La nature et la largeur du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée aux structures Rocksalt, Zinc blende et wurtzite respectivement, en utilisant les constantes de réseaux calculés à l'état d'équilibre. L'origine des énergies est prise au niveau de Fermi (E_F) qui coïncide avec le sommet de la bande de valence.

Les valeurs de l'énergie interdite des trois structures étudiées de l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour les différentes fractions molaire de Scandium sont représentées dans le tableau 4.8. Les résultats des composés binaires sont comparés avec ceux de l'expérience et des travaux théoriques. Il n'y a aucun résultat pour les alliages RS- $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$, ZB- $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ et W- $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$.

➤ La structure rocksalt

Pour une fraction molaire de scandium de 0, l'énergie de la bande interdite de l'alliage RS- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ est de l'ordre de 4.799 eV. Quand cette dernière vaut 1, le gap est de l'ordre de -0.192 eV. Cet intervalle de gap donne une émission dans le spectre qui peut aller de l'ultra-

violet à l'infrarouge en passant par le visible, ce qui rend l'alliage RS-ScAlN candidat potentiel dans la réalisation de photodiode fonctionnant dans l'ultra-violet et le visible.

L'énergie du gap de RS-AlN est 4.799 eV, ce qui est en bon accord avec Zhao Yong-Jiao et al. (4.47 eV) [39]. Par contre, celle obtenue pour le RS-ScN est sous-estimée en comparaison avec la valeur expérimentale de D. Gall et al (1.3 ± 0.3 eV) [43]. Ceci est justifié par la raison que la LDA sous-estime le gap. Pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , l'énergie de gap de RS-Sc_xAl_{1-x}N est 1.908, 0.512 et 0.215 eV, respectivement.

La figure 4.10 montre que la structure de bande de rocksalt représente un gap direct au point Γ pour Sc_xAl_{1-x}N pour les compositions $x = 0,25, 0,5$, et de $0,75$. C'est-à-dire que les transitions entre les bandes de valence et de conduction sont radiatives. Cette caractéristique leur confère des propriétés optiques remarquables; l'émission de photons par recombinaison des porteurs en excès permet leur utilisation pour la fabrication de diodes lasers ou électroluminescentes et le bon rendement de conversion de photons en électrons peut être utilisé dans la photo-détection (photovoltaïque).

Les deux binaires ScN et AlN ont un gap indirect à Γ -X pour ce qui implique une recombinaison non radiative entre la bande de valence et la bande de conduction. De ce fait, ils possèdent un très faible rendement d'émission lumineuse et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces.

➤ La structure zinc blende

Pour une fraction molaire de scandium de 0, l'énergie de la bande interdite de l'alliage ZB-Sc_xAl_{1-x}N est de l'ordre de 3.281 eV. Quand cette dernière vaut 1, le gap est de l'ordre de 2.087 eV. Cet intervalle de gap donne une émission dans le spectre qui peut aller de l'ultra-violet au visible. La valeur trouvée du gap de ZB-AlN 3.281 eV est en bon accord avec les autres calculs théoriques 3.24 eV [29], mais inférieure par rapport aux résultats expérimentaux 5.34 eV [40, 41, 42], ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime la valeur du gap.

Les énergies du gap du ternaire Sc_xAl_{1-x}N dans la structure zinc blende pour les différentes concentrations de scandium $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont plus grande par rapport à ceux obtenues

dans la structure rocksalt. L'alliage ZB-Sc_xAl_{1-x}N passage du gap indirect pour x = 0 et 0.25 au gap direct pour x = 0.5, 0.75 et 1.

Tableau 4.8. Bands d'énergies interdite E_g de l'alliage Sc_xAl_{1-x}N au volume d'équilibre.

	E _g (eV)								
	Rocksalt (B1)			Zinc blend (B3)			Wurtzite (B4)		
	Our work		Other works	Our work		Other works	Our work		Other works
AlN	Indirect	4.799	4.47 ^a	Indirect	3.281	5.34 ^b ,	Direct	4.620	6.28 ^f ,
	gap Γ -X			gap Γ -X		3.24 ^c	gap Γ - Γ		4.73 ^g ,
Sc _{0.25} Al _{0.75} N	Direct	1.908		Indirect	3.562				6.47 ^h
	gap Γ - Γ			gap Γ -X					
Sc _{0.5} Al _{0.5} N	Direct	0.512		Direct	2.903		Direct	3.441	
	gap Γ - Γ			gap Γ - Γ			gap M- M		
Sc _{0.75} Al _{0.25} N	Direct	0.215		Direct	2.805				
	gap Γ - Γ			gap Γ - Γ					
ScN	Indirect	-0.192	1.3 $\pm$	Direct	2.087		Indirect	2.912	2.9 ⁱ
	gap Γ -X		0.3 ^d ,	gap W-W			gap M- Σ		
			-0.15 ^e						

^a Ref [39] theoretical,

^b Ref [40][41][42] experimental,

^c Ref [29] theoretical

^d Ref [43] experimental,

^e Ref [13] theoretical,

^f Ref [44] experimental,

^g Ref [45] theoretical,

^h Ref [46] theoretical,

ⁱ Ref [47] theoretical

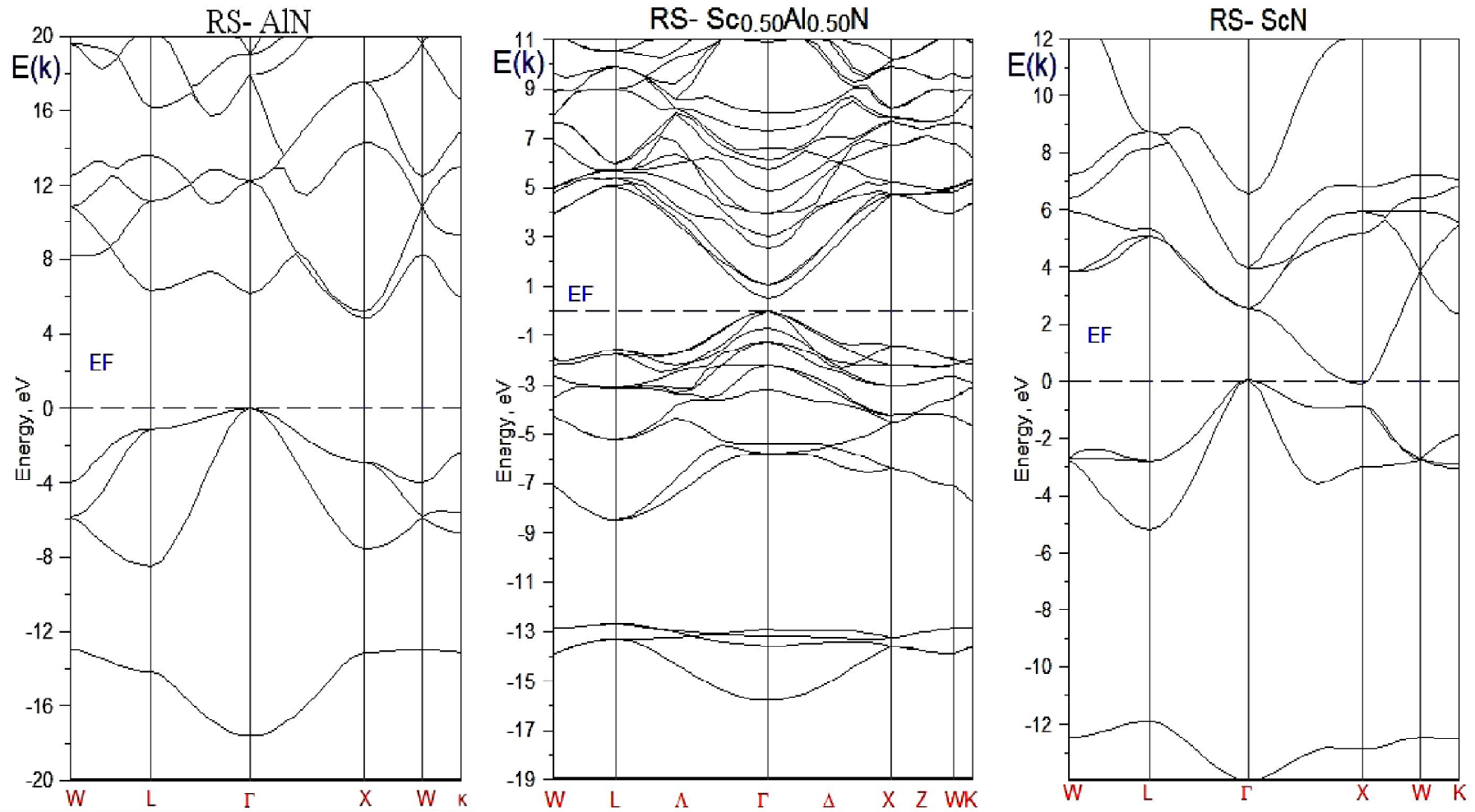


Figure.4.10. Structure de bandes électroniques de RS- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ calculées avec la méthode FP-LMTO+LDA pour $x=0.0$, 0.50 , and 1.0 . L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

