

**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de Physique.**

**Filière : Physique.**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

**HAKIKI LARBI**

THEME :

**Comportement électrique et mécanique des alliages semi-conducteurs  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Abbassa Hamza    MCA    Université de Mostaganem    Président

Abbes Charef    MCA Université de Mostaganem    Examineur

Meskine Said    MCA Université de Mostaganem    Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

## Résumé

Il existe un grand nombre de domaines utilisant les matériaux piézoélectriques. Il est donc important de mieux comprendre les propriétés de ces matériaux. Notre travail s'inscrit dans cet axe où on fait une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et électriques deux alliages piézoélectriques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  qui se cristallisent dans la phase wurtzite. Les calculs ont été effectués en utilisant le calcul du premier principe de la DFT implantés dans le code de simulation WIEN2k, avec l'utilisation de l'approximation GGA et mBJ pour les propriétés électroniques. Les propriétés liées à la polarisation électriques sont réalisés au moyen de la méthode de la phase de Berry implémentée dans le code BerryPI. Les résultats que nous avons obtenus à chaque concentration  $x$  montre que nos deux alliages sont des semi-conducteurs à gap direct  $\Gamma - \Gamma$  quel que soit  $x$ , ils sont stables élastiquement, isotrope et possèdent une polarisation spontanée et de bonnes valeurs de coefficient piézoélectrique ainsi qu'une augmentation de constant diélectrique statique en fonction de  $x$ .

**Mots clés :** polarisation électrique spontanée, constant diélectrique statique, matériau piézoélectrique, propriétés mécaniques, alliage semi-conducteur.

## ملخص

هناك عدد كبير من المجالات التي تستخدم المواد الكهروضغطية. لذلك من المهم فهم و معرفة خصائص هذه المواد بشكل أفضل. يقع عملنا ضمن هذا المحور حيث نجري دراسة نظرية حول الخواص الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية والكهربائية لنوعين من السبائك الكهروضغطية  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  و  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  اللتين تتبلوران في مرحلة wurtzite. تم إجراء الحسابات باستخدام حساب المبدأ الأول DFT المنفذ في كود محاكاة WIEN2k ، باستخدام تقريب GGA و mBJ للخصائص الإلكترونية. تتحقق الخصائص المتعلقة بالاستقطاب الكهربائي عن طريق طريقة مرحلة بيرري المطبقة في كود بيرري بي. تظهر النتائج التي حصلنا عليها عند كل تركيز  $x$  أن السبائك عبارة عن فجوة مباشرة من أشباه الموصلات  $\Gamma - \Gamma$  أيا كان  $x$  ، فهي مستقرة بشكل مرن ، متناحرة ولديها استقطاب تلقائي وقيم معامل كهر وضغطية جيد أيضًا. من الزيادة في ثابت العزل الكهربائي الثابت كدالة في  $x$ .

**الكلمات المفتاحية:** الاستقطاب الكهربائي التلقائي ، ثابت العزل الكهربائي ، المواد الكهروضغطية ، الخواص الميكانيكية ، سبيكة أشباه الموصلات.

## Abstract

There are many fields using piezoelectric materials. It is therefore important to better understand the properties of these materials. Our work falls within this axis where we make a theoretical study on the structural, electronic, mechanical and electrical properties of the two piezoelectric alloys  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  which crystallize in the wurtzite phase. The calculations were performed using the DFT first principal calculation implemented in the WIEN2k simulation code, with the use of the GGA and mBJ approximation for the electronic properties. The properties related to electrical polarization are achieved by means of the Berry phase method implemented in the Berry PI code. The results we obtained at each concentration  $x$  show that our two alloys are direct gap semiconductors  $\Gamma - \Gamma$  whatever  $x$ , they are elastically stable, isotropic and have spontaneous polarization and good piezoelectric coefficient values as well. than an increase in static dielectric constant as a function of  $x$ .

**Key words:** spontaneous electrical polarization, static dielectric constant, piezoelectric material, mechanical properties, semiconductor alloy.

# Dédicaces

Je dédie ce travail:

- A mes parents
- A mes sœurs et mes frères
- A toute famille Hakiki
- A toute famille Belbey
  - A tous mes amis
- Et à ceux que j'aime

# Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Boukort Abdelkader le directeur du laboratoire d'élaboration et caractérisation physico-mécanique et métallurgique des matériaux (ECP3M) à la faculté des sciences et technologies, Université Mostaganem, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Mes sincères remerciements à mon Encadreur Mr Meskine Said et son étudiant de doctorant Benbedra Abdssamed pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon projet et pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.

Je voudrais remercier tous mes enseignants de la faculté des sciences exactes et de l'informatique, sans oublier les employés du département qui nous aidés, conseillés et guidés afin de finaliser ce travail dans de bonnes conditions.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury pour d'avoir accepté d'expertiser mon travail.

Enfin, je destine mes derniers remerciements à ma famille et tous mes amis.

# Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Représentation de l'effet piézoélectrique direct et inverse.	11
Figure I.2	Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux.	12
Figure I.3	Phases cristallines des matériaux GaN et ZnO, a) wurtzite, b) zinc-blende, c) sel gamme	17
Figure I.4	(a) structure cristalline de ZnO de type wurtzite, (b) zone de Brillouin d'un cristal de structure wurtzite	18
Figure I.5	(a) structure cristalline de GaN de type wurtzite, (b) zone de Brillouin des nitrures de structure wurtzite	18
Figure I.6	(a) polarité Ga et N, (b) polarisation spontanée dans GaN	19
Figure II.1	Structure cristalline (wurtzite) des alliages (a) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et (b) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pour $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ (super-cellule).	23
Figure II.2	Variations de l'énergie totale en fonction de volume des alliages InGaN (a) et CdZnO (b) dans la phase wurtzite pour différentes concentrations de l'In et Cd respectivement ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les valeurs d'énergie sont décalées par la valeur minimale $E_0$ pour chaque structure.	24
Figure II.3	Variations de paramètres du réseau $a$ , $c$ et $c/a$ en fonction de concentration de l'In de l'alliage InGaN (a) et de Cd de l'alliage CdZnO (b) dans la phase wurtzite.	27
Figure II.4	Variations du module de compressibilité en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.	28
Figure II.5	structures de bande des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (a) et $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (b) pour différent concentration $x$	29
Figure II.6	variation d'énergie de gap en fonction de concentration $x$ pour les deux alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (a) et $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (b).	30
Figure II.7	Variations du coefficient de Poisson $\nu$ , le module de cisaillement $G$ et le module de Young $E$ en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.	33
Figure II.8	Variations du coefficient d'anisotropie $A$ en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.	34
Figure II.9	Variations de la polarisation spontanée $P_s$ en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.	37

Figure II.10	Variations du coefficient piézoélectrique $e_{33}$ en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.	39
Figure II.11	Variations des composantes $\epsilon_{1,zz}(0)$ et $\epsilon_{1,xx}(0)$ de la constante diélectrique en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.	40

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	équations de la piézoélectricité	14
Tableau I.2	applications des matériaux piézoélectriques en fonction de l'effet utilisé	15
Tableau I.3	quelque propriété structurale de ZnO et GaN.	16
Tableau I.4	constantes piézoélectriques de ZnO et GaN	19
Table II.1	Valeur des rayons muffin-tin des atomes constituant les deux alliages InGaN et CdZnO.	22
Tableau II.2	Paramètres structuraux des alliages InGaN et CdZnO dans la phase wurtzite pour différentes concentrations	25
Tableau II.3	les énergies des gaps de deux alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pour différentes concentrations.	30
Tableau II.4	Valeurs des constantes élastiques $C_{ij}$ (en GPa) et la vitesse du son transversale $v_t$ et longitudinale $v_l$ (en m/s) de InGaN et CdZnO pour différentes concentrations.	31
Tableau II.5	les valeurs de la polarisation spontanée de deux alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pour différents x.	35
Tableau II.6	les valeurs de coefficient piézoélectrique de deux alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ pour différents x	38

# Sommaire

<b>Liste des figures</b>	vi
<b>Liste des tableaux</b>	vi
<b>Introduction générale</b>	8
<b>Chapitre I: Polarisation Spontanée et Piézoélectricité</b>	
Introduction .....	10
<b>I.2</b> Découverte et histoire de la piézoélectricité .....	10
<b>I.3</b> Phénomène de la piézoélectricité.....	11
<b>I.5.1</b> Polarisation spontanée.....	12
<b>I.5.2</b> Polarisation induite .....	12
<b>I.5.3</b> Equations piézoélectriques .....	14
<b>I.4</b> Application de la piézoélectricité .....	14
<b>I.7</b> Piézoélectricité dans ZnO et GaN .....	16
<b>I.10.1</b> Cristallographie du ZnO et GaN.....	16
<b>I.10.2</b> Piézoélectricité dans ZnO et GaN .....	19
<b>Chapitre II: Résultats et discussion</b>	
<b>II.1</b> Introduction .....	21
<b>II.2</b> Code de calcul WIEN2k.....	21
<b>II.3</b> Détails de calcul .....	22
<b>II.4</b> Propriétés structurales .....	23
<b>II.5</b> Propriétés électroniques .....	28
<b>II.6</b> Propriétés mécaniques.....	31
<b>II.5</b> Propriétés électriques.....	35
<b>II.5.1</b> Polarisation spontanée .....	35
<b>II.5.2</b> Coefficient piézoélectrique .....	37
<b>II.5.3</b> Constante diélectrique .....	39
<b>Conclusion générale</b>	42
<b>Références bibliographiques</b>	43

## Introduction générale

---

Ces dernières années, les applications mettant en œuvre les matériaux piézoélectriques se sont considérablement développées. Ils sont particulièrement intéressants, en raison de leur tension élevée et de leur configuration compacte s'intégrant facilement dans la conception de petits appareils autoalimentés. Bien que la piézoélectricité connaisse depuis de nombreuses années une attirance exponentielle avec les progrès technologiques actuels, elle apparaît sur certains matériaux à la propriété naturelle de produire une charge électrique en leur surface lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce principe a été découvert par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 suite à l'observation de certains cristaux de quartz : C'est l'effet piézoélectrique direct. L'année suivante, le physicien français Gabriel Lippman découvre l'existence de l'effet inverse. En appliquant une charge électrique à l'un des cristaux, on obtient sa déformation. Parmi les matériaux piézoélectriques il existe une famille de matériaux semi-conducteurs à une meilleure propriété piézoélectrique : Les matériaux nitrures d'élément III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) et l'oxyde du zinc en particulier. Ces derniers, cristallisant dans la phase wurtzite avec une structure hexagonale, sont caractérisés par une polarisation interne très intense qui résulte de la combinaison d'une polarisation spontanée et d'une polarisation piézoélectrique. La polarisation spontanée existe dans la structure à l'équilibre et se manifeste aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un matériau de nature différente. Dans cette étude, nous utilisons le calcul du premier principe de la DFT implantés dans le code de simulation WIEN2k pour étudier les différentes propriétés électrique et mécanique dans deux alliages :  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ .

Dans ce mémoire nous avons étudié quelques propriétés électriques et mécaniques de deux alliages piézoélectriques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ . Alors le travail est divisé en deux chapitres.

Le premier chapitre concerne les principes des phénomènes de la polarisation spontanée et induite (piézoélectricité), puis une présentation de quelques applications des matériaux piézoélectrique et la piézoélectricité dans les deux matériaux GaN et ZnO qui sont la base de nos alliages.

Dans le deuxième chapitre, on présente les propriétés électriques et mécaniques des deux alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  dans la structure hexagonale (wurtzite) pour différents concentration  $x$ . En passant premièrement par une étude structurale pour obtenir les paramètres de mailles ( $a, c, u$ ), le module de compressibilité et sa dérivé à l'équilibre, et un étude électronique spécialement la structure de bande pour voir l'énergie et la nature de gap de ces deux alliages semi-conducteur dans la structure wurtzite pour différent fraction  $x$ .



**Chapitre I**

# **Polarisation Spontanée et Piézoélectricité**

### I.1 Introduction

L'importance des matériaux piézoélectriques augmente constamment, c'est pour cette raison que l'étude des nouveaux matériaux piézoélectriques a été relancée par les chercheurs.

Dans les cristaux, les dipôles électriques sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur de domaines ferroélectriques séparés de leurs voisins par des parois. En l'absence de champ électrique extérieur, les directions de polarisation sont aléatoires et la polarisation résultante est nulle. Dans les matériaux piézoélectriques, comme le quartz, ce sont les déformations élastiques de la maille cristalline sous contrainte qui provoquent la polarisation électrique. Inversement, l'application d'un champ électrique provoque une polarisation induite qui s'accompagne d'une déformation élastique du cristal.

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse assez générale dans laquelle nous exposerons quelques notions de base sur l'effet piézoélectrique, nous parlons également de la piézoélectricité dans les composantes ZnO et GaN, et leurs applications dans les différents domaines.

### I.2 Découverte et histoire de la piézoélectricité

En 1880 les frères découvrent une caractéristique inhabituelle dans certains minéraux cristallins comme la tourmaline, le quartz, la topaze, le sucre de canne ou encore le sel de Rochelle. En effet, il s'est avéré que des charges positives et négatives sont apparues sur certaines faces de ces matériaux lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement. [1]

En 1881, Hankel a nommé ce phénomène par la « piézoélectricité ». Lippman commence à élaborer la théorie de la piézoélectricité à l'aide des principes thermodynamiques fondamentaux. Il prédit la piézoélectricité inverse.

De 1884 à 1910, de nombreuses études ont été menées pour définir complètement les 20 classes cristallines dans lesquelles l'effet piézoélectrique apparaît, ainsi que leurs coefficients piézoélectriques macroscopiques.

Les premières applications ont été développées pendant la Première Guerre mondiale.

Dans les années 1940, la découverte de cristaux ferroélectriques.