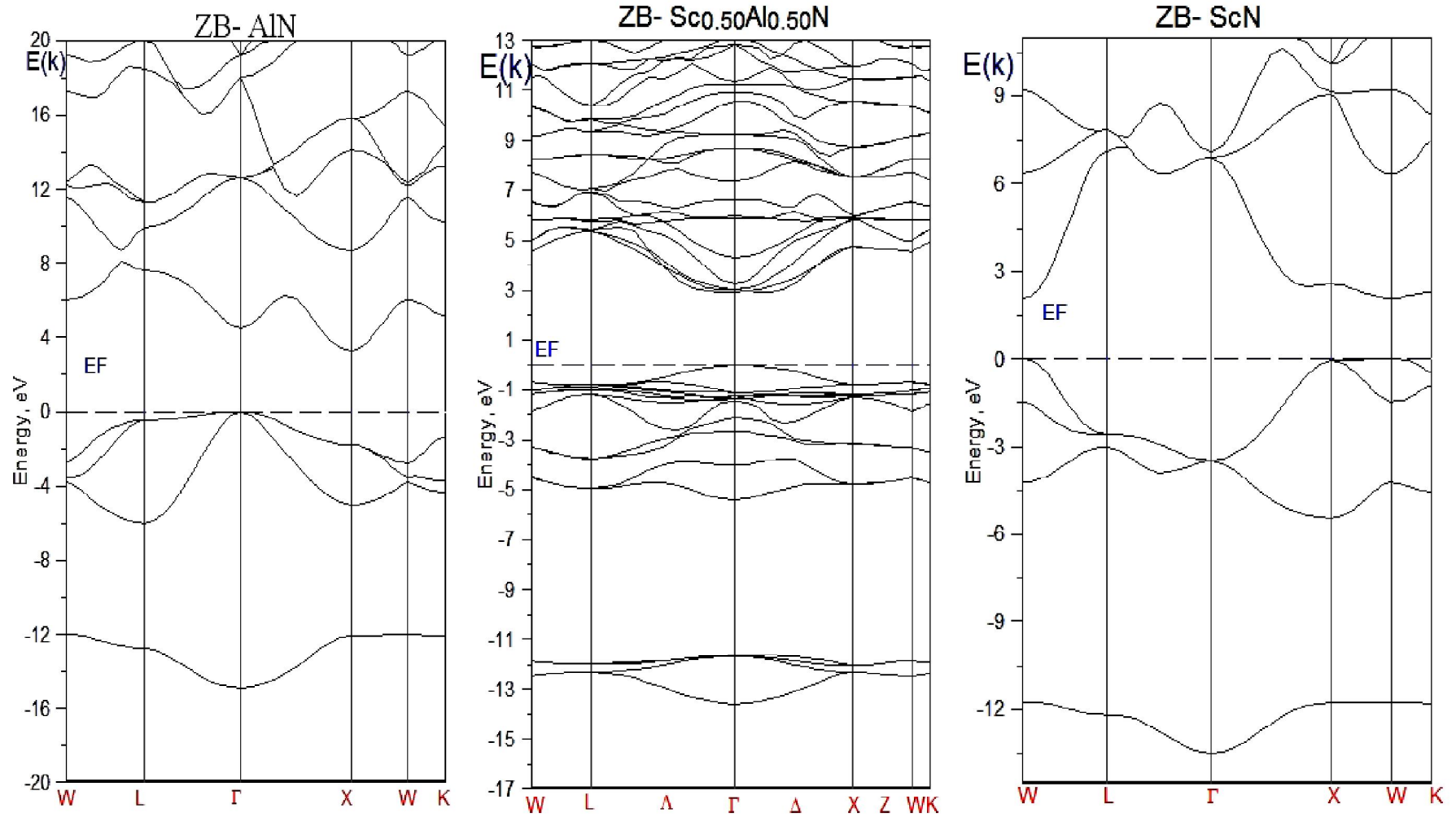


Figure. 4. 11. Structure de bandes électroniques de ZB- Sc_xAl_{1-x}N pour x= 0.0, 0.50 and 1.0 calculées avec la méthode FP- LMTO+LDA. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

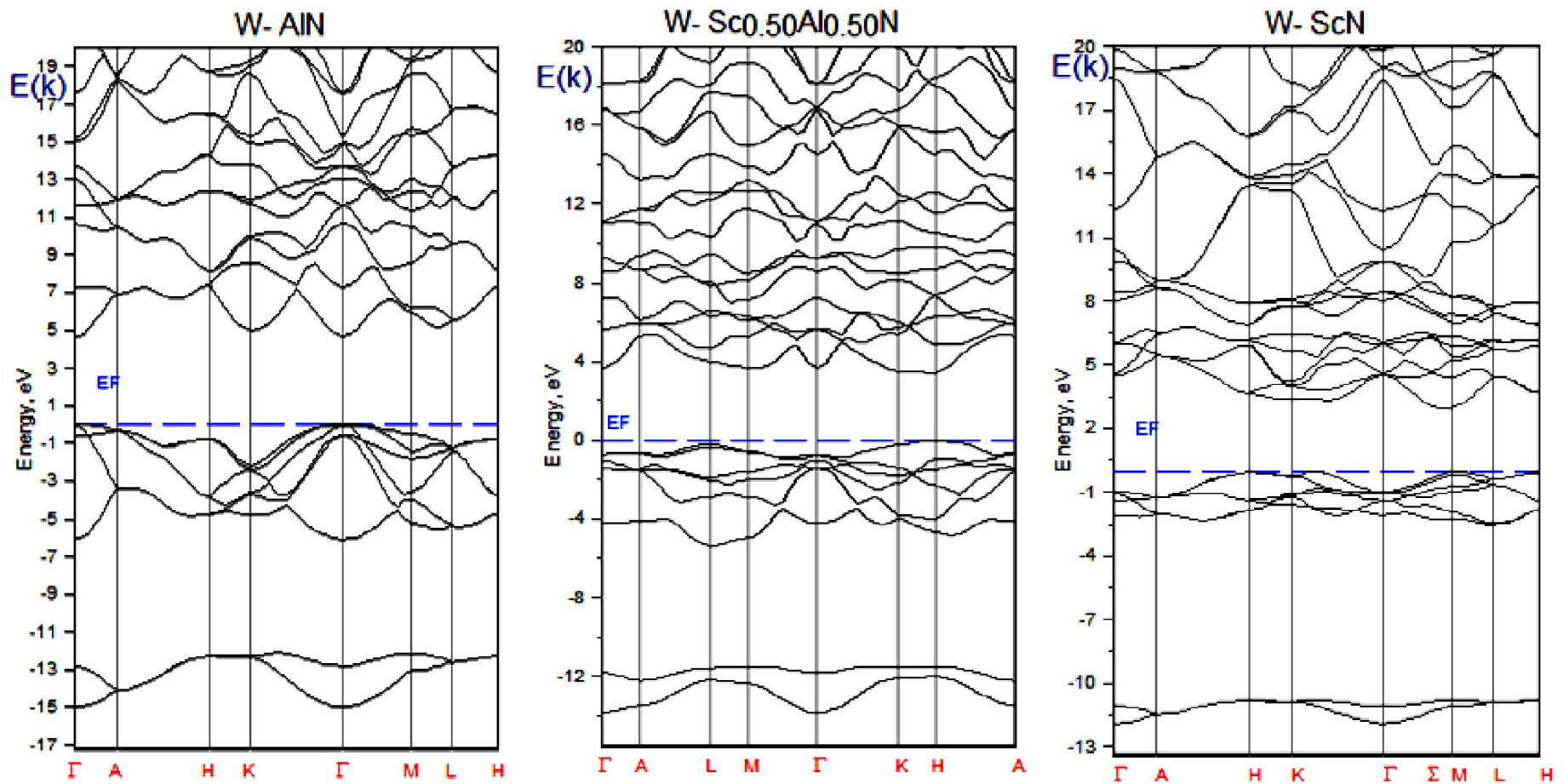


Figure.4.12. Structure de bandes électroniques de $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour $x=0.0, 0.50$, and 1.0 calculées avec la méthode FP-LMTO+LDA. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

➤ La structure wurtzite

Les binaires W-AlN et W -SCN ont un gap direct en Γ et un gap indirect à M- Σ , respectivement. Les résultats que nous avons obtenus pour l'énergie de gap sont 4.620, 3.441 et 2.912 eV pour les matériaux AlN, $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ et Sc, respectivement. Les résultats de w-AlN est en bon accord avec les autres calculs théoriques [45], mais inférieure aux valeurs expérimentales (6.28eV) [44]. Ce désaccord peut être expliqué par l'utilisation de l'approximation LDA qui sous-estime le gap.

Afin de visualiser la variation du gap en fonction de la fraction molaire de scandium, nous avons tracé la figure 4.13 pour les deux structures RS et ZB - $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$. D'après la figure 4.13. Nous montrons que l'énergie du gap diminue avec l'augmentation de la concentration de Sc dans l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

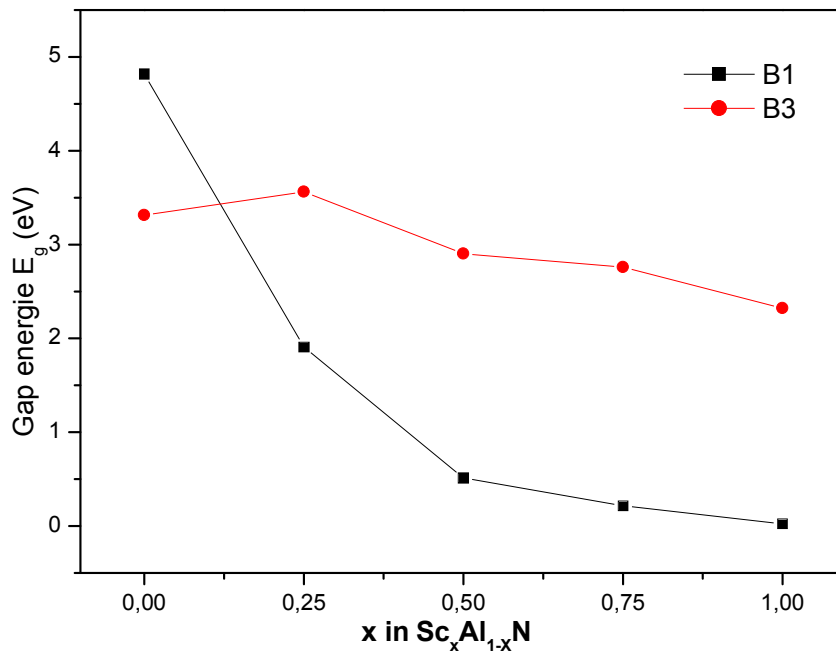


Figure. 4.13. Evolution de l'énergie du gap du ternaire RS et ZB - $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la concentration de Sc.

4.2.3. Les propriétés optiques

Dans cette étape, en utilisant la DFT-LDA, nous avons calculé à pression zéro les propriétés optiques de $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour différentes concentrations de Sc ($x = 0, 25, 50, 75$ et 100%) dans la structure rocksalt. Les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, l'indice de réflexion $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ sont obtenue à partir de la fonction diélectrique optique $\varepsilon(\omega)$ (voir chapitre 4).

Les propriétés optiques calculés à l'état d'équilibre sont représentés dans les figures 4.14 – 4.20 dans un intervalle d'énergie allant jusqu'à 20 eV. La figure 4.14 montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ de la structure RS- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour les différentes concentrations en Sc. La courbe de $\varepsilon_2(\omega)$ indique que le premier point critique de la fonction diélectrique (seuil d'absorption) se produit à 6.3, 2.04, 0.8, 0.4 et 0.3 eV pour les concentration $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1, respectivement. Ces points représentent le fractionnement $\Gamma_v - X_c$ pour les deux binaires AlN et ScN et le fractionnement $\Gamma_v - \Gamma_c$ pour les alliages RS- $\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$, RS- $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ et RS- $\text{Sc}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$. Ceci donne l'énergie de seuil des transitions optiques directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ce qui est connue sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

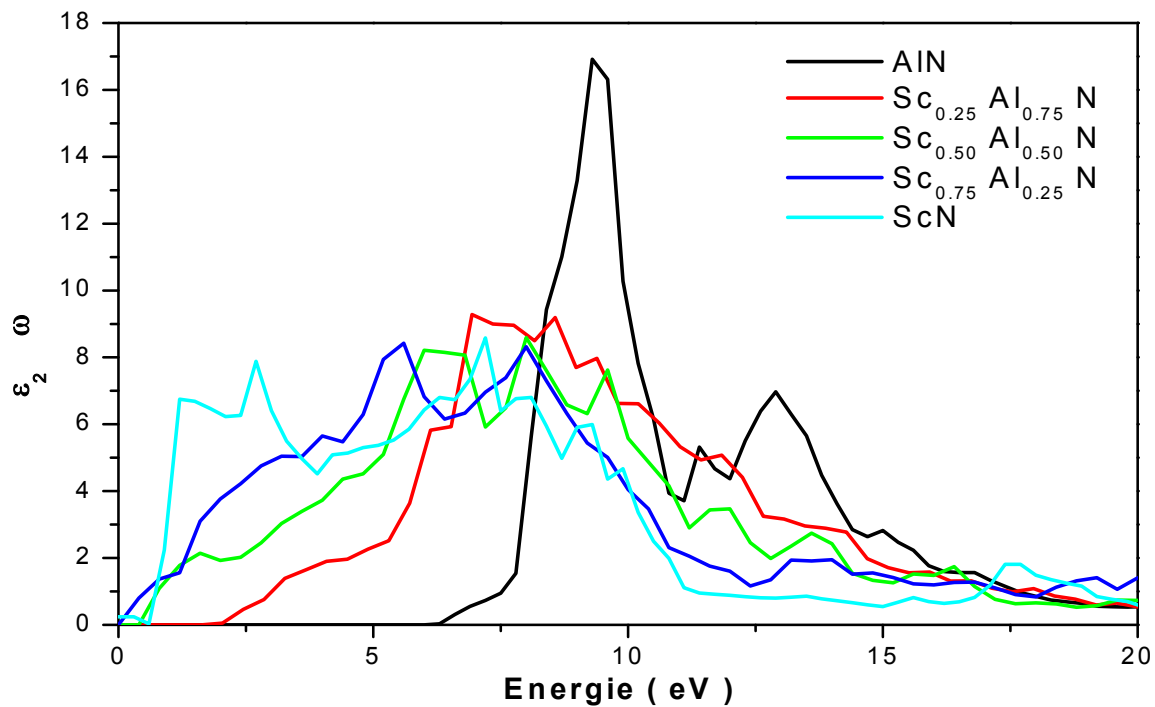


Figure 4.14. La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les différentes concentrations x du Sc en ScAlN pour la phase de rocksalt.