Entre 1965 et 1980, la majeure partie de la recherche et de l'ingénierie sur la piézoélectricité a été conduite au Japon. On y développe de nouveaux matériaux et de nombreuses applications

(télécommande à ultrasons, dispositif de filtrage de signal...). De 1980 à nos jours, le succès commercial du Japon a poussé les industries à s'intéresser à la piézoélectricité et à ses applications et le domaine connaît un intérêt croissant. [2]

### I.3 phénomène de la piézoélectricité

Le terme piézoélectricité nous vient du grec «piézein» signifiant presser ou appuyer. La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (l'effet direct), ou être déformés lorsqu'ils sont soumis à une contrainte électrique (l'effet inverse ou indirect). voir (Figure I.1). [1]

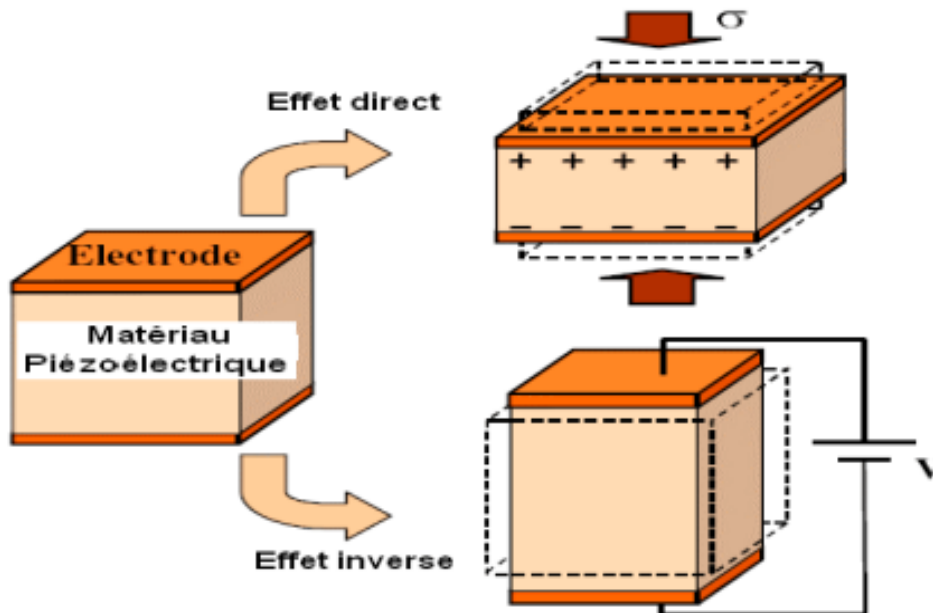
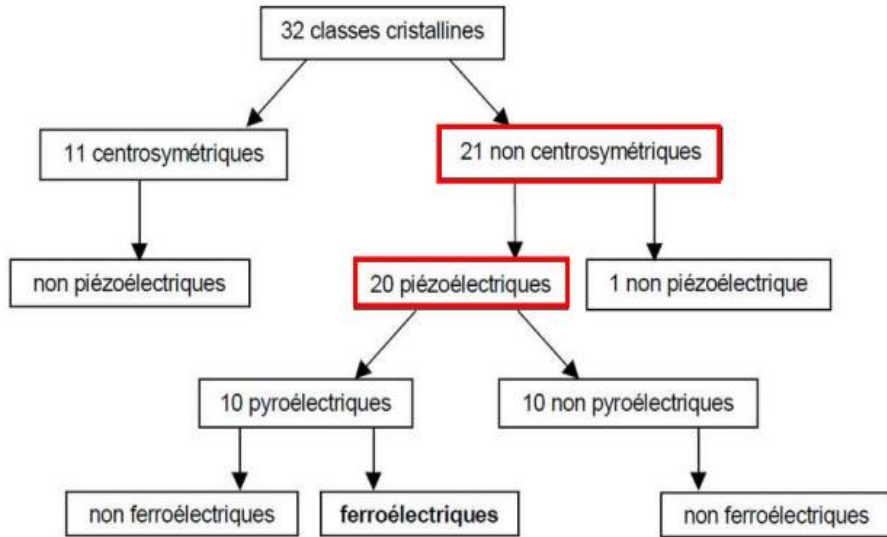


Figure I.1 Représentation de l'effet piézoélectrique direct et inverse.

Par ailleurs, l'effet piézoélectrique n'est pas présent dans tous les matériaux, seuls les cristaux contenant au moins deux composés et ne comportant pas de centre de symétrie présentent cette caractéristique. Parmi les 32 classes cristallines connues, 21 classes n'ont pas de centre de symétrie dont 20 ont la propriété piézoélectrique (10 sont pyroélectriques et 10 non pyroélectriques et non ferroélectriques) (Figure I.2). C'est-à-dire tout cristal ne possède pas des caractéristiques nécessaires pour présenter des propriétés piézoélectriques (il doit être un isolant électrique, structure non centrosymétrique). [3][4]



**Figure I.2:** Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux.

### I.3.1 polarisation spontané

La polarisation spontanée est un phénomène qui existant dans quelques matériaux en l'absence de tous contrainte externe, dans ce cas les barycentres de charges positives et négatives ne coïncident pas.

Par exemples dans les matériaux nitrures à phase hexagonale (wurtzite), sont caractérisés par les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus, donc l'absence de centre de symétrie à cause de l'anisotropie et non centrosymétrie de la phase wurtzite, donc la distribution des charges positives et négatives n'est pas la même autour des différents atomes, cela donne lieu dans le matériau à une polarisation spontanée. [6]

### I.3.2 polarisation induite

Dans un milieu polarisable le vecteur de déplacement peut s'exprimer en fonction du vecteur de champ électrique et le vecteur de polarisation suivant la relation [9] :

$$D = \varepsilon E + 4\pi P \text{ Dans le système d'unité cgs} \quad (I.1)$$

Et  $D = \varepsilon E + P$  dans le système d'unité msk

Etant donnée que les matériaux sont piézoélectriques, lorsqu'ils sont soumis à un champ de contrainte biaxiale, il apparait une polarisation macroscopique dite polarisation piézoélectrique  $P_{pz}$ , ce qui est reliée a la déformation via le tenseur de constante piézoélectrique d'ordre 3.

$$P_{pz} = e \varepsilon \quad (\text{I.2})$$

Ou:

$e$  : tenseur piézoélectrique.

$\varepsilon$  : Contrainte.

Dans le cas d'une déformation biaxiale il vient :

$$\begin{pmatrix} p_x^{Pz} \\ p_y^{Pz} \\ p_z^{Pz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{24} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (\text{I.3})$$

Où  $P_i^{Pz}$  est la polarisation suivant l'axe  $i$ ,  $\varepsilon_{ij}$  est le tenseur des contraintes dans la couche,  $e_{ij}$  est le tenseur d'ordre 3 représentant les coefficients piézoélectriques propre au matériau. Pour la symétrie hexagonale  $e_{24}=e_{15}$ .

Si on considère la déformation biaxiale seulement :  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$

$$\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{11}) = \varepsilon_{yy}(\varepsilon_{22}) = \frac{a-a_0}{a_0} \quad (\text{I.4})$$

Ou :  $a$  est le paramètre de maille de la couche contrainte,  $a_0$  est celui de même matériau non contraint

Et suivant la direction  $z$ , la déformation est donnée par :  $\varepsilon_{zz} = \frac{c-c_0}{c_0}$

Si on néglige la contrainte de cisaillement on trouve :  $e_{15}=0$

Dans ce cas la polarisation piézoélectrique devient :

$$P_{pz} = e_{31} \varepsilon_{xx} + e_{31} \varepsilon_{yy} + e_{33} \varepsilon_{zz} = 2 e_{31} \varepsilon_{xx} + e_{33} \varepsilon_{zz}$$

La polarisation piézoélectrique est donnée finalement par :  $P_{pz} = (e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}}) \varepsilon_{\perp}$

$C_{ij}$  sont les coefficients élastiques propres des matériaux.

### I.3.3 équation piézoélectrique

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre l'énergie électrique et mécanique. Lorsque l'effet pyroélectrique est négligeable, les équations piézoélectriques relient une grandeur électrique et une grandeur mécanique. Le tableau I.1 présent les huit équations tensorielles de la piézoélectricité. [3]

Variables independents	Grandeurs électriques	Grandeurs mécaniques
E, T	$D = d T + \epsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T D - g T$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = e^S E + e S$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = \beta^S D - h S$	$T = c^D S - h^t D$

**Tableau I.1** équations de la piézoélectricité

Avec :  $D$  (C/m<sup>2</sup>) : déplacement électrique,  $E$  (V/m) : champ électrique,  $T$  (N/m<sup>2</sup>) : contrainte mécanique,  $S$  (m/m) : déformation relative,  $s$  (m<sup>2</sup>/N) : susceptibilité élastique,  $c$  (N/m<sup>2</sup>) : raideur ou constant élastique,  $\epsilon$  (F/m) : permittivité électrique,  $\beta$  (m/F) : constant d'imperméabilité diélectrique,  $d$  (C/N ou m/V) : constant piézoélectrique (constant de charge) qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte a champ constant ou nul,  $e$  (C/m<sup>2</sup> ou N/V.m) : constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul,  $g$  (V.m/N ou m<sup>2</sup>/C) : coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constant ou nulle,  $h$  (V/m ou N/C) : coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle.

$[ ]^t$  : le transposé de la matrice  $[ ]$ ,  $( )^x$  : indique que la grandeur est considérée a x constant ou nul.

### I.5 application de la piézoélectricité

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste soit dans l'effet direct, soit dans l'effet indirect, soit les deux alternativement.

Le tableau suivant montre quelques applications en fonction de l'effet utilisé :

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse	Applications basées sur les deux effets
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Microphone</li> <li>➤ Hydrophone</li> <li>➤ Capteur de choc</li> <li>➤ Accéléromètres</li> <li>➤ Bouton poussoir</li> <li>➤ Allumage</li> <li>➤ Capteur de pression ou de contrainte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Haut parleur</li> <li>➤ Buzzer</li> <li>➤ Transducteur sonar</li> <li>➤ Nébuliseur</li> <li>➤ Nettoyage par ultrason</li> <li>➤ Moteurs ultrasonores</li> <li>➤ Relais</li> <li>➤ Micro positionnement</li> <li>➤ Ajustement laser</li> <li>➤ Imprimant à jet d'encre</li> <li>➤ Dispositifs acoustique optique</li> <li>➤ Pompe piézoélectrique</li> <li>➤ Bistouri piézoélectrique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Transducteur d'ultrasons</li> <li>➤ Diagnostic médicale (échographie)</li> <li>➤ Détecteur de proximité ou de présence</li> <li>➤ Mesures de distances ou de débits</li> <li>➤ Gyroscope</li> <li>➤ Filtre fréquentiels</li> <li>➤ Ligne a retard</li> <li>➤ Transformateur piézoélectrique</li> </ul>

**Tableau I.2 :** applications des matériaux piézoélectriques en fonction de l'effet utilisé. [8]

Dans les applications sous marines les « sonars » varient des petits émetteurs pour bateaux aux systèmes professionnels utilisés dans les grandes traversées transatlantique pour détecte la profondeur de l'eau.

Dans les moteurs aéronautiques, les capteurs à ultrasons installés dans les turbines et dans les générateurs de puissance sont utilisés pour le contrôle dynamique.

Dans les systèmes à ultrasons, les dispositifs piézoélectriques peuvent générer des ondes ultrasoniques très puissantes utilisées pour nettoyer, percer, souder et aussi pour stimuler des processus chimiques. De plus, ils fonctionnent aussi comme émetteurs et récepteurs d'ondes ultrasoniques dans des appareils de diagnostics médicaux et de contrôle non destructif des matériaux.

L'effet piézoélectrique inverse est utilisé dans le positionnement de précision : un champ électrique est alors appliqué à la céramique pour produire le déplacement désiré. Les exemples d'applications sont nombreux ; on y retrouve notamment l'alignement des fibres optiques, l'alignement des machines

outils, l'amortissement actif des vibrations dans des structures mécaniques, l'amélioration de l'image par correction de l'inclinaison de miroirs.

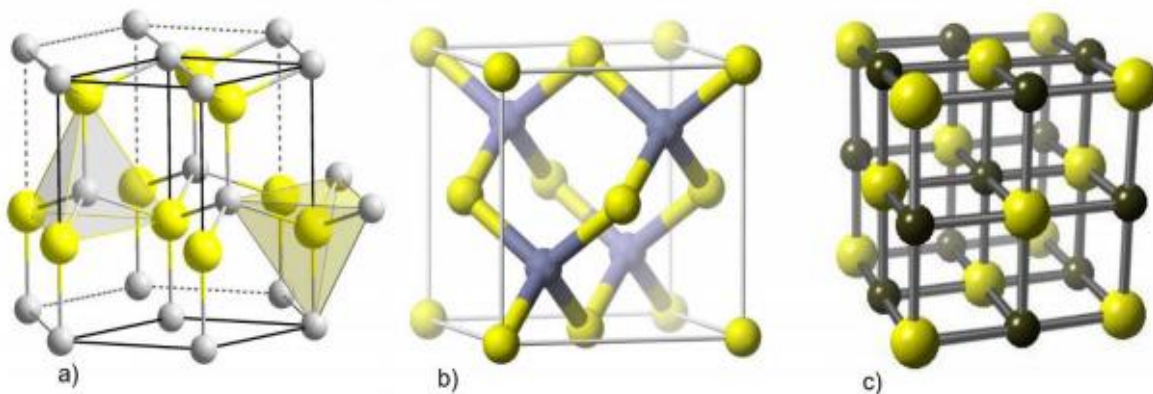
Les actionneurs piézoélectriques sont aussi utilisés dans les soupapes hydrauliques et pneumatiques et dans des dispositifs médicaux tels les couteaux chirurgicaux et les inhalateurs avec nébuliseurs à ultrasons.

Le transformateur piézoélectrique est adapté dans le domaine de fréquence de quelques MHz (par exemple en télécommunication), car sa fréquence de résonance peut se trouver dans le domaine des MHz. [8]

### I.3 piézoélectricité dans ZnO et GaN

#### I.3.1 Cristallographie du ZnO et GaN

Le ZnO et GaN sont des semi conducteurs de groupe II-VI et III-V respectivement, ils peuvent cristalliser selon trois principale structures différent : zinc-blende, sel gamme et wurtzite. Les deux première sont des structures cubique (Figure I.3 b) & c)) et le troisième est une structure hexagonale de groupe d'espace  $C_6mc$  ( $P6_3mc$ ) (Figure I.3 a)). La structure wurtzite (hexagonale) est la plus stable thermodynamiquement et c'est le seul qui présente des propriétés piézoélectriques (ne possède pas de centre de symétrie).les paramètres de maille primitive du ZnO et GaN dans les conditions normales de température et de pression sont résume dans le tableau I.3. [1][2]



**Figure I.3 :** Phases cristallines des matériaux GaN et ZnO, a) wurtzite, b) zinc-blende, c) sel gamme.[2]

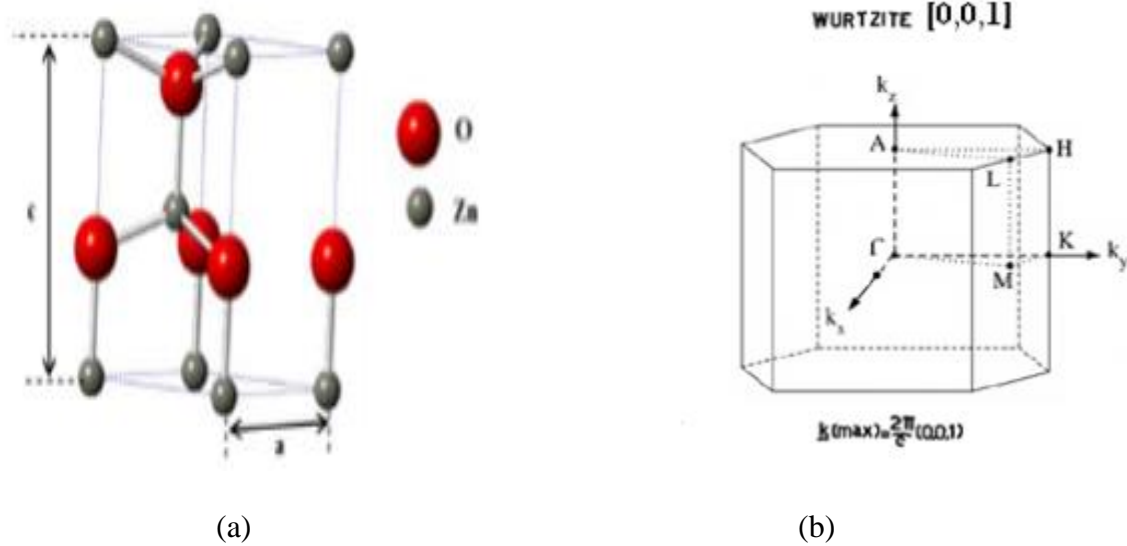


Paramètres et propriétés	ZnO	GaN
Structure cristalline	wurtzite	wurtzite
Groupe d'espace	P63mc	P63mc
Paramètre de maille a (Å)	3.25	3.189
Paramètre de maille c (Å)	5.207	5.185

**Tableau I.3** : quelque propriété structurale de ZnO et GaN. [1][2]

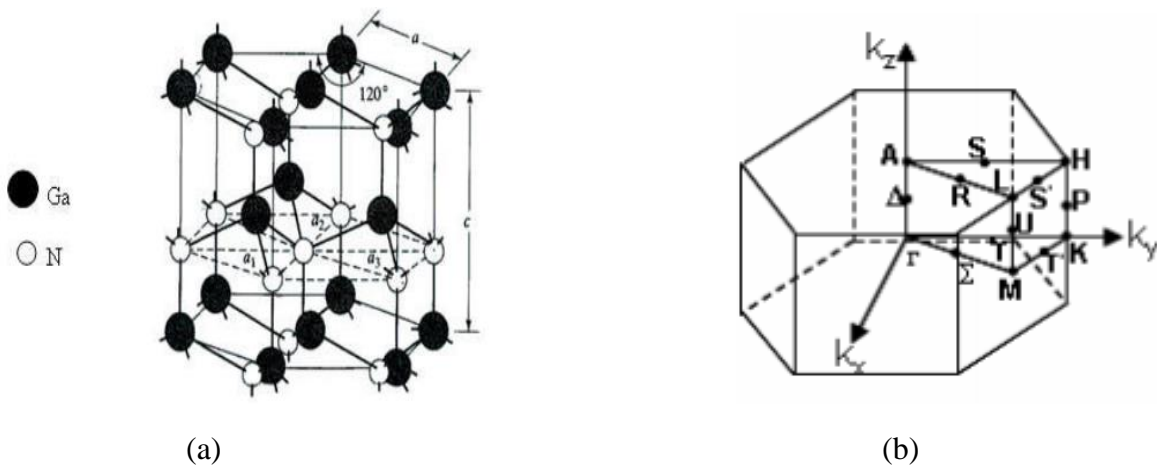
La structure wurtzite pour le ZnO est un empilement de deux couche (Zn et O) compact selon l'axe [0001] appelé également axe c. chaque atome de zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'Oxygène et inversement. La coordinance 4 est typiques des liaisons covalentes de types  $sp^3$ . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (Figure I.4 (a)). [5]

Dans un certains mesure, les molécules d'oxyde maintiennent donc leur individualité. Contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent. De plus la structure wurtzite est non centrosymétrique. Le ZnO cristallise ce cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant l'axe c. la face Zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c). cette structure polaire du ZnO, liée a sa structure wurtzite, entraine l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée de valeur  $-0.05 \text{ C.m}^{-2}$ . Figure I.4(b) montre la première zone de Brillouin associée à la structure wurtzite. La direction  $\mathbf{rA}$  de l'espace réciproque coïncident avec l'axe c de l'espace réel. [5]



**Figure I.4 :** (a) structure cristalline de ZnO de type wurtzite, (b) zone de Brillouin d'un cristal de structure wurtzite. [5]

Et pour le GaN (dans la structure wurtzite) consistant de deux réseaux hexagonaux l'un composé par les atomes de Ga et l'autre par les atomes de N et décalés suivant l'axe  $c$  de  $5/8^{\text{eme}}$  (Figure I.5 (b)). [6]



**Figure I.5 :** (a) structure cristalline de GaN de type wurtzite, (b) zone de Brillouin des nitrures de structure wurtzite [6]

Une propriété spécifique de la structure wurtzite de nitrure de galium est l'existence de deux arrangements possibles des atomes de galium et d'azote suivant les directions de croissance, alors on a une polarité de galium si la liaison Ga à N est orientée vers la surface suivant  $c$ -[0001], et on a une polarité d'azote si la liaison de N à Ga est orientée vers la surface suivant  $c$ -[000-1], voir Figure I.6.

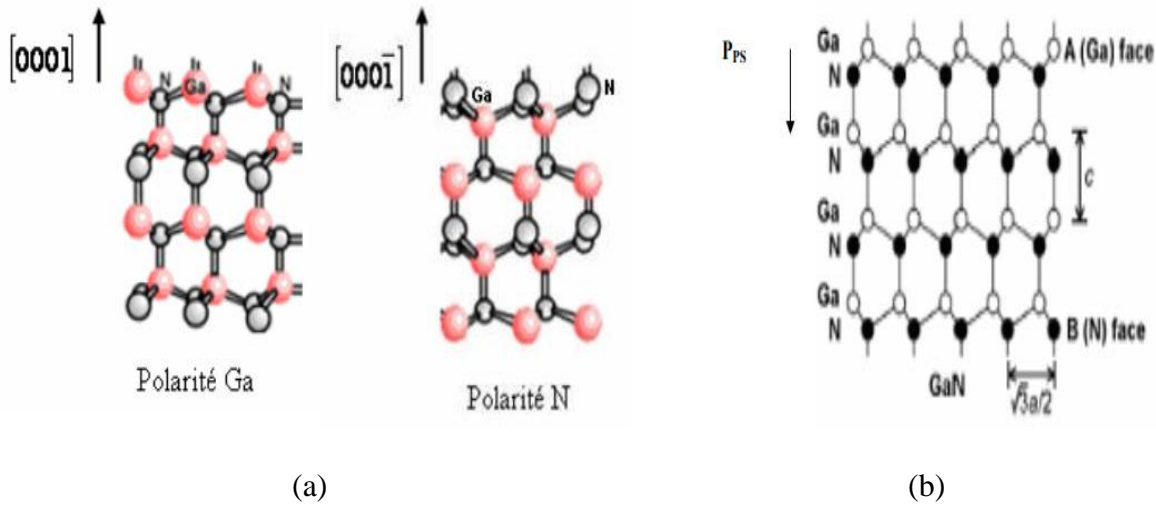


Figure I.6 : (a) polarité Ga et N, (b) polarisation spontanée dans GaN. [6]

### I.3.4 piézoélectricité dans ZnO et GaN

L'effet piézoélectrique est plus marqué dans le groupe II-VI et III-V de type de structure wurtzite auquel appartient le composé ZnO se qui est utilisé dans la réalisation du couplage électromécanique .les interactions piézoélectriques au sein du GaN et ZnO avec les phonons vont également avoir des effets surf l'élargissement des transitions optiques. Affin d'estimer ces effets, la connaissance des éléments composant le tenseur piézoélectrique s'avère utile. Pour un cristal de type wurtzite, on a alors:

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{33} & e_{33} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix}$$

Avec  $P_{xx}$  et  $P_{yy}$  sont les polarisations piézoélectriques selon la direction perpendiculaire à l'axe c,  $P_{zz}$  la polarisation selon l'axe c.

Le Tableau I.4 suivant s'exprime des valeurs de différentes composantes du tenseur piézoélectrique  $e_{ij}$  dans le cas de Gan et ZnO de type wurtzite :

matériaux	$e_{31}$ (C.m <sup>-2</sup> )	$e_{33}$ (C.m <sup>-2</sup> )	$e_{15}$ (C.m <sup>-2</sup> )
ZnO	-0.55	1.19	-0.46
GaN	-0.33	0.65	-0.30

Tableau I.4 : constantes piézoélectriques de ZnO et GaN. [7][2]

**Chapitre II**

**Résultats et discussion**

### II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul concernant les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et électriques des alliages ternaires nitrure de gallium-indium  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et oxyde de zinc-cadmium  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}$  dans la structure wurtzite. L'objectif principal est de connaître comment les propriétés physiques des alliages  $\text{InGaN}$  et  $\text{CdZnO}$  varient avec la concentration de l'In et Cd. Pour ce faire, on a utilisé la loi de Vegard, qui permet de prédire les propriétés des alliages à partir de celles de leurs composés binaires constituants.

Cette étude est très intéressante puisqu'elle peut étendre le domaine d'application de ces matériaux. Par exemple, l'énergie du gap des semi-conducteurs est directement liée à la longueur d'onde qu'ils émettent et absorbent. Les valeurs du gap du GaN et InN sont limitées ce qui provoque un problème lorsqu'on s'intéresse à une valeur particulière de la longueur d'onde; la résolution de ce problème nécessite l'utilisation des alliages ternaires et même quaternaires où on peut facilement ajuster la valeur de la concentration pour avoir la longueur d'onde désirée.

On commence par donner une vue générale sur le code Wien2k, avec lequel les calculs ont été effectués, ainsi que sur quelques détails techniques du calcul ab-initio exploité dans ce travail.

### II.2 Code de calcul Wien2k

Tous les calculs exposés dans ce travail ont été réalisés par le code Wien2k, un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs [10]. Ce code est basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total et permet de traiter avec succès les solides périodiques (cristaux) en déterminant leurs propriétés physiques, allant des propriétés basiques telles que la structure de bandes à des propriétés plus spécialisées telles que la polarisation électrique.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN et fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. La procédure du calcul passe par trois étapes principales: la génération de structure, l'initialisation et le calcul auto-cohérent (scf). Dans la dernière étape l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental du système sont calculées selon des critères de convergence. A travers les résultats du calcul scf l'accès aux autres propriétés est possible.

### II.3 Détails de calcul

Dans cette étude, les propriétés physiques des alliages ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}$  ont été calculées à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) [11] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12], implémentée dans le code de calcul Wien2k [10]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé paramétrées par Perdew, Burke, et Ernzerhof (GGA-PBE) [13]. Pour calculer les propriétés électroniques, on a utilisé l'approximation de Becke–Johnson modifié (mBJ) [14].