En dessous de ces énergies du photon incident, pour chaque concentration, le semi-conducteur ScAlN est transparent ($\varepsilon_2 \approx 0$). Au-delà de ces points, la courbe augmente rapidement, ce qui est dû au fait que le nombre de points critiques contribuant à $\varepsilon_2(\omega)$ augmente brusquement.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est donné par la limite inférieure de l'énergie de $\varepsilon_1(\omega)$ comme la montre la figure 4.15. Les valeurs calculées des constantes diélectriques statiques sont données dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9. Les constants diélectriques statiques et les indices de réfractions pour le RS-ScAlN

	AlN	Sc _{0.25} Al _{0.75} N	Sc _{0.50} Al _{0.50} N	Sc _{0.75} Al _{0.25} N	ScN
$\varepsilon_1(0)$	2.708	3.478	4.476	5.306	-5
$n(0)$	1.646	1.865	2.116	2.303	0.053

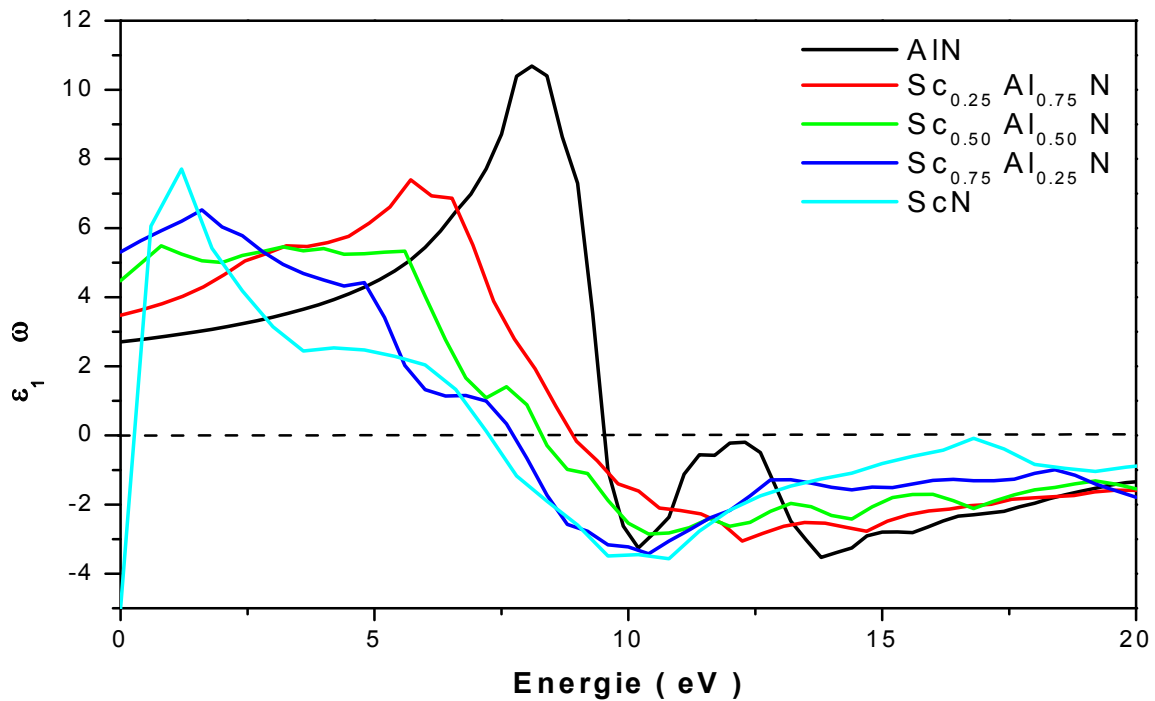


Figure 4.15. La partie réelle de la fonction diélectrique pour les différentes concentrations x du Sc en ScAlN pour la phase de rocksalt.

Comme la LDA sous-estime la largeur du gap, les propriétés optiques devraient être inférieures à celles déduites par l'expérimental, car les transitions inter-bandes qui sont responsables de la structure de fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ sont obtenue à partir de la structure de bandes.

Les figures 4.16- 4.19 représentent la variation de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient de réflexion $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption optique respectivement en fonction de l'énergie du photon incident pour chaque composition de x.

➤ L'indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction est utile lorsque l'on étudie des structures laser car le confinement optique, et donc la propagation des photons dans le guide d'onde, en dépendent.

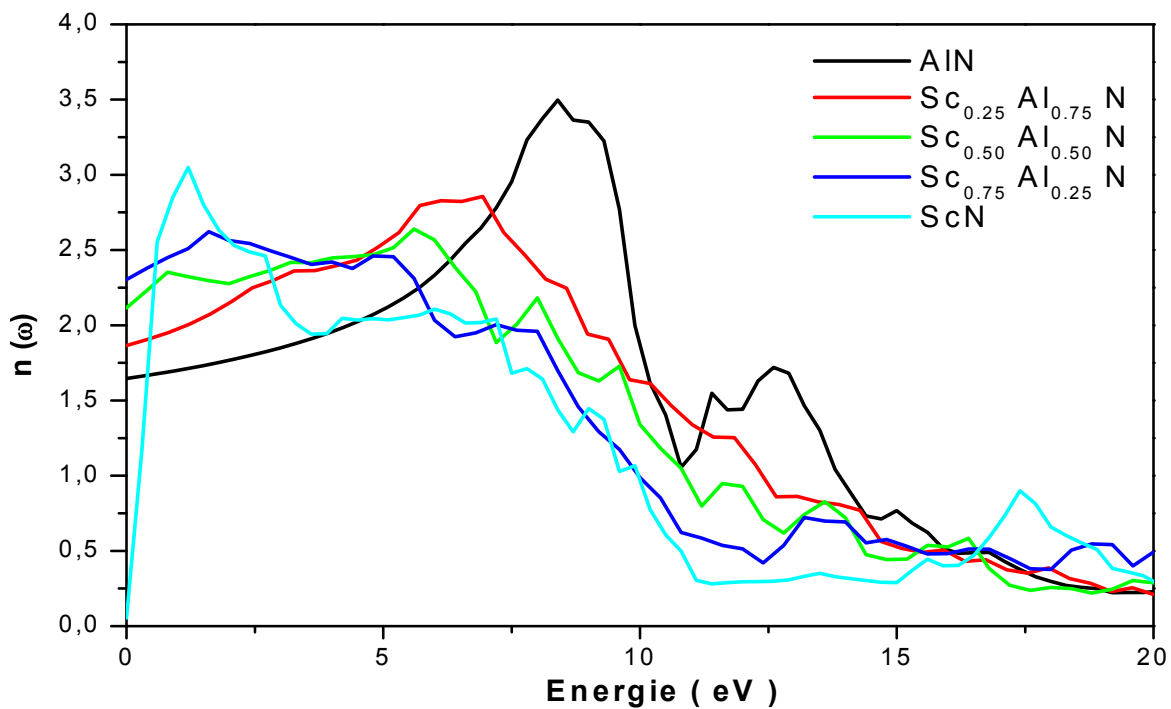


Figure 4.16. La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les différentes concentrations x du Sc en ScAlN pour la phase de rocksalt.

La figure 4.16 montre la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incident. L'indice de réfraction statique $n(0)$ de chaque composition de x est donné dans le tableau 4. Nous remarquons que les valeurs de $n(\omega)$ pour les cinq structures augmentent avec l'augmentation de l'énergie de photon dans la région de transparence (au

dessous de l' énergie de seuil du premier point critique de la fonction diélectrique) pour atteindre des pics dans l'ultraviolet à environ de 8.4 , 6.9 et 5.6 eV pour le RS-AlN, RS-Sc_{0.25}Al_{0.75}N et RS-Sc_{0.50}Al_{0.50}N, respectivement, et dans l'infrarouge à environ de 1.6 et 1.2 eV pour le RS-Sc_{0.75}Al_{0.25}N et le RS- ScN, respectivement. Nous constatons qu'au fur et à mesure la concentration du composant Sc augmente les pics d'absorption tends vers l'infrarouge.

➤ Le coefficient d'extinction

D'après la figure 4.17, nous remarquons que le coefficient d'extinction est proportionnel au coefficient d'absorption $\alpha(\omega) = 2\omega k/c$ et inversement proportionnel à la concentration du Sc dans le matériau RS- Sc_xAl_{1-x}N.

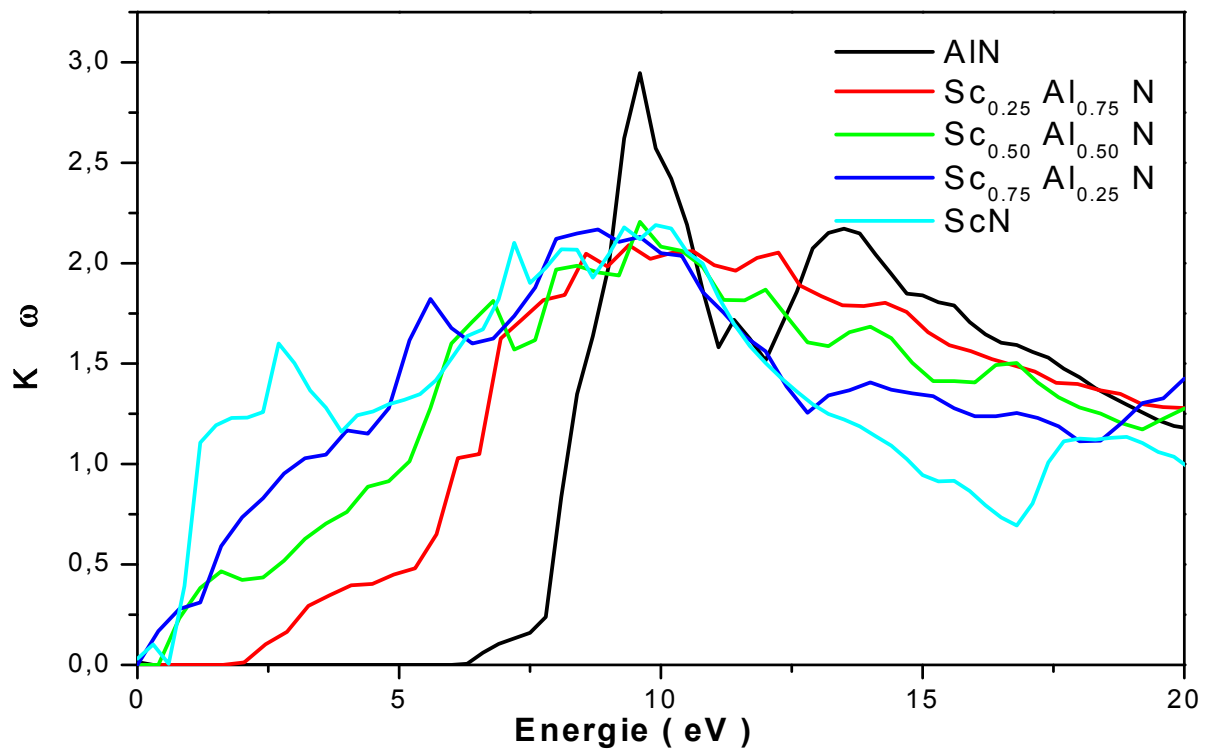


Figure 4.17. La variation de coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les différentes concentrations x du Sc en ScAlN pour la phase de rocksalt.

➤ Le coefficient de réflexion

En exploitant les résultats de la figure 4.18, nous observons que la réflectivité maximale se produit dans les domaines d'ultraviolet où l'énergie varie entre [8.4, 9.3 eV], [6.9, 8.6 eV], [6, 8

eV] et [5.6, 8 eV] pour le binaire AlN et les composant $x=0.25, 0.50$ et 0.75 , respectivement. Pour le binaire ScN la réflectivité maximale se produit dans le domaine de l'infrarouge [1.2, 2.6 eV]. En comparant les courbes de réflexions et d'absorptions, nous remarquons que l'absorption est proportionnelle à la réflectivité (sachant que ε_1 et ε_2 sont liés par les relations de Kramers Kröning).

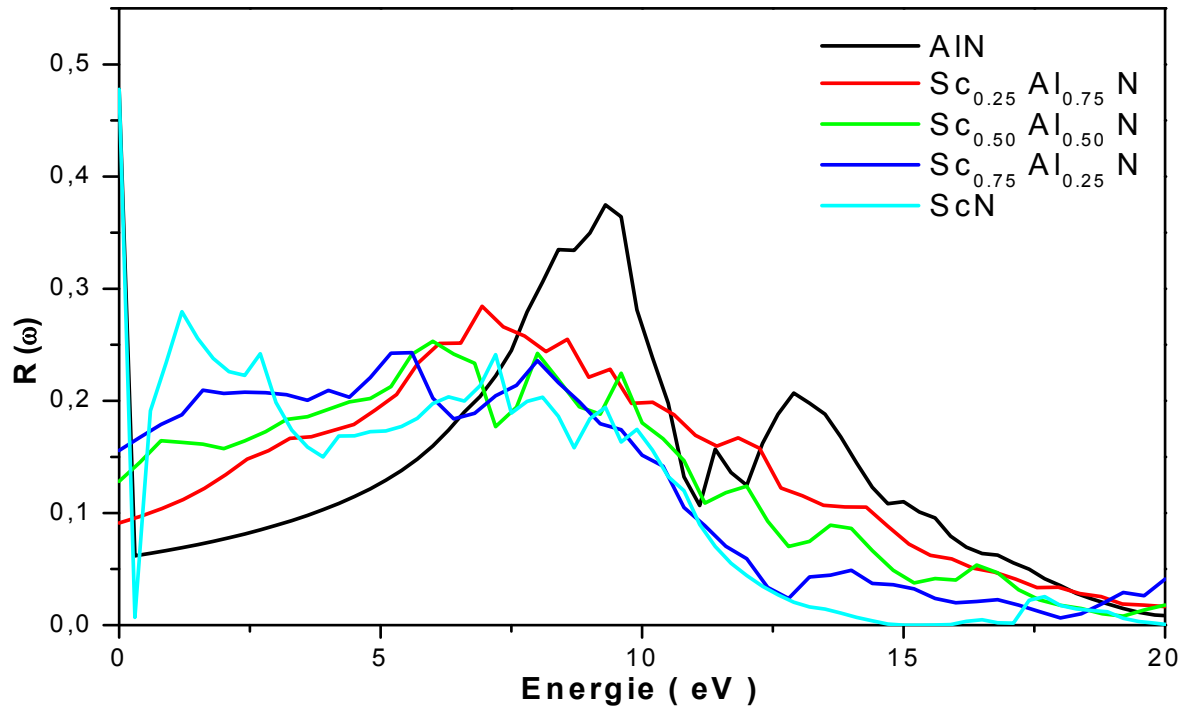


Figure 4.18. La variation de l'indice de réflectivité en fonction de l'énergie pour les différentes concentrations x du Sc en ScAlN pour la phase de rocksalt.

➤ Le coefficient d'absorption

Dans la figure 4.19, nous avons étudié la variation du coefficient d'absorption dans un intervalle d'énergie proche de celui du gap pour chaque matériau. Nous remarquons qu'au dessous de l'énergie du gap de chaque matériau de composition x , ce dernier devient transparent au rayonnement incident donc le coefficient d'absorption est nul. Au delà des énergies suivantes (6.3, 2.04, 0.8, 0.4 et 0.3 eV) qui sont légèrement supérieures aux énergies des bandes interdites (4.79, 1.908, 0.51 0.21 et -0.19 eV) de l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ pour les x (0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1) respectivement, le coefficient d'absorption commence à apparaître.

Pour les deux semi-conducteurs binaires AlN et ScN dans la structure rocksalt (fig. 4.20), le processus d'absorption est indirect qui est dû à la nature de leur gap indirect. Ce processus

s'explique par la transition indirecte qui fait intervenir un photon et un phonon car les extrema des bandes de valence et de conduction sont extrêmement éloignés dans l'espace k ($\Gamma - X$). Le seuil d'absorption pour la transition indirecte entre les extrema des bandes est à

$\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$, à cette énergie ($\hbar\omega$), un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron libre, un trou libre, et un phonon d'énergie $\hbar\Omega$ où Ω est la fréquence d'un phonon émis.