Il existe plusieurs paramètres qui influent le calcul par Wien2k. Le nombre de points spéciaux K dans la première zone de Brillouin est pris égal à 500. Le rayon de coupure (cutoff)  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 7$ . Les critères de convergence sur l'énergie et la charge électrique sont de l'ordre de 0.1mRyd et 0.001e, respectivement. On a pris l'énergie de séparation des états électroniques du cœur est ceux de valence égale à -6 Ry. Les rayons muffin-tin ( $R_{\text{MT}}$ ) de différents éléments sont choisis comme suit:

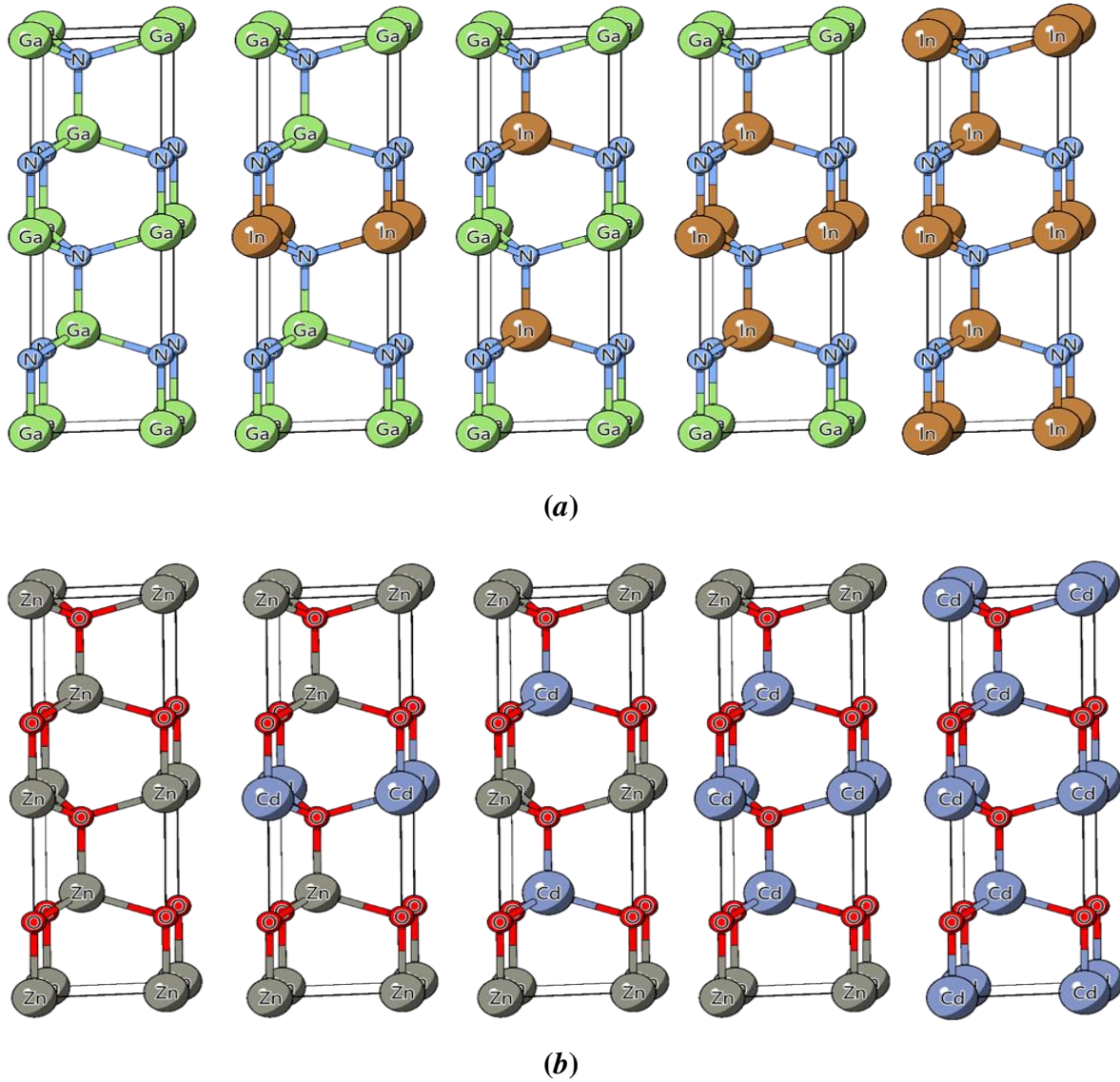
Elément	Ga	N	In	Zn	O	Cd
$R_{\text{MT}}$ (bohr)	2	1,5	2,1	2,05	1,6	2,15

**Table II.1** Les valeurs des rayons muffin-tin des atomes constituant les deux alliages InGaN et CdZnO.

Les atomes d'azote (N) et d'oxygène (O) ont une position non-idéale: un paramètre interne  $u$  qui caractérise la longueur de la liaison N-X (X: Ga, In) et O-Y (Y: Zn, Cd) suivant l'axe  $c$ ; afin de trouver sa valeur d'équilibre, la minimisation des forces appliquées sur ces atomes est effectuée avec un critère de convergence sur les forces de 0,5 mRy/bohr. Le calcul de la polarisation électrique (spontanée est piézoélectrique) est réalisé par un logiciel appelé Berry PI [15], développé par Ahmed et al., qui est la seule implémentation de la méthode de la phase de Berry dans Wien2k.

InGaN (CdZnO) est un alliage de GaN et InN (CdO et ZnO); ces composés binaires parents cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite. On a choisi de former les alliages par la substitution des atomes Ga (Zn) avec les atomes In (Cd) dans GaN (ZnO). Nous avons utilisé une super-cellule à 8 atomes pour modéliser les deux alliages dans la phase wurtzite. La super-cellule est construite à base de la maille élémentaire contenant 4 atomes répétés une fois selon la direction  $c$  ( $1 \times 1 \times 2$ ). De cette manière, on a obtenu cinq concentrations  $x$  (fractions molaires) de l'In et Cd:  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et 1. Chaque valeur de  $x$  correspond à un nombre spécifique de l'In et de Cd dans la super-cellule; par exemple pour

$x = 0.25$  on a 1 atome de l'In ( $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ ) et Cd ( $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ ). La figure II.1 montre les super-cellules d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour chaque concentration.



**Figure II.1** Structure cristalline (wurtzite) de l'alliage (a)  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et (b)  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  pour différentes Concentration de l'In et Cd (super-cellule  $1 \times 1 \times 2$ )

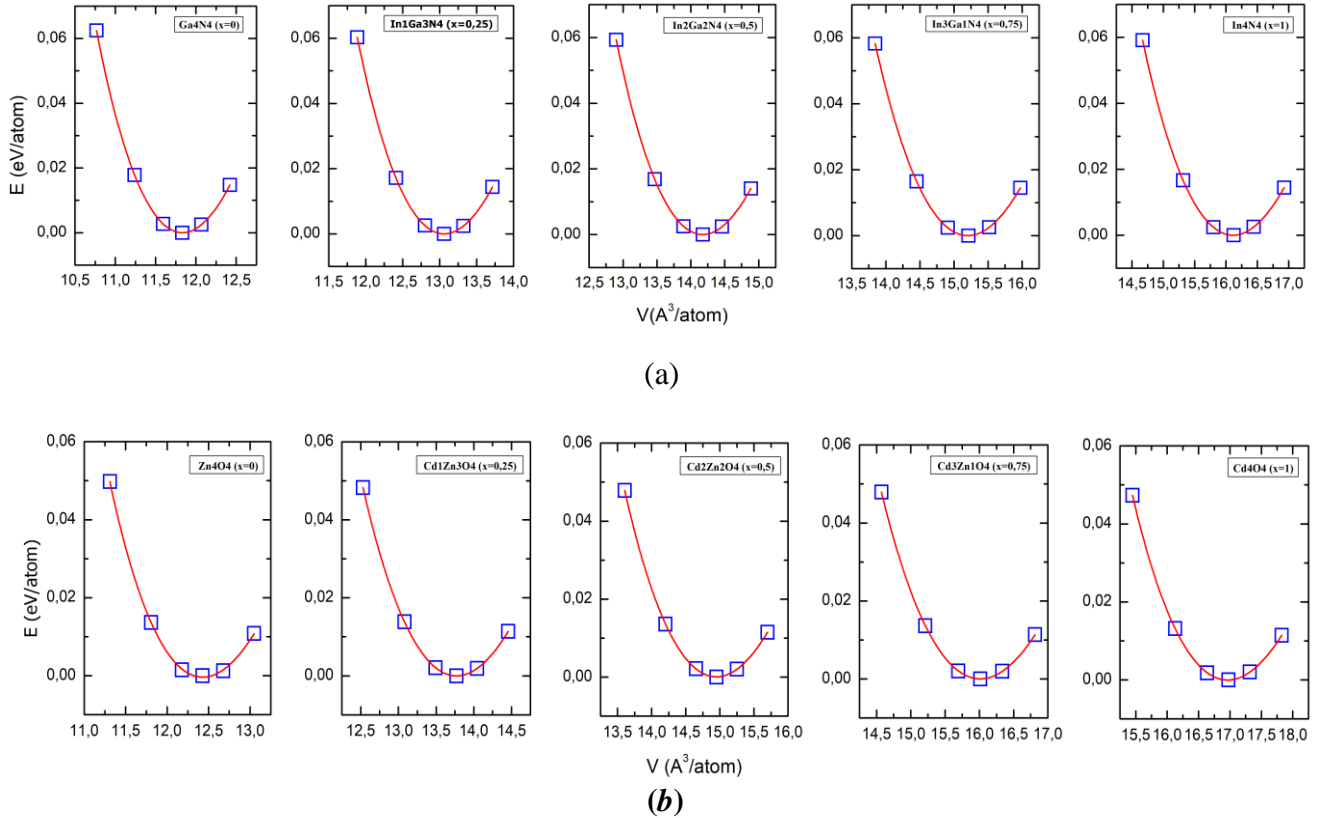
## II.4 Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre des alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  dans la phase wurtzite, on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale du système pour plusieurs volumes, en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur l'approximation GGA. Sur la figure II.2, nous avons tracé les variations de l'énergie totale d' $\text{InGaN}$  et  $\text{CdZnO}$  en fonction du volume pour les cinq concentrations de l'In et Cd. Les courbes  $E(V)$  ainsi que les paramètres structuraux ont

été obtenus par l'ajustement des données calculées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan donnée par [16]:

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

Où  $E_0$  et  $V_0$  sont les valeurs minimales de  $E$  et  $V$ , les autres paramètres dans cette équation sont définis ci-dessous. Puisque la structure cristalline est hexagonale, le volume  $V$  de la maille dépend de deux paramètres:  $a$  et  $c$ . Pour cela, l'énergie a été également évaluée pour différentes valeurs du rapport  $c/a$  pour déterminer le rapport optimisé. Afin de ne pas alourdir cette partie, les résultats de ce calcul, inclus les courbes  $E(c/a)$ , n'ont pas été présentés. En ajoutant les atomes de l'In (Cd) pour remplacer les atomes de Ga (Zn) les longueurs de liaisons changent. Il est donc nécessaire de trouver les nouveaux paramètres internes d'équilibre. Comme indiqué précédemment, ceci est effectué par la minimisation des forces atomiques selon le théorème de Hellmann-Feynman.



**Figure II.2** Variations de l'énergie totale en fonction du volume des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite pour différentes concentrations de l'In et Cd ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les valeurs d'énergie sont décalées par la valeur minimale  $E_0$  pour chaque structure.



## Chapitre II: Résultats et discussion

Les résultats des paramètres structuraux de InGaN et CdZnO, à savoir les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  sont regroupés dans tableau II.2 pour chaque concentration  $x$ .

$x$	InGaN					CdZnO				
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$u$	$B$ (GPa)	$B'$
0	3,226	5,252	0,377	175,192	4,407	3,293	5,294	0,380	128,526	5,645
0,25	3,337	5,419	0,376	153,360	4,519	3,412	5,468	0,379	116,715	4,278
0,5	3,430	5,564	0,353	138,504	4,596	3,508	5,612	0,352	106,398	4,512
0,75	3,512	5,694	0,355	129,548	4,360	3,589	5,739	0,353	99,066	4,554
1	3,584	5,793	0,379	122,859	4,582	3,659	5,851	0,382	92,593	5,042

**Tableau II.2** Valeurs de paramètres structuraux de l'alliage InGaN et CdZnO dans la phase wurtzite pour différentes concentrations.

La concentration de l'indium et cadmium peut avoir un impact important sur les valeurs des propriétés physiques de nos alliages. La figure II.3 présente les variations des paramètres du réseau  $a$ ,  $c$  et leur rapport  $c/a$  de l'InGaN et CdZnO en fonction de la concentration  $x$  de l'In et Cd, dont la gamme allant de 0 à 1 avec un pas constant de 0,25. On remarque que les paramètres du réseau augmentent d'une manière monotone en fonction de la concentration pour les deux alliages. Ceci est expliqué par l'addition des atomes d'In (Cd) de grande taille dans le composé GaN (ZnO) et leur substitution avec les atomes de Ga (Zn) de petite taille, qui induit une extension (élargissement) du cristal. Par contre, le rapport  $c/a$  diminue en fonction de  $x$ . En premier lieu, la dépendance des paramètres du réseau de la concentration peut être approximée par la loi de Vegard [17]. Cette dernière est une relation empirique énonçant que dans un alliage les valeurs des propriétés physiques varient linéairement avec la composition  $x$ . Pour les paramètres de maille on a:

$$\begin{aligned}
 a_{A_xB_{1-x}C} &= xa_{AC} + (1-x)a_{BC}, \\
 c_{A_xB_{1-x}C} &= xc_{AC} + (1-x)c_{BC}, \\
 c/a_{(A_xB_{1-x}C)} &= xc/a_{(AC)} + (1-x)c/a_{(BC)}.
 \end{aligned}
 \tag{II.2}$$

Où A est l'In et Cd, B est Ga et Zn, et C est N et O. Cette loi nous donne la courbe linéaire (en discontinue) dans la figure II.3. Cependant, nos résultats montrent une légère déviation par rapport à la loi de Vegard [18]; pour ce fait, un second terme est ajouté pour tenir compte de la courbure:

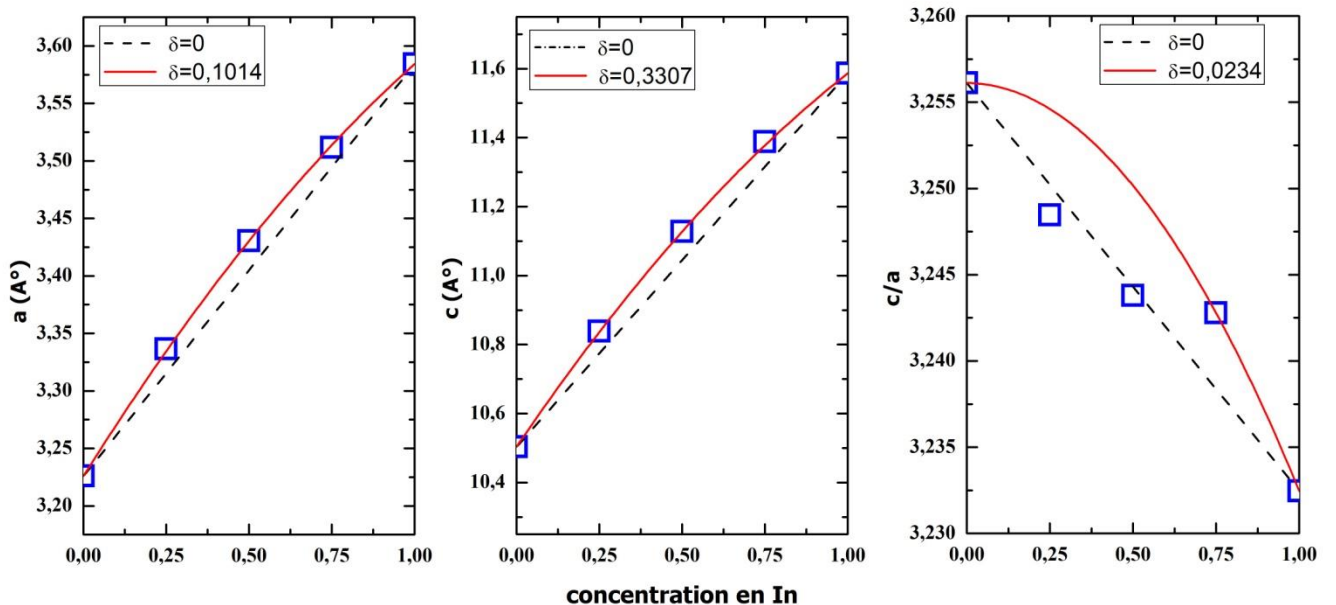
$$\begin{aligned}
 a_{A_xB_{1-x}C} &= xa_{AC} + (1-x)a_{BC} + \delta x(1-x), \\
 c_{A_xB_{1-x}C} &= xc_{AC} + (1-x)c_{BC} + \delta x(1-x), \\
 c/a_{(A_xB_{1-x}C)} &= xc/a_{(AC)} + (1-x)c/a_{(BC)} + \delta x(1-x).
 \end{aligned}
 \tag{II.3}$$

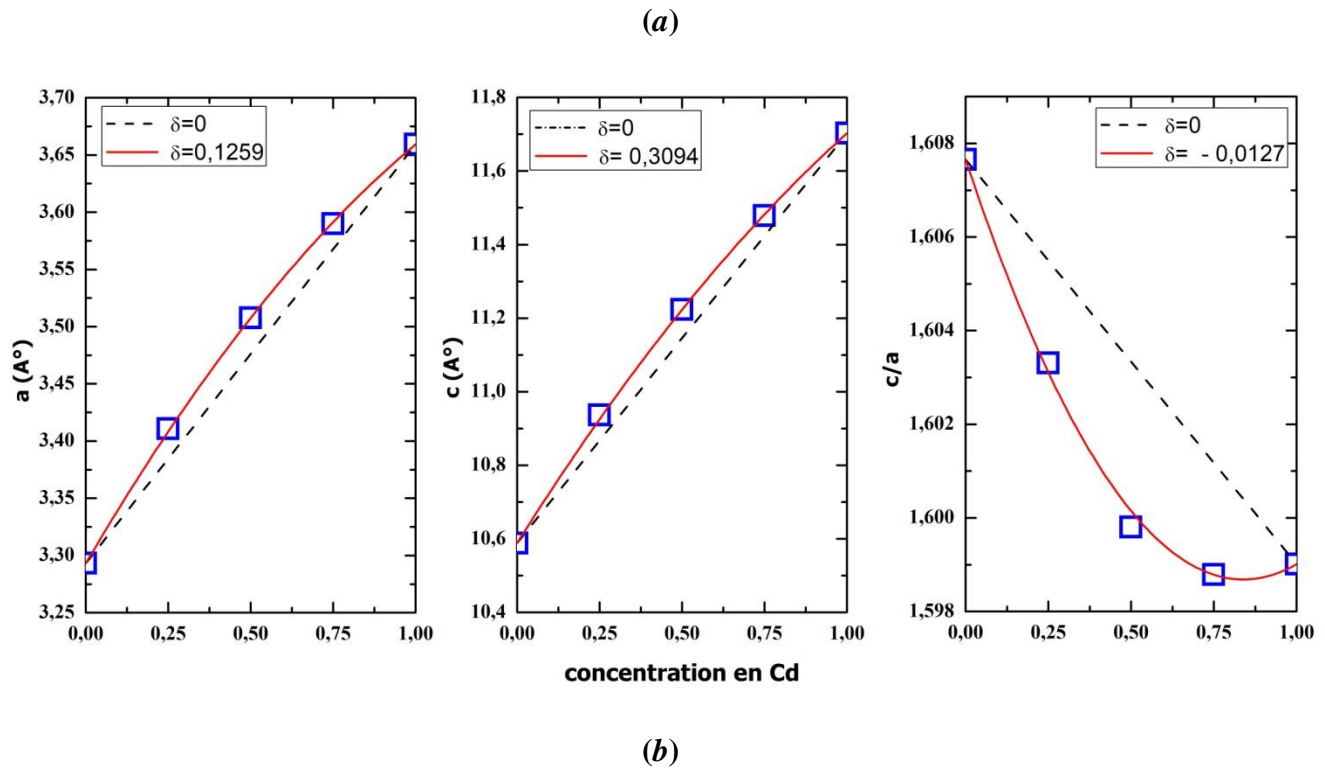
La correction de courbure est caractérisée par le paramètre  $\delta$  (bowing). En utilisant une interpolation quadratique de la variation des paramètres  $a$ ,  $c$  et  $c/a$ , on a tracé les courbes (en continue). Pour l'alliage InGaN:

$$\begin{aligned}
 a_{In_xGa_{1-x}N} &= 3,226 + 0,4594x - 0,1014x^2 \\
 c_{In_xGa_{1-x}N} &= 5,252 + 0,8717x - 0,3307x^2, \\
 c/a_{(In_xGa_{1-x}N)} &= 1,628 + 0,0117x - 0,0234x^2.
 \end{aligned}
 \tag{II.4}$$

Les paramètres de courbure sont trouvés assez faibles, avec  $\delta = 0,1014$ ,  $0,3307$  et  $0,0234$  Å, correspondant aux paramètres  $a$ ,  $c$  et  $c/a$ , respectivement. Pour l'alliage CdZnO:

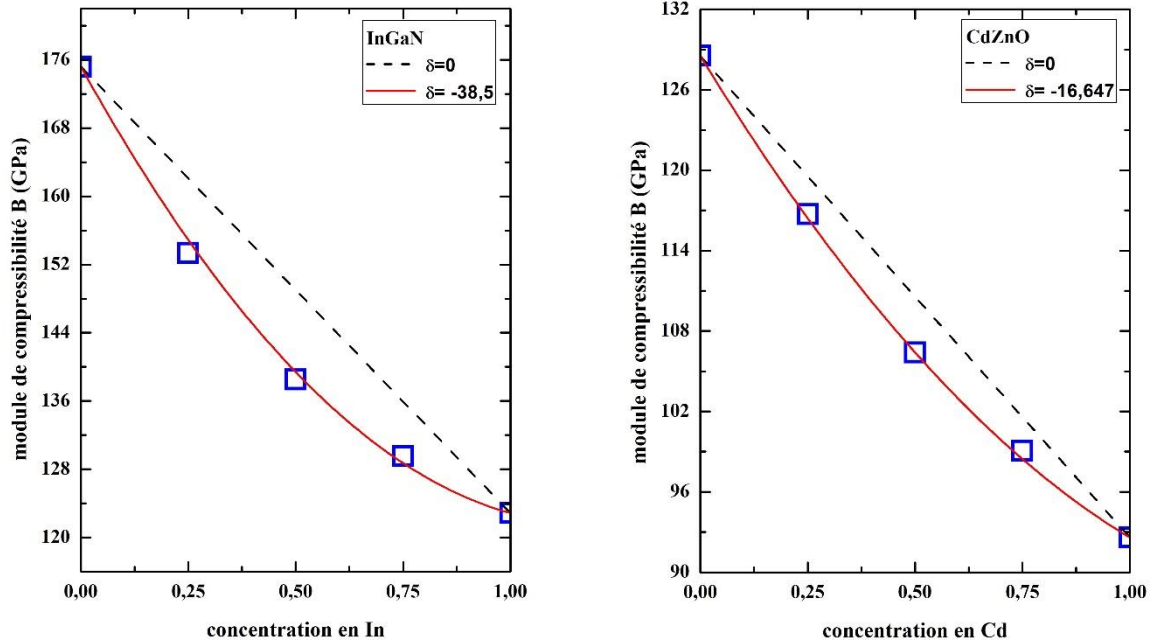
$$\begin{aligned}
 a_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 3,293 + 0,4919x - 0,1259x^2 \\
 c_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 5,793 + 0,8664x - 0,3094x^2, \\
 c/a_{(Cd_xZn_{1-x}O)} &= 1,616 - 0,02128x + 0,0127x^2.
 \end{aligned}
 \tag{II.5}$$





**Figure II.3** Variations de paramètres du réseau  $a$ ,  $c$  et  $c/a$  en fonction de la concentration de (a) l'In de l'alliage InGaN et de (b) Cd de l'alliage CdZnO dans la phase wurtzite.

La figure II.4 représente l'évolution du module de compressibilité  $B$  en fonction de la concentration  $x$  des alliages InGaN et CdZnO dans la phase wurtzite. On remarque une diminution du module de compressibilité avec l'augmentation de la concentration. Ceci suggère que l'introduction des impuretés l'In (Cd) dans GaN (ZnO) les rend plus compressibles (plus fragiles).



**Figure II.4** Variations du module de compressibilité en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

La dépendance du module de compressibilité de la concentration est décrite par la loi de Vegard quadratique:

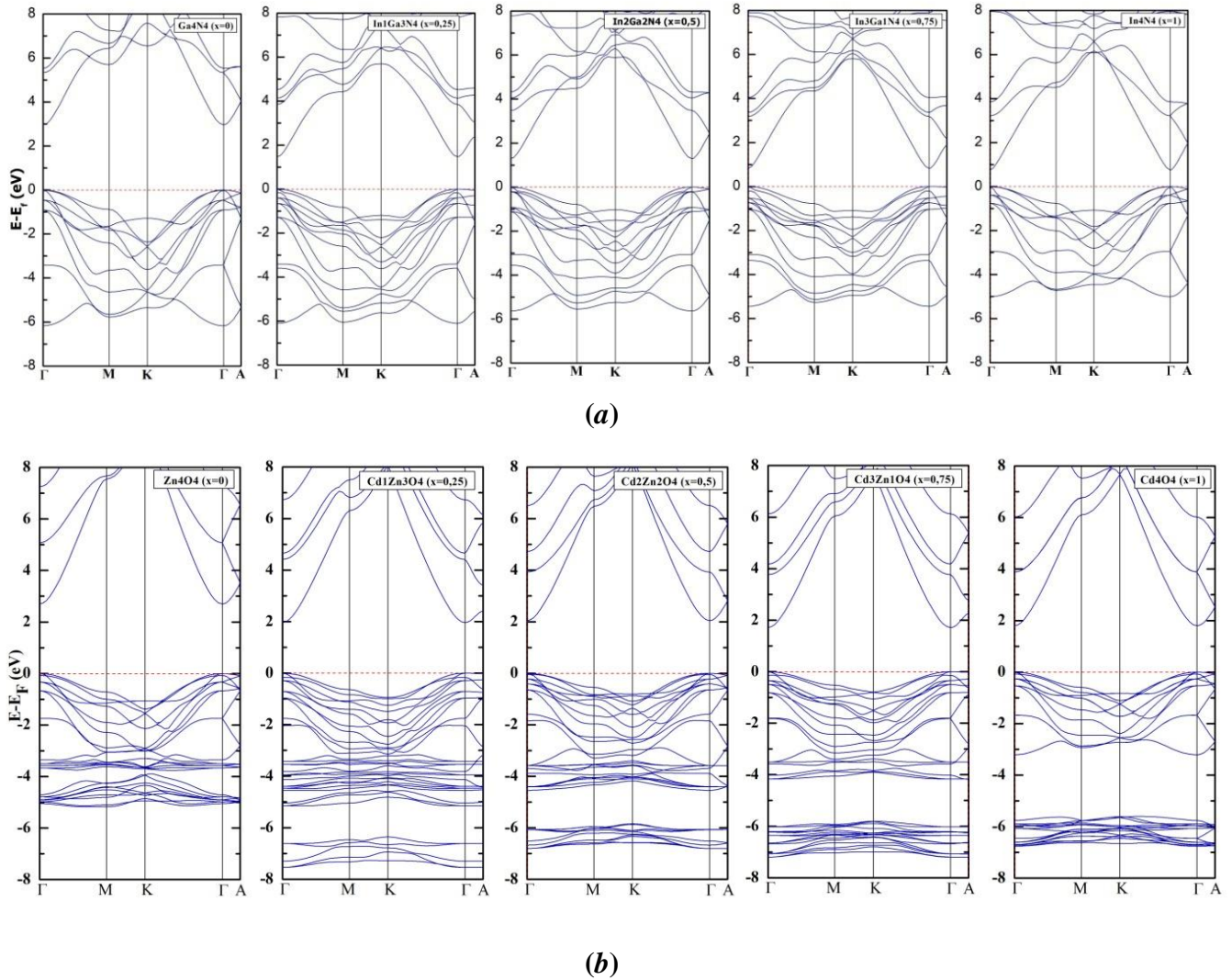
$$\begin{aligned}
 B_{In_xGa_{1-x}N} &= 122,859 - 90,833x + 38,5x^2, \\
 B_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 92,593 - 52,58x + 16,647x^2.
 \end{aligned}
 \tag{II.6}$$

## II.5 Propriétés électroniques

Nous avons employé la méthode FP-LAPW pour calculer la structure de bandes des ternaires InGaN et CdZnO dans la phase wurtzite. On a utilisé les approximations GGA et mBJ pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. Les structures de bandes calculées par l'approche mBJ aux points de plus haute symétrie de la zone de Brillouin des deux alliages sont représentées sur la figure II.5.