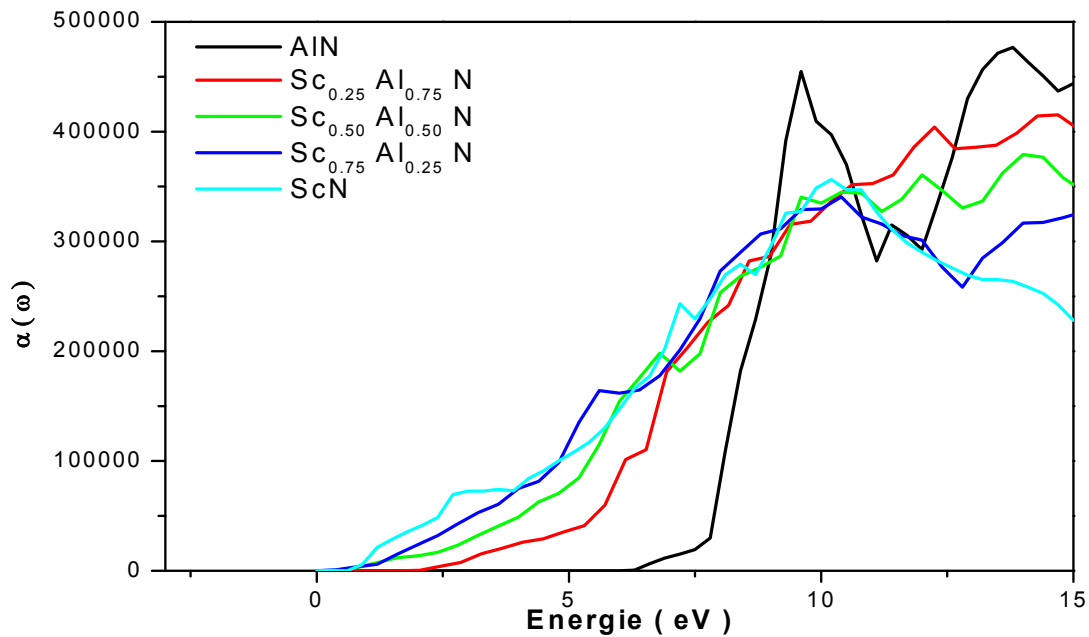


Figure 4.19. Le coefficient d'absorption pour les différentes concentrations x du Sc en ScAlN pour la phase de rocksalt.

Comme nous pouvons aussi constater que le coefficient d'absorption est inversement proportionnel à la concentration du Sc dans l'alliage $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

Concernant les ternaires RS- $\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$, RS- $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ et RS- $\text{Sc}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ qui ont un gap direct à Γ , Le processus d'absorption est direct (fig.4.21) où le photon absorbé crée un exciton (électron - trou).