En analysant ces courbes, la première remarque est l'existence d'un gap énergétique (bande interdite), ce qui confirme le caractère semi-conducteur d'InGaN et CdZnO. On observe aussi que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie  $\Gamma$  et ceci pour toutes les concentrations  $x$ . Par conséquent, nos alliages sont des semi-conducteurs à gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) sur tout l'intervalle de  $x$ . Il est bien connu dans la littérature que le gap des matériaux GaN, InN,

ZnO et CdO est direct [19,20] ; donc les alliages InGaN et CdZnO ont conservé la nature du gap direct de leurs constituants binaires.



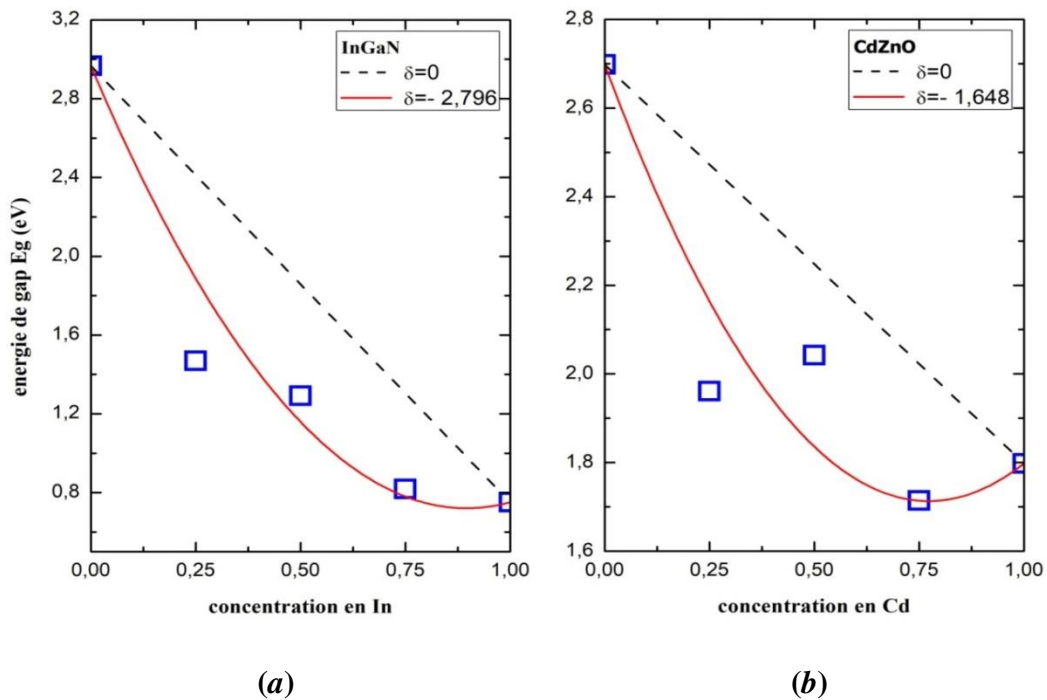
**Figure II.5** Structures de bande des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite obtenues par mBJ pour différentes concentrations.

Le tableau II.4 donne les résultats des énergies du gap calculées par GGA et mBJ des alliages InGaN et CdZnO cristallisés dans la structure wurtzite pour chaque concentration ( $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  et  $1$ ), aussi bien que les valeurs expérimentales des composés binaires parents.

## Chapitre II: Résultats et discussion

$x$	InGaN			CdZnO		
	E <sub>g</sub> (eV)			E <sub>g</sub> (eV)		
	GGA	mBJ	Exp.	GGA	mBJ	Exp.
0	1,683	2,966	3,5	0,78	2,698	3,4
0.25	0,619	1,469	-	0,215	1,961	-
0,5	0,14	1,291	-	0,092	2,042	-
0,75	0	0,818	-	0	1,714	-
1	0	0,751	0,7	0	1,798	2,4

**Tableau II.3** Valeurs de l'énergie du gap E<sub>g</sub> (GGA et mBJ) d'InGaN et CdZnO pour différentes concentrations. Nous pouvons déduire à partir du tableau quelques valeurs des gaps obtenus par GGA sont sous-estimées par rapport à celles trouvées expérimentalement. En particulier, dans le cas de ZnO l'écart entre l'expérience et calcul est supérieur à 76%, et pour InN on a obtenu un gap nul. Il est bien connu que la fonctionnelle GGA ne parvient pas à reproduire les structures de bande des semi-conducteurs en sous-estimant leur gap d'énergie, souvent de plusieurs électronvolts [21]. Pour surmonter ce problème, nous avons fait appel à la méthode mBJ, qui fournit des résultats beaucoup plus précis et fiables pour la bande interdite. Ce fait est montré par nos résultats (voir le tableau II.4), où les gaps obtenus par mBJ sont trouvés en bon accord avec l'expérimentale [22].



**Figure II.6** Variations de l'énergie du gap (calculée par mBJ) en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

## Chapitre II: Résultats et discussion

La figure II.6 représente l'évolution du gap d'énergie de InGaN et CdZnO, calculés par l'approximation mBJ, en fonction de la concentration. Nous constatons que l'In (Cd) incorporé conduit à une diminution du gap de l'alliage InGaN (CdZnO). Ceci peut être dû au faible gap de l'InN (CdO). D'après cette même figure, la loi de Vegard n'est pas parfaitement respectée, il y a un écart par rapport au comportement linéaire. Par l'ajustement des données calculées à l'aide d'un polynôme d'ordre 2 on a déterminé les paramètres de courbure afin de construire la loi de Vegard non-linéaire suivante [23]:

$$E_{g(A_xB_{1-x}C)} = xE_{g(AC)} + (1-x)E_{g(BC)} + \delta x(1-x). \quad (\text{II.7})$$

Comme dans la partie structurale, A correspond à l'In et Cd, B au Ga et Zn, et C à N et O. Les résultats sont résumés selon les équations:

$$\begin{aligned} E_{g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})} &= 2,966 - 5,011x + 2,796x^2, \\ E_{g(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})} &= 2,698 - 2,548x + 1,648x^2. \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

### II.6 Propriétés mécaniques

Cette partie a comme objective d'étudier les propriétés élastiques et mécaniques des alliages III-V InGaN et CdZnO. Ayant une structure hexagonale, les alliages qui font l'objet de notre étude possèdent cinq constants élastiques indépendants:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$ . La détermination des  $C_{ij}$  repose sur le calcul de l'énergie totale à des valeurs fixes des déformations mécaniques appropriées. Les résultats de calcul concernant les constantes élastiques et la vitesse du son (transversale et longitudinale) sont regroupés dans le tableau II.4 pour différentes concentrations.

$x$	InGaN					CdZnO				
	0	0,25	0,5	0,75	1	0	0,25	0,5	0,75	1
$C_{11}$	327,411	258,853	222,646	201,917	204,438	221,094	151,709	139,311	132,689	129,402
$C_{12}$	113,227	88,166	84,322	90,026	93,274	75,134	88,166	74,929	77,015	92,799
$C_{13}$	82,287	87,044	76,199	75,016	61,859	69,902	95,670	55,660	82,232	45,106
$C_{33}$	355,296	306,798	267,745	235,180	205,011	271,559	237,378	131,732	134,033	175,219
$C_{44}$	91,373	71,509	57,150	52,326	49,579	44,389	35,114	27,116	24,977	19,987
$v_t$	4239,81	3693,43	3292,84	3008,32	2921,51	3173,8	2627,3	2311,1	2066,1	2007,1
$v_l$	7319,49	6552,83	5965,51	5605,53	5374,32	6228,2	5427,2	4657,1	4664,2	4417,2

**Tableau II.4** Valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) et la vitesse du son transversale  $v_t$  et longitudinale  $v_l$ (en m/s) de InGaN et CdZnO pour différentes concentrations.

## Chapitre II: Résultats et discussion

---

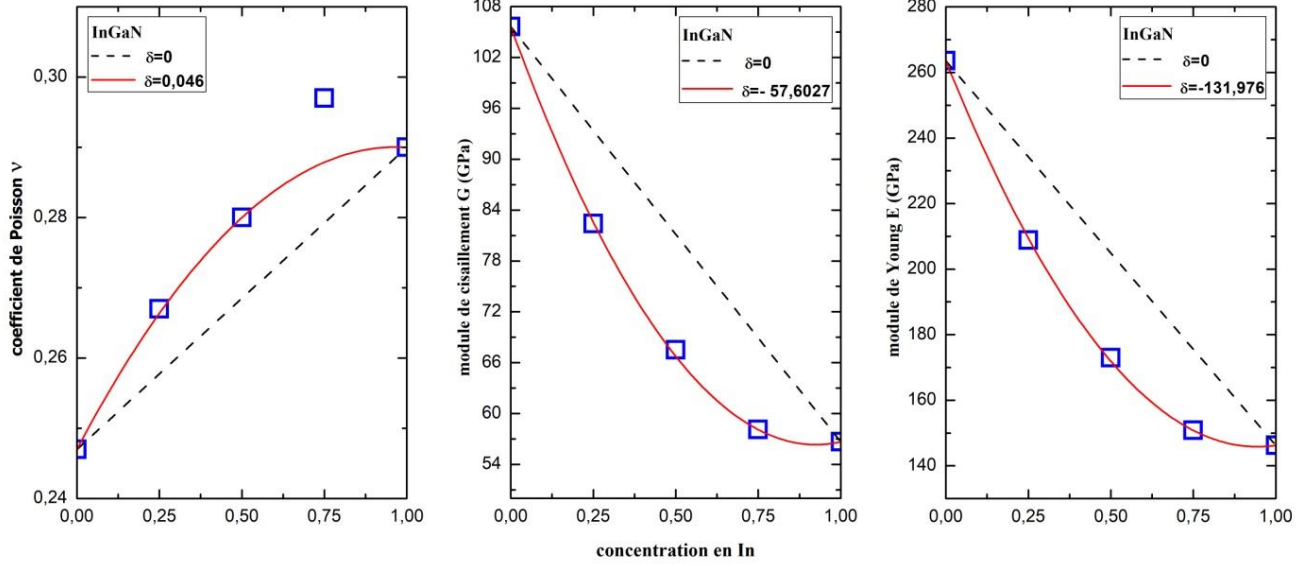
Les constantes élastiques sont doublement intéressantes. L'une part, elles donnent accès aux plusieurs modules élastiques qui caractérisent le comportement mécanique des matériaux, tels que le module de rigidité, le coefficient de Poisson et le module de Young. De l'autre part, elles permettent de vérifier la stabilité mécanique du système via les critères de stabilité de Born. Pour un crystal hexagonal, ces critères sont les suivants [24]:

$$C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{44} > 0. \quad (\text{II.9})$$

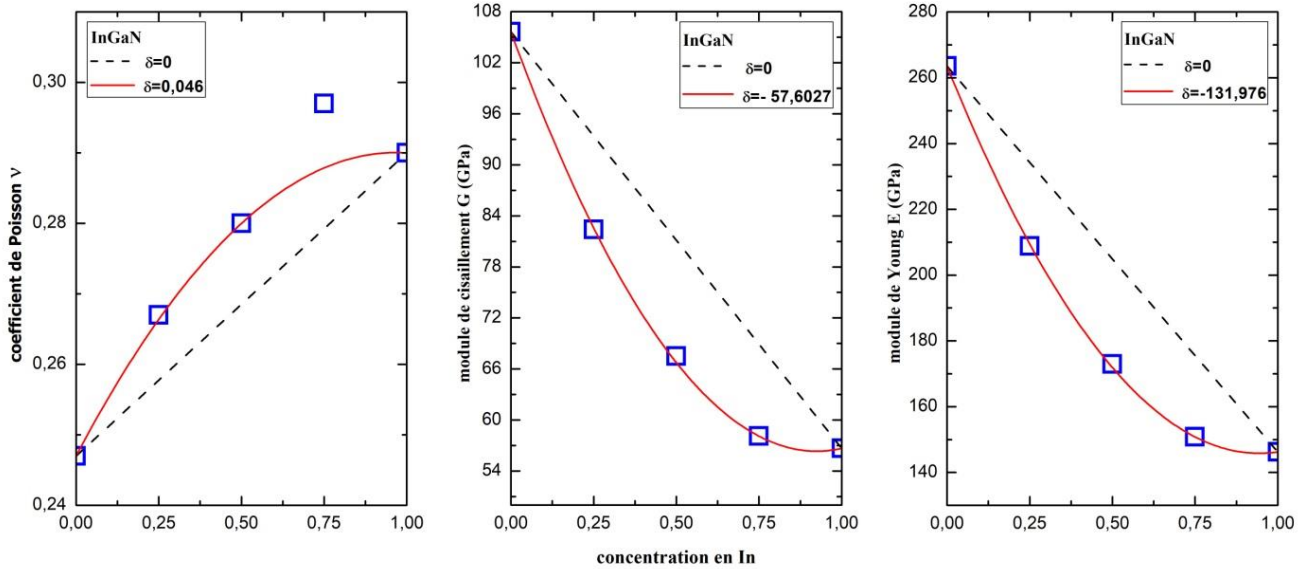
D'après nos résultats, les constantes élastiques satisfont les conditions de stabilité; par conséquent, les alliages InGaN et CdZnO sont élastiquement stables.

La figure II.7 montre les variations du le coefficient de Poisson  $\nu$ , module de Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$  et en fonction de la concentration  $x$  pour les deux alliages. Les courbes obtenues permettent de voir que les modules  $E$  et  $G$  diminuent avec l'augmentation de la concentration, ce qui signifie qu'en ajoutant les impuretés In et Cd, ces composés ternaires deviennent moins résistants à l'action des contraintes du cisaillement et la pression uni-axiale. D'un point de vue microscopique, les modules élastiques sont liés aux liaisons chimiques, et toute diminution de ses valeurs reflète la faiblesse des liaisons entre les atomes constituants. En revanche, le coefficient de Poisson augmente en fonction de la concentration. On peut dire que l'effet de Poisson, i.e. l'allongement de la matière perpendiculairement à la direction de la pression appliquée, devient plus important avec l'augmentation de la quantité de l'In et Cd.





(a)



(b)

**Figure II.7** Variations du coefficient de Poisson  $\nu$ , le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$  en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

La variation des modules  $\nu$ ,  $G$  et  $E$  est exprimée par les expressions suivantes, qui sont le résultat d'un ajustement quadratique de la loi de Vegard. Pour InGaN:

$$\begin{aligned} \nu_{In_xGa_{1-x}N} &= 0,247 + 0,089x - 0,046x^2 \\ G_{In_xGa_{1-x}N} &= 105,626 - 106,55x + 57,6027x^2, \end{aligned} \tag{II.10}$$

$$E_{In_xGa_{1-x}N} = 263,541 - 249,294x + 131,976x^2.$$

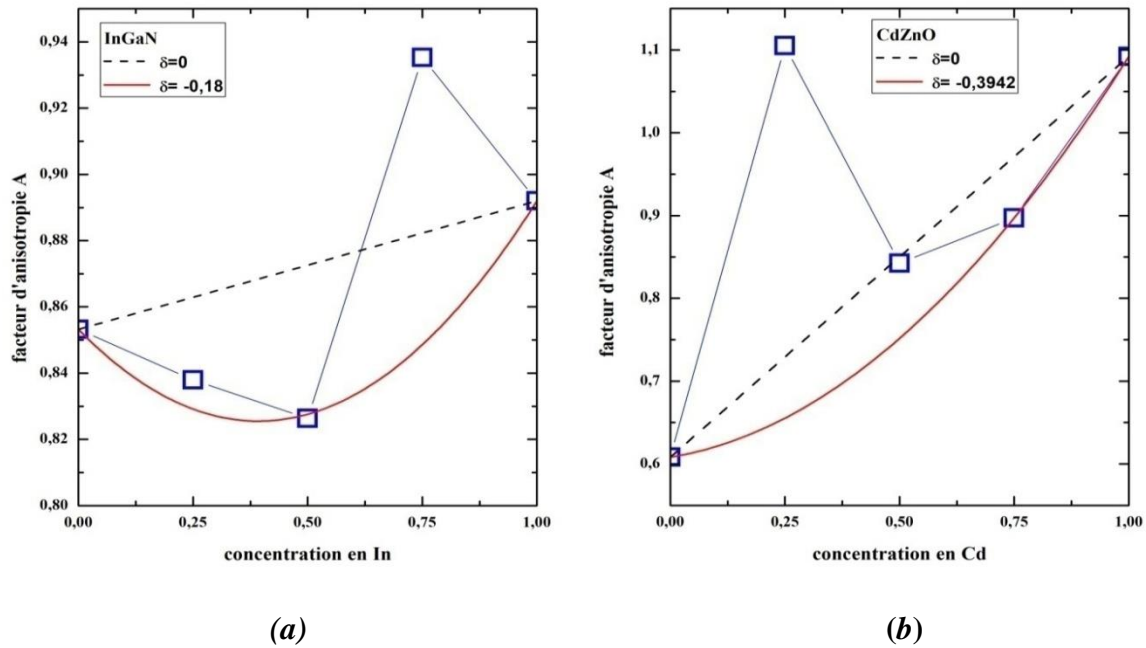
Pour CdZnO:

$$\begin{aligned} v_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 0,324 + 0,1477x - 0,1027x^2 \\ G_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 54,771 - 65,948x + 36,5x^2, \\ E_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 145,101 - 169,221x + 93,5x^2. \end{aligned} \quad (II.11)$$

Finalement, nous avons calculé le coefficient d'anisotropie en utilisant la relation suivante [25]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}}. \quad (II.11)$$

Sur la figure II.8, on a tracé la variation du coefficient d'anisotropie avec la concentration. Les allures ne présentent pas une tendance nette: le coefficient A varie d'une façon fluctuante. Cependant, nous remarquons que les valeurs de A sont autour de l'unité quelle que soit la concentration de l'In et Cd, confirmant le caractère isotrope des alliages InGaN et CdZnO.



**Figure II.8** Variations du coefficient d'anisotropie A en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

## II.7 Propriétés électriques

### II.7.1 Polarisation spontanée

La détermination des propriétés liées à la polarisation électrique est réalisée au moyen de la méthode de la phase de Berry [26,27], implémentée dans le code BerryPI. Il est à noter que la valeur absolue de la polarisation n'est pas définie, seule la différence de polarisation qui a un sens physique et correspond aux quantités mesurables. Cette méthode a été utilisée avec succès pour étudier la polarisation dans de nombreux matériaux, comprenant les binaires purs et leurs alliages ternaires et quaternaires. Ici, nous rapportons un calcul similaire pour les alliages ternaires InGaN et CdZnO dans la structure wurtzite.

La polarisation spontanée  $P_s$  est la valeur de polarisation à l'équilibre, i.e. en absence des perturbations extérieures. Dans l'approche de la phase de Berry, la polarisation spontanée est définie comme une différence de polarisation entre deux structures différentes du même cristal: une structure centrosymétrique  $P_c$  et une structure non-centrosymétrique  $P_{nc}$  [15]:

$$P_s = P_{nc} - P_c \quad (\text{II.12})$$

Dans ce cas, la structure non-centrosymétrique est la phase wurtzite; et celle centrosymétrique, aussi appelée la structure de référence, est la phase zinc-blende [28]. Ainsi, nous avons préparé les deux structures et évalué leurs polarisations via le programme Berry PI et fait la différence pour obtenir la polarisation spontanée. Les résultats de calcul pour différentes concentrations  $x$  sont reportés dans le tableau II.5.

$x$	InGaN		CdZnO	
	$P_s$ (C/m <sup>2</sup> )		$P_s$ (C/m <sup>2</sup> )	
	Notre Calc.	Autre calc.	Notre Calc.	Autre calc.
0	-0,01433	-0,01448	-0,02719	-0,022
0.25	0,00557	-	-0,02008	-
0,5	0,03003	-	-0,01204	-
0,75	0,00283	-	-0,02457	-
1	-0,02476	-0,02950	-0,02979	-0,106

**Tableau II.5** Valeurs de la polarisation spontanée  $P_s$  de InGaN et CdZnO pour différentes concentrations.

## Chapitre II: Résultats et discussion

---

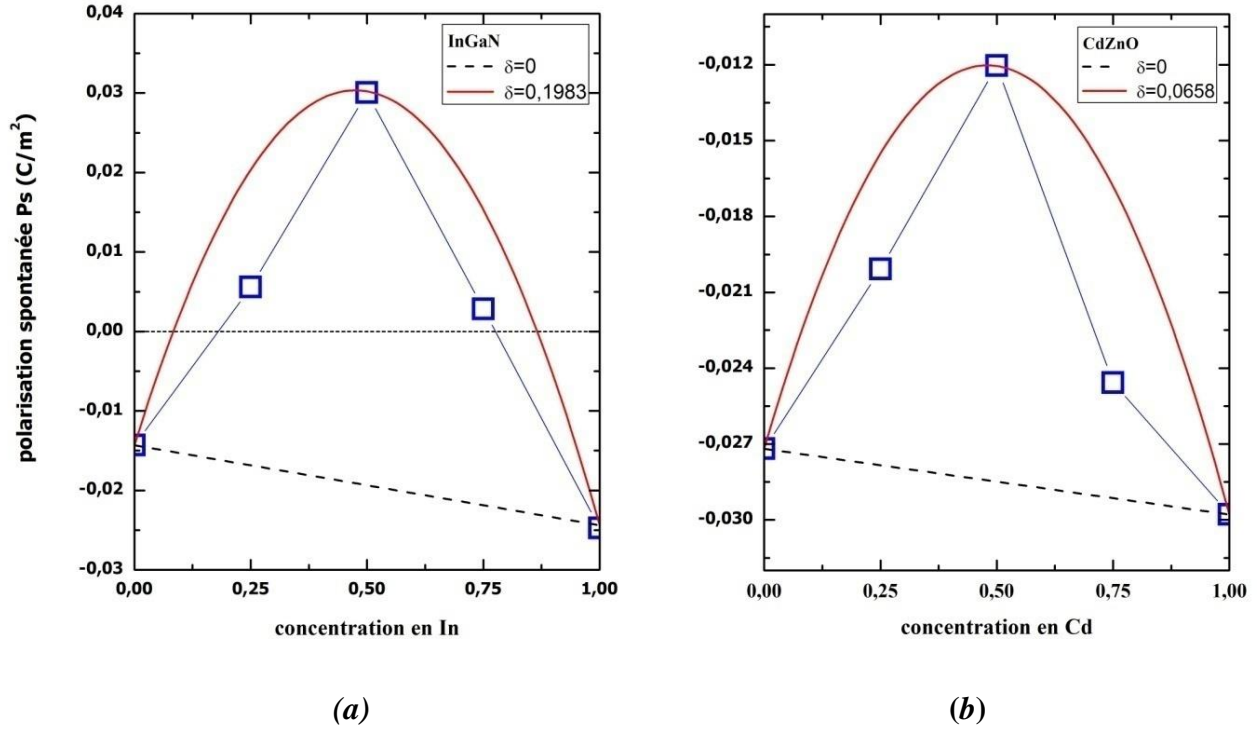
D'après les données numériques, il apparaît que les alliages InGaN et CdZnO dans la phase wurtzite sont fortement polarisés; leur polarisation spontanée est assez élevée, seulement un ordre de grandeur plus petit que celle des ferroélectriques. De plus,  $P_s$  est non-nulle uniquement le long de l'axe  $c$ , ce qui correspond à la direction [0001]. La dernière remarque peut être expliquée par le fait que le paramètre interne, qui est responsable à l'existence de la polarisation spontanée, est parallèle à cette direction cristallographique. Les valeurs calculées de  $P_s$  pour GaN ( $x = 0$ ) et InN ( $x = 1$ ) sont proches des valeurs données par autres calculs ab-initio [29,30].

Parmi les buts de cette étude, c'est de montrer comment se comporte la polarisation spontanée de InGaN et CdZnO sous l'effet de la quantité de l'In et Cd, les résultats sont indiqués en figure II.8, qui montre les variations de la polarisation spontanée avec la concentration  $x$ . On trouve que la polarisation spontanée de nos alliages présente une dépendance quadratique en fonction de la concentration, variant entre les polarisations spontanées des composés parents. En particulier, la polarisation croît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à la valeur médiane  $x = 0,5$ , et au-delà de cette valeur les deux alliages devient moins polarisés. La dépendance de la polarisation spontanée de la concentration est décrite par [31]:

$$P_{s(A_xB_{1-x}C)} = xP_{s(AC)} + (1-x)P_{s(BC)} + bx(1-x). \quad (\text{II.13})$$

Nous avons trouvé des paramètres de courbure égaux respectivement à 0,198 C/m<sup>2</sup> et 0,65 C/m<sup>2</sup> pour InGaN et CdZnO:

$$\begin{aligned} P_{s(In_xGa_{1-x}N)} &= -0,01433 + 0,1879x - 0,1983x^2, \\ P_{s(Cd_xZn_{1-x}O)} &= -0,02719 + 0,0632x - 0,0658x^2 \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$



**Figure II.9** Variations de la polarisation spontanée  $P_s$  en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

En ce qui concerne le signe de la polarisation spontanée, il est négatif sur toute la plage de concentration pour CdZnO. Cependant, pour InGaN, un inversement de signe est noté:  $P_s$  devient positive pour les fractions molaires intermédiaires 0,25, 0,5 et 0,75. Cette inversion de signe signifie que le vecteur de polarisation  $\vec{P}_s$  change son orientation de  $-c$  à  $+c$ .