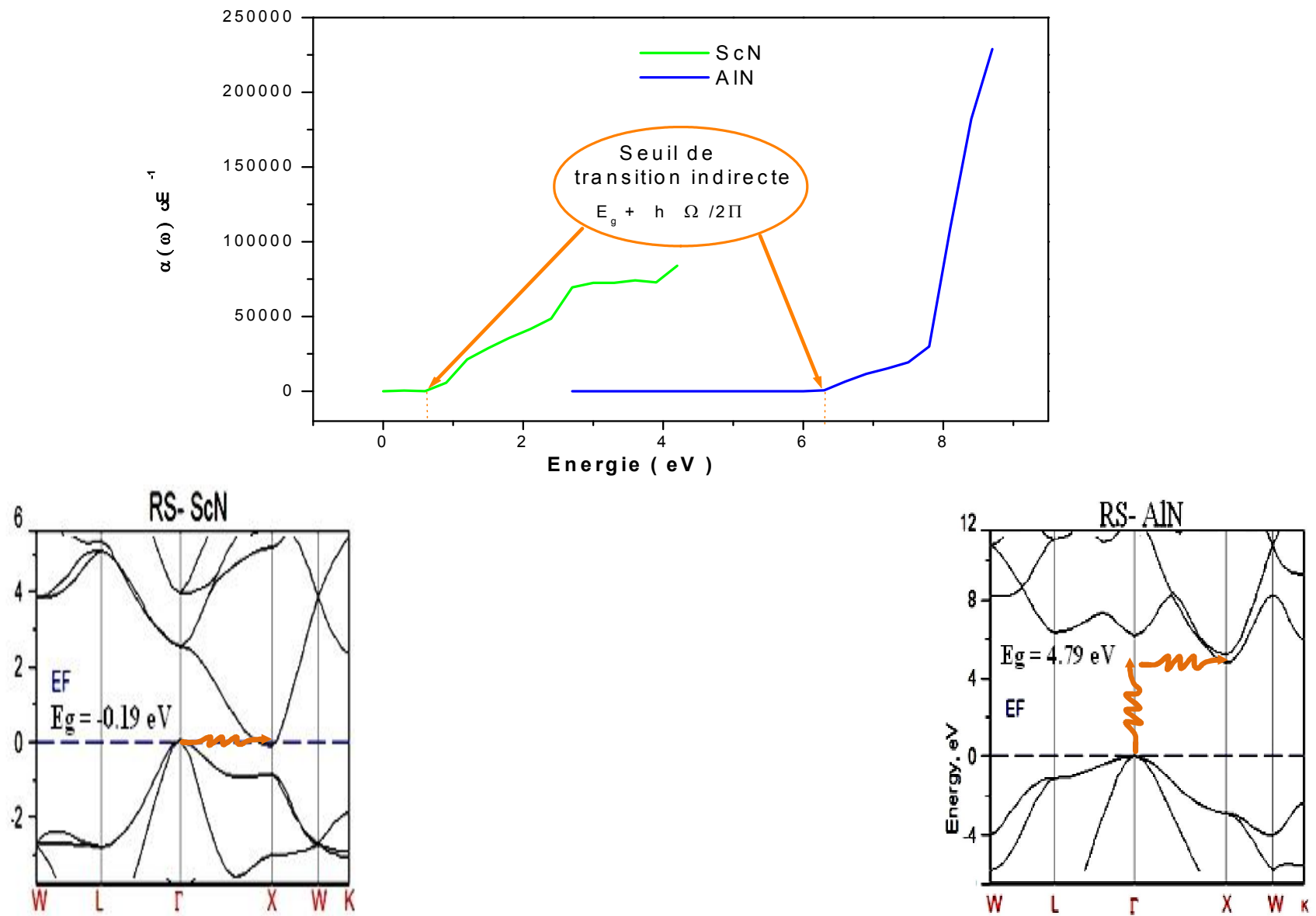


Figure 4.20. Représentation de processus d'absorption indirect

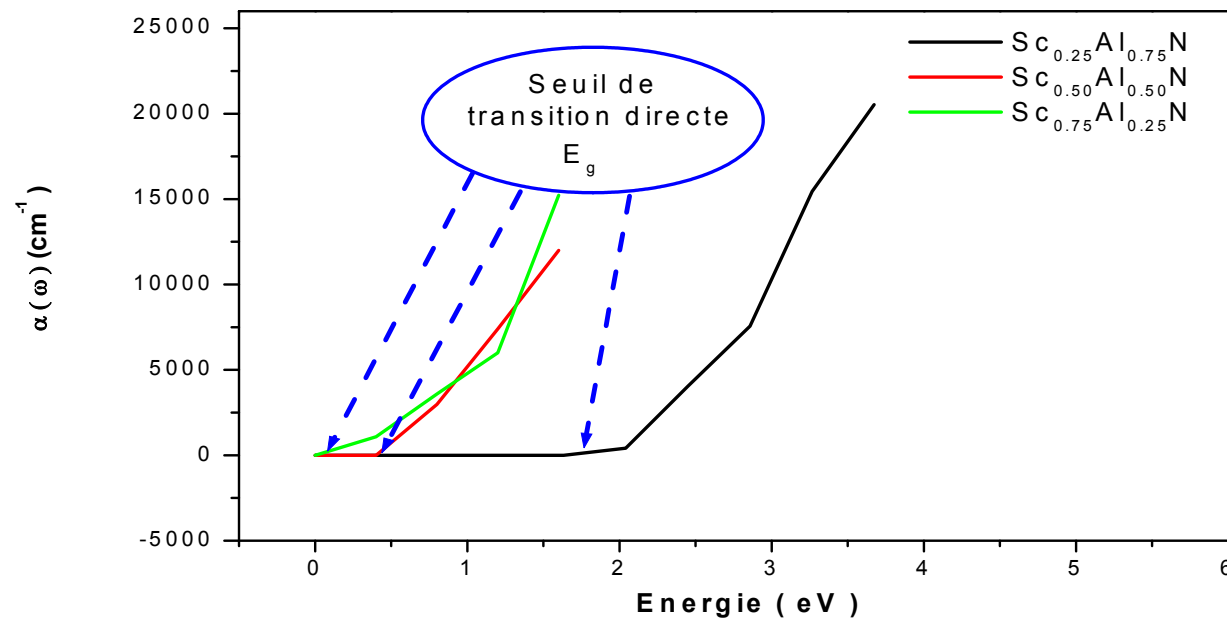
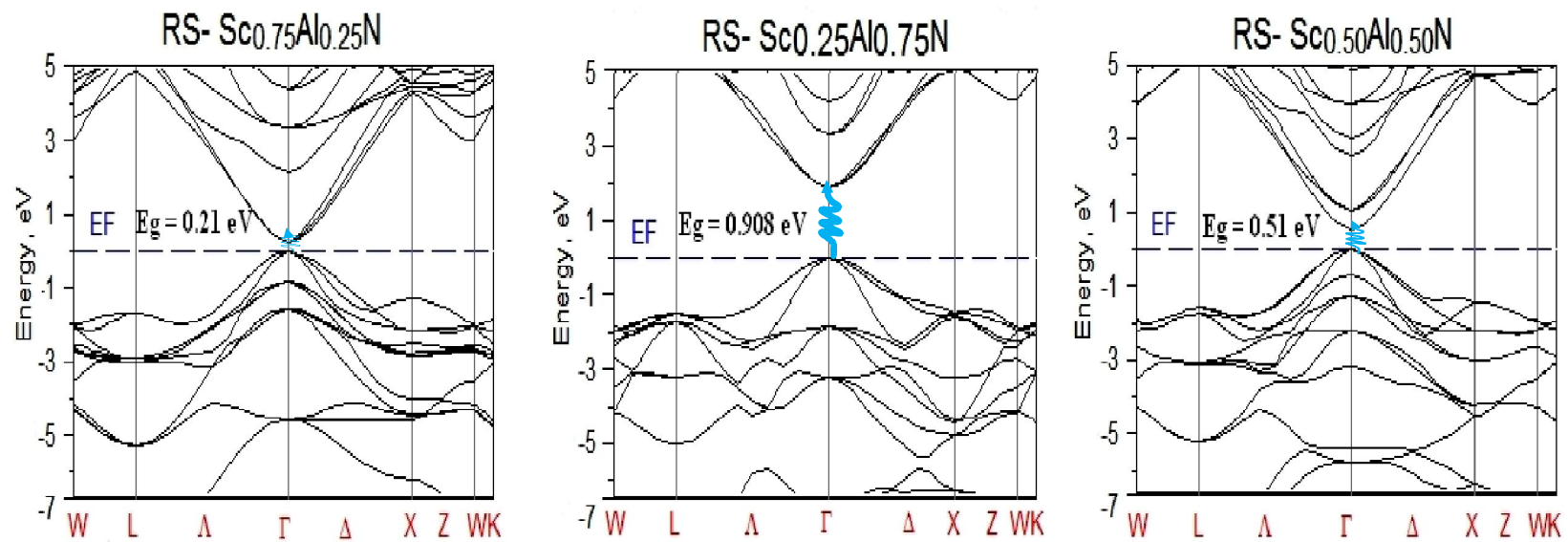


Figure 4.21. Représentation de processus d'absorption direct



D'après les figure 4.20 et 4.21, nous remarquons qu'au voisinage du seuil d'absorption

- ✚ Un Gap indirect : le coefficient d'absorption augmente doucement → absorption plus faible.
- ✚ Gap direct: le coefficient d'absorption augmente brutalement → absorption forte.

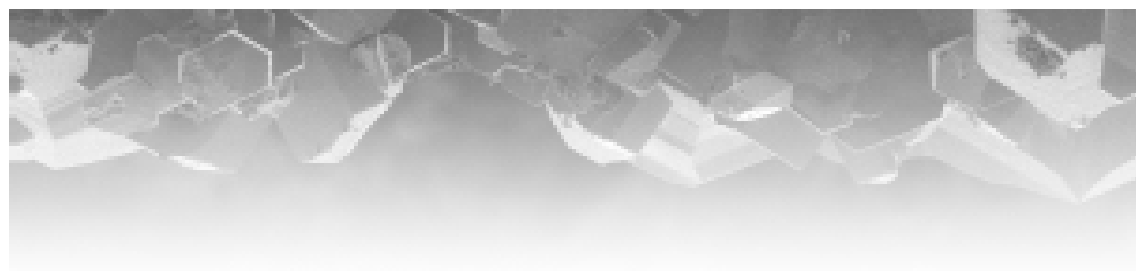
Par conséquent, les présents résultats suggèrent que l'alliage ScAlN dans la structure rocksalt peut servir comme un absorbant des ultraviolets si $x = (0, 0.25, 0.50 \text{ et } 0.75)$ ou des infrarouges si $x=1$, aussi dans des dispositifs optiques tels que les blindages des rayonnements ultraviolets.

Référence

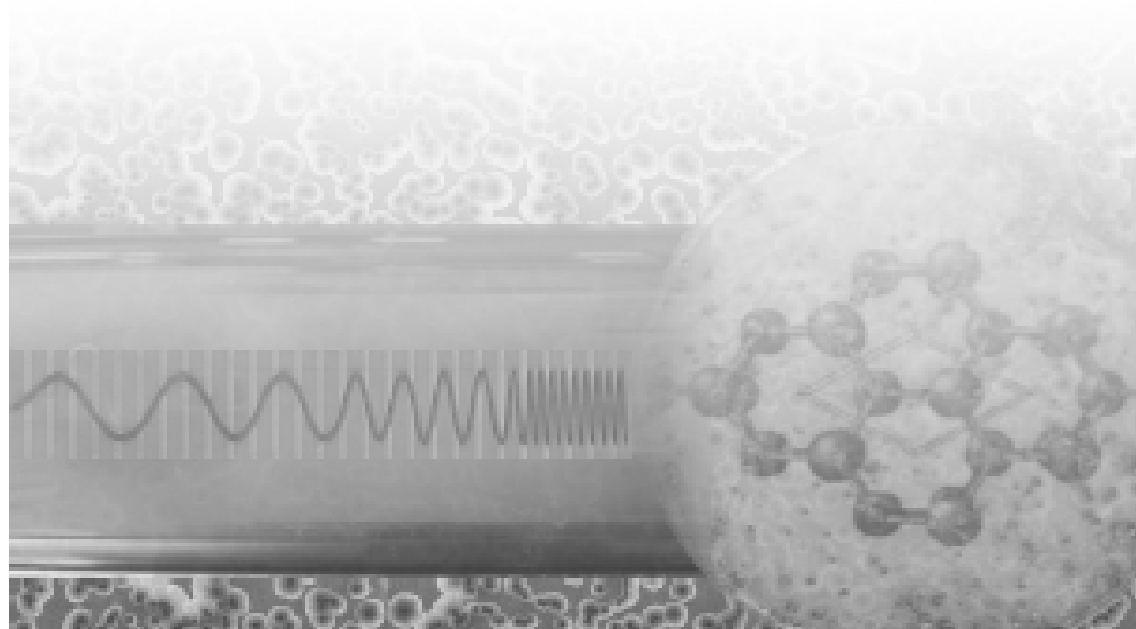
- [1] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.
- [2] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 46 (1992) 12947
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [5] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).
- [6] N. Farrer and L. Bellaiche, Phys. Rev. B 66 (2002) 201203.
- [7] N. Takeuchi, Phys. Rev. B 65 (2002) 045204.
- [8] A. Tebboune, D. Rached, A. Benzair, N. Sekkal, A.H. Belbachir, Phys. Status Solidi (b) 243 (2006) 2788.
- [9] Hui Wang, Quan Li, Yinwei Li, Ying Xu, Tian Cui, Artem R. Oganov, and Yanming Ma, Phys. Rev. B 79 (2009) 132109.
- [10] W. Feng, S. Cui, H. Hu, G. Zhang, Z. Lv, Z. Gong, Physica B 405 (2010) 2599.
- [11] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hulman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6034.
- [12] A. Qteish, Phys. Rev. B 74 (2006) 245208.
- [13] M. S. Abu-Jafar, A. M. Abu-Labdeh, M. El-Hasan, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 269.
- [14] A. Maachou, B. Amrani, M. Driz, Physica B 388 (2007) 384.
- [15] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 30, 244 (1944)
- [16] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kikoyu, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1059 (1997).
- [17] Murat Durandurdu, J. Phys. Chim. Solid 69, 2894 (2008).
- [18] I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, L. Hultman, J.-E. Sundgren, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1491.
- [19] H. Schulz, K.H. Thiemann, Solid State Commun. 23, 815 (1977).
- [20] H.Y. Xiao, X.D. Jiang, G. Duan, Fei Gao, X.T. Zu, W.J. Weber, Computat. Mat. Sci. 48, 768 (2010).
- [21] U.P. Verma, P.S. Bisht, Solid State Sciences 12, 665 (2010).
- [22] Q. Xia, H. Xia, A.L. Ruoff, J. Appl. Phys. 73, 8198 (1993).
- [23] S. Uehara, T. Masamoto, A. Onodera, M. Ueno, O. Shimomura, K. Takemura, J. Phys. Chem. Solids 58, 2093 (1997).