## II.7.2 Coefficient piézoélectrique

Les cristaux wurtzite sont non-centrosymétriques, c'est-à-dire qu'ils manquent un centre d'inversion comme un élément de symétrie. Pour cette raison, ce type de matériaux peut présenter un comportement piézoélectrique. Ce comportement est souvent quantifié par les coefficients piézoélectriques que nous allons étudier dans cette partie. Comme la polarisation spontanée, le coefficient piézoélectrique est déterminé à partir de la différence de polarisation entre deux structures: une structure non-perturbée (à l'équilibre) et une structure perturbée (sous compression). Le calcul du coefficient piézoélectrique  $e_{33}$  est donc provient à calculer le changement de polarisation par rapport à la déformation appliquée:

$$e_{33} = \frac{P - P_0}{\varepsilon}, \quad (\text{II.10})$$

## Chapitre II: Résultats et discussion

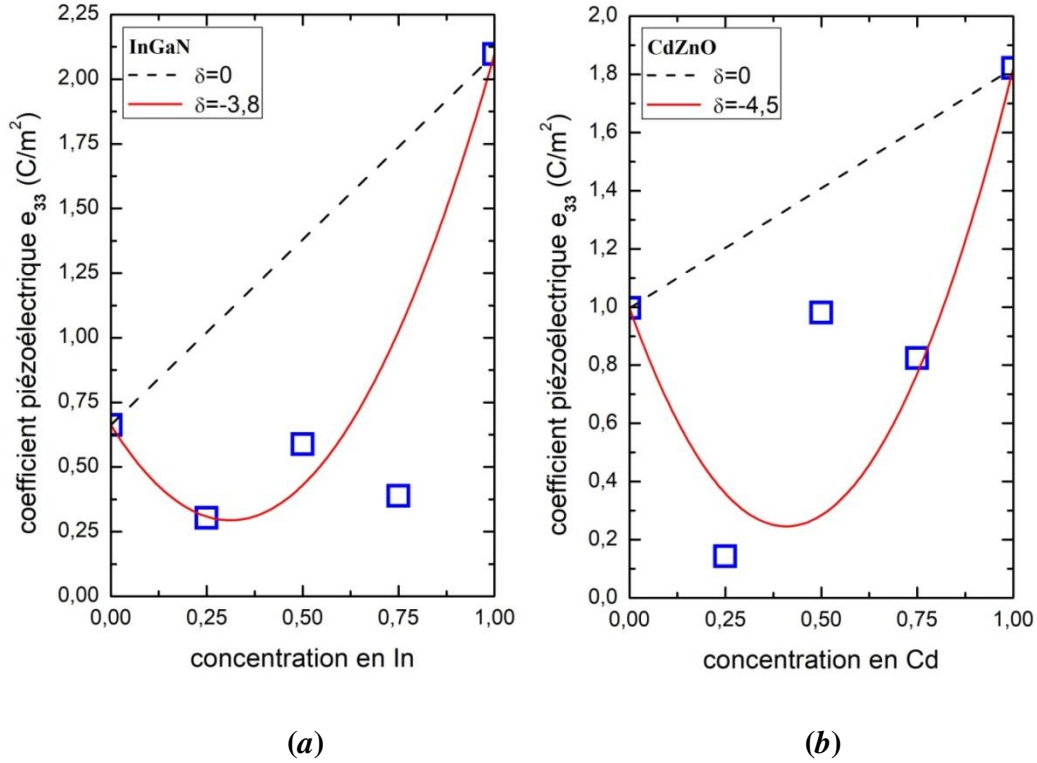
Dans cette expression,  $P_0$  et  $P$  représentent respectivement la polarisation avant et après l'application de la déformation mécanique  $\varepsilon$ . La structure perturbée a été créée par l'application d'une pression uni-axiale suivant l'axe  $c$ . La pression est réalisée par une diminution du paramètre de réseau  $c$  par une de déformation de  $\varepsilon_c = -1$  %. Il est à noter que les positions atomiques (paramètres internes) sont modifiées par la pression uni-axiale, il faut donc effectuer leur relaxation lors de la préparation des structures.

Après avoir calculé les paramètres du réseau des structures comprimées, les coefficients piézoélectriques sont évalués par la technique de la phase de Berry [26,27]. Les résultats numériques obtenus des paramètres du réseau sous compression et les coefficients piézoélectriques sont reportés dans le tableau II.6 pour différentes concentrations.

$x$	InGaN		CdZnO	
	$e_{33}$ (C/m <sup>2</sup> )		$e_{33}$ (C/m <sup>2</sup> )	
	Notre Calc.	Autre calc.	Notre Calc.	Autre calc.
0	0,66259	0,73	0,99663	1,34
0.25	0,30333	-	0,14333	-
0,5	0,58758	-	0,98043	-
0,75	0,38762	-	0,82333	-
1	2,09647	0,97	1,82107	1,67

**Tableau II.6** Valeurs du coefficient piézoélectrique  $e_{33}$  de InGaN et CdZnO pour différentes concentrations.

Les valeurs des constantes piézoélectriques de InGaN et CdZnO sont plus grandes que dans autres semi-conducteurs de type III-V et II-VI [29,30], ce qui fait de ces alliages des bons candidats pour les applications électromécaniques. Les paramètres internes à l'état de compression sont légèrement supérieurs que dans l'état d'équilibre. Le tableau II.5 présente aussi les valeurs numériques des pressions uni-axiales, trouvées via équation II.12. A l'exception de InN, où la valeur de  $e_{33}$  est surestimée, les coefficients piézoélectriques des composés parents ( $x = 0$  et  $1$ ) concordent bien avec les résultats théoriques précédents.



**Figure II.10** Variations du coefficient piézoélectrique  $e_{33}$  en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

La figure II.9 donne la variation du coefficients piézoélectrique des ternaires InGaN et CdZnO en fonction de la concentration en In/Cd. Nous avons trouvé que les valeurs de  $e_{33}$  sont inférieures aux prédictions de la loi de Vegard. La dépendance du coefficient piézoélectrique en fonction de la concentration est donnée par les expressions analytiques suivantes:

$$\begin{aligned} e_{33}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) &= 0,6626 - 2,3661x + 3,5x^2, \\ e_{33}(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}) &= 0,9966 - 3,6756x + 4,5x^2 \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

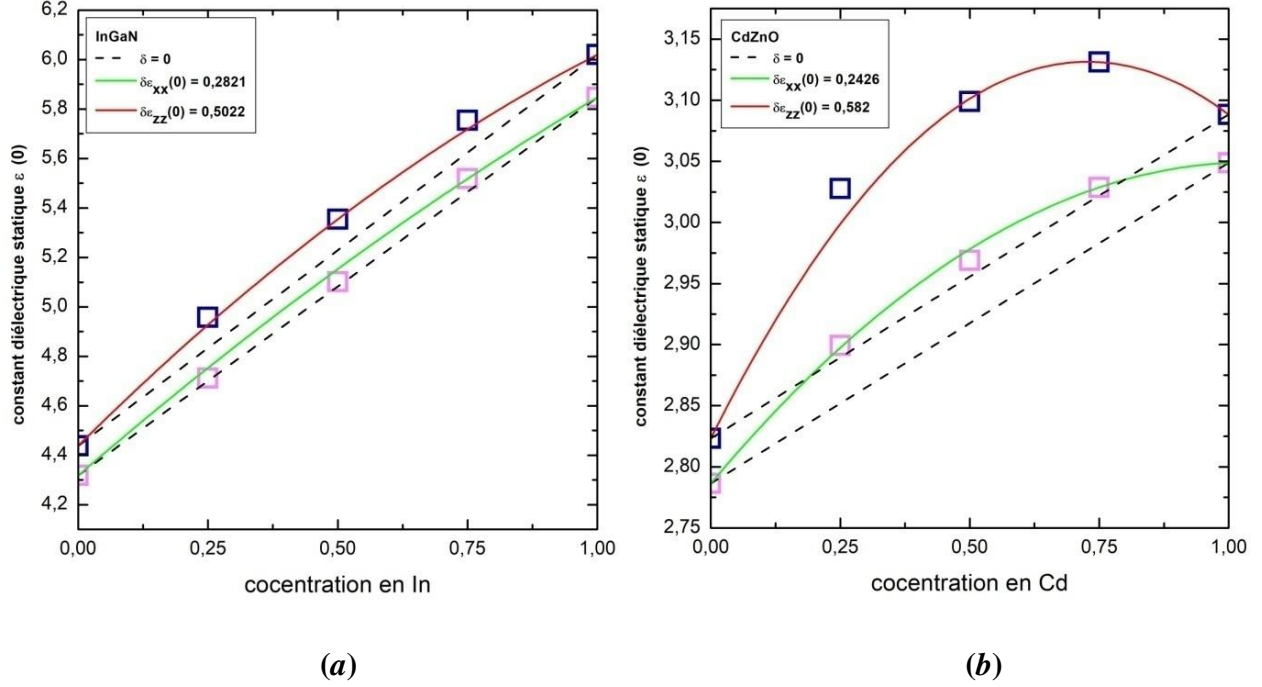
## II.7.2 Constante diélectrique

Les propriétés optiques de la matière sont généralement décrites par la fonction diélectrique complexe [33]:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E), \quad (\text{II.11})$$

où l'argument  $E$  représente l'énergie des photons propageant dans le milieu. Dans ce travail, nous sommes intéressés par la valeur statique de la partie réelle  $\varepsilon_1(0)$ , aussi appelée la constante

diélectrique, qui est une propriété électrique caractérise la réponse du matériau aux champs électrique statique (champ à fréquence nulle). La constante diélectrique des alliages InGaN et CdZnO a été calculée pour différentes concentration de In et Cd, en utilisant l'approximation mBJ en raison de la bonne précision dans le calcul du gap d'énergie.



**Figure II.11** Variations des composantes  $\epsilon_{1,zz}(0)$  et  $\epsilon_{1,xx}(0)$  de la constante diélectrique en fonction de la concentration des alliages (a) InGaN et (b) CdZnO dans la phase wurtzite.

La figure II.10 représente la variation des composantes  $\epsilon_{1,zz}(0)$  et  $\epsilon_{1,xx}(0)$  de la constante diélectrique pour les ternaires InGaN et CdZnO en fonction de la concentration  $x$ . La première remarque est que les deux alliages présentent un caractère anisotrope de la constante diélectrique puisqu'elle varie avec la direction ( $\epsilon_{1,zz}(0) \neq \epsilon_{1,xx}(0)$ ). Les courbes montrent une augmentation de  $\epsilon_{1,zz}(0)$  et  $\epsilon_{1,xx}(0)$  en fonction de  $x$ . Pour InGaN, la variation est monotone. Pour CdZnO,  $\epsilon_{1,zz}(0)$  atteint son maximum à la concentration  $x = 0,75$ , et au-delà de cette valeur elle commence à diminuer, on peut aussi signaler un début de saturation de  $\epsilon_{1,xx}(0)$  après  $x = 0,75$ . Comme d'habitude, la dépendance de la constante diélectrique est approximé par la loi de Vegard quadratique:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{1,zz}(0)_{In_xGa_{1-x}N} &= 4,4378 + 2,0845x - 0,5022x^2, \\
 \epsilon_{1,xx}(0)_{In_xGa_{1-x}N} &= 4,3181 + 1,8113x - 0,2821x^2, \\
 \epsilon_{1,xx}(0)_{Cd_xZn_{1-x}O} &= 2,8232 + 0,8472x - 0,582x^2,
 \end{aligned}
 \tag{II.14}$$



$$\varepsilon_{1,xx}(0)_{Cd_xZn_{1-x}O} = 2,7863 + 0,5051x - 0,2426x^2.$$

# Conclusion générale

On a travaillé dans ce mémoire sur deux alliages piézoélectriques différents  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  avec  $x$  allant de 0 à 1 avec un pas de 0.25. Ce document a pour objectif d'étudier trois propriétés électriques : la polarisation spontanée, coefficient piézoélectrique et le constant diélectrique statique et quelques propriétés mécaniques telles que les coefficients élastiques et le facteur d'anisotropie. Tous les résultats obtenus sont ajustés à la loi de Vegard.

On a commencé par l'étude structurale avec l'optimisation du volume des mailles et le rapport  $c/a$ . Le calcul des paramètres structuraux  $a$ ,  $c$ ,  $B$  et  $B'$  sont en bon accord avec les résultats dans la littérature. On a remarqué aussi que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  augmentent avec l'augmentation de la concentration ce qui est normal vu que le rayon ionique du Cd et In sont plus grand que le Zn et le Ga.

Le calcul des propriétés électroniques pour différentes concentrations  $x$ , nous a montré que les deux alliages possèdent un gap direct  $\Gamma - \Gamma$  pour toutes les concentrations  $x$ , et que sa valeur diminue avec l'augmentation de la concentration  $x$ , un constat pour les deux alliages.

Les propriétés électriques qui ont la polarisation spontanée, le coefficient piézoélectrique et le constant diélectrique statique sont calculées. Les deux alliages possèdent une polarisation spontanée telle que leur signe est négatif sur toute la plage de concentration pour CdZnO. Cependant, pour InGaN, un inversement de signe est noté :  $P_s$  devient positive pour les fractions molaires intermédiaires 0.25, 0.5 et 0.75. Cette inversion de signe signifie que le vecteur de polarisation  $\vec{P}_s$  change son orientation de  $-c$  à  $+c$ . Les valeurs des constantes piézoélectriques de InGaN et CdZnO sont plus grandes que dans d'autres semi-conducteurs de type III-V, ce qui fait de ces alliages de bons candidats pour les applications électromécaniques. La valeur de constant diélectrique statique augmente en fonction de la concentration  $x$  pour les deux alliages.

Enfin, on a terminé notre mémoire par les propriétés mécaniques tel que les coefficients élastiques qu'ils ont prouvés que nos alliages sont stables élastiquement. Et on conclut aussi d'après le facteur d'anisotropie que les deux alliages sont isotropes.

## Bibliographie

---

- [1] Serairi Linda. Elaboration et conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO et de microfibres de PVDF-TrFE. Thèse. Université Paris-Est. 2017.
- [2] Jamond Nicolas. Des nanofils Nitrure à la génération piézoélectrique. Thèse, Université Pierre-et-Marie-Curie, 2015.
- [3] El Ketroussi Mohammed El amine. Étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO<sub>3</sub>. Rapport de stage. Université Abdelhamid Ben Badis – Mostaganem. 2018.
- [4] Thomas Richardot. Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence. Thèse. Université François Rabelais de Tours. 2016.
- [5] Adjadj Aze Eddine. Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages CaxZn1-xO et CaxZn1-xS par la méthode ab-initio FP-LMTO. Thèse. 2016.
- [6] Belmiloud Nawal. Modilisation Schrödinger-Poisson de la polarisation piézo-électrique & spontanée dan les nanostructures de GaN/AlGaN et GaN/InGaN. Mémoire. 2008.
- [7] Yamina GhozlaneHabba. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau. Thèse. 2017.
- [9] LourassiMadi. Modélisation et simulation de l'effet de la polarisation spontanée et piézoélectrique dans les cellules solaires à base des semi-conducteurs nitrurés. Thèse. 2017.
- [8] Boulila Mohamed. Modélisation d'une micro-antenne a base de structure piézoélectrique. Mémoire. Université de Batna. 2007.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen and L. D. Marks, J. Chem. "WIEN2k: An APW+lo program forcalculating the properties of solids Phys. 152, 