- [24] H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B:Phys. Biol. Sci.* 66, 7(1990).
- [25] Y.Ö. Ciftci, K. Colakog̃lu, E. Delig̃ z, *Phys. Status. Solidi. C* 4, 234 (2007).
- [26] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59, 5521 (1999).
- [27] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, *J. Appl. Phys.* 69, 8423 (1991).
- [28] A. Beloufa, Z. Bensaad, B. A. Soudini, N. Sekkal, A. Bensaad, H. Abid, *Int. J. Nanoelectronics and Materials* 2, 11 (2009).
- [29] A. Ferreira da Silvaa, N. Souza Dantasa,b,c, J.S. de Almeida, R. Ahujad, C. Perssone, *Journal of Crystal Growth.* 281, 151 (2005).
- [30] Jorge Serrano, Angel Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, *Phys. Rev. B* 62, 16612 (2000).
- [31] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, *Phys. Rev. B* 45, 10123 (1992).
- [32] Robert Laskowski, Niels Egede Christensen, *phys. stat. sol. (b)* 244, 17 (2007).
- [33] S. G-Said, M. B. Kanoun, A. E. Merad, G. Merad, H. Aourag, *Chemical Physics* 302, 135 (2004).
- [34] B. Alling, A. Karimi, and I. Abrikosov, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 883.
- [35] C. Höglund, Javier Bareno, Jens Birch, Björn Alling, Zsolt Czigany and Lars Hultman, *J. Appl. Phys* 105 (2009) 113517.
- [36] Xiaolei Shi, Yigang Chen, Weimin Shi and Linjun Wang, *Proc. SPIE* 7995, Seventh International Conference on Thin Film Physics and Applications, 79951N (February 17, 2011); doi:10.1117/12.888228
- [37] C. Höglund et al, *J. App. Phy.* 107 (2010) 123515.
- [38] L. Vegard, 1921 *Z. Phys.* 517.
- [39] Zhao-Yong Jiao, Shu-Hong Ma, Ji-Fei Yang *Solid State Sciences* 13 (2011) 331-336.
- [40] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* 89 (2001).3331
- [41] T. Lei, T.D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, S. J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4933.
- [42] G. Ramirez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras- Martí'nez, R.C. Powell, J.E. Greene, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8433.
- [43] D. Gall, M. Stadele, K. Jarrendahl, I. Petrov, P. Desjardins, R.T. Haasch, T.-Y. Lee, J.E. Greene, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 125119.
- [44] Y. Baik, and R. A. L. Drew, *Key Engineering Materials* 122-124 (1996) 553.

- [45] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. B 50, 4397 (1994).
- [46] Patrick Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, Phys.Rev. B 77, (2008) 075202.
- [47] William López Pérez, Jairo Arbey Rodríguez M., Luis Mancera, J. Alloys. Compd 481 (2009) 697–703



Conclusion Générale



Conclusion Générale

Différentes propriétés des Nitrure binaire III-N (ScN et AlN) et leur alliage ternaire ScAlN ont été étudiées en employant la méthode FP- LMTO basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette étude a été effectuée avec le code LMTART.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab-initio* pour déterminer diverses propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental de notre système (ScN et AlN) considérés tel que le volume à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression ont été calculées et comparées aux résultats théoriques obtenus précédemment ainsi qu'aux valeurs mesurés expérimentalement. Nous avons calculé les propriétés structurales de ces composés dans différentes structures cristallines, i.e. chlorure de sodium NaCl (B1), chlorure de césium CsCl (B2), arséniure de nickel NiAs (B8₁), zinc blende (B3), wurtzite (B4), h-MgO afin de prédire les transitions de phases structurales et les pressions relatives correspondantes. L'étude de ces binaires ScN et AlN donne des résultats en bon accord avec d'autres calculs et avec les résultats expérimentaux.

Dans la seconde partie du mémoire, les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage de ces deux semi-conducteurs Sc_xAl_{1-x}N ont été déterminées par une étude de premiers principes appliquée à une supercellule de 8 atomes. Nous avons étudié l'évolution du paramètre du réseau moyen, du bulk modulus et du gap en fonction de la concentration du scandium dans l'alliage Sc_xAl_{1-x}N. La variation de ces derniers est linéaire. Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la concentration en Sc contrairement au bulk modulus qui diminue avec l'augmentation de la concentration. La structure RS- Sc_xAl_{1-x}N représente un module de compression plus grand par rapport aux autres structures ZB- Sc_xAl_{1-x}N et W-Sc_xAl_{1-x}N. Cette étude prédit l'évolution de certaines propriétés comme la rigidité, la nature et l'énergie du gap en fonction de la fraction x de l'alliage. Les résultats des propriétés optiques de l'alliage ScAlN ont montré que cet alliage donne lieu à un nouveau composé avec de meilleures caractéristiques optiques et suggèrent que dans la structure rocksalt, ce dernier peut servir comme un absorbant des Ultraviolets si $x = (0, 0.25, 0.50 \text{ et } 0.75)$ ou des infrarouges si $x=1$.

L'alliage ScAlN peut servir comme un spectromètre des ultraviolets et des infrarouges et aussi dans des dispositifs optoélectroniques.

Enfin nous espérons que l'ensemble de nos travaux sera utile pour l'explication, la compréhension et la prédiction de nouveaux matériaux et suscitera de nouvelles études en la matière.

Liste des publications et communications

Le travail exposé dans cette thèse a fait l'objet des publications et des communications suivantes :

Publications

1. Structural and electronic properties of $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$: First principles study
Houria Berkok, Abdelghani Tebboune, Asmaa Saim, Ahmed H Belbachir
Physica B 411 1–6 (2013)
2. Studies on mass attenuation coefficients, effective atomic and electron numbers for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ alloy at photon energies of 10 to 100 keV
A. Saim, A. Tebboune, M. N. Belkaid, **H. Berkok** and A. H. Belbachir
International Journal of the Physical Sciences Vol. 7(24), pp. 3044-3049, 22 June, (2012)
3. Structural properties and new phase transitions of ScN using FP-LMTO method
Houria Berkok, Abdelghani Tebboune, M. N. Belkaid
Physica B 406, 3836–3840 (2011)

Communications

1. (Poster) The behavior of CdTe nuclear detector subjected under pressure
A. Saim, A. Tebboune, **H. Berkok** and A. H. Belbachir
First international conference on renewable energies and nanotechnology impact on medicine and ecology, Constantine, Algeria, February 2013
2. (Poster) Calculation of electronic and optical properties of $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$
Houria Berkok, Abdelghani Tebboune, Asmaa Saim, Ahmed H Belbachir
1er Congrès international de physique numérique, Oran, Algerie, Octobre 2012
3. (Oral) Trouver une méthodologie physique du choix des semi-conducteurs candidats pour la fabrication d'un détecteur solide
A. Saim, A. Tebboune, **H. Berkok** and A. H. Belbachir
Première journées nationales sur la physique des matériaux et ses applications, Khenchela, Algérie, Octobre 2012
4. (Poster) First-principals calculations of the Structural stability and the phase transitions of AlN
Houria Berkok, Abdelghani Tebboune

3^{ème} école franco-maghrébine de nanosciences, Annaba, Algérie, Octobre **2011**

5. (Poster) “Structural properties and new phase transitions of ScN using FP-LMTO method”

Houria Berkok, Abdelghani Tebboune

1^{ères} journées nationales sur les matériaux, Khenchela, Algérie, **2011**

6. (Oral) Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements

Houria Berkok, Abdelghani Tebboune

Workshope’11 sur la physique du rayonnement et ses applications, Oran, Algérie, Juillet **2011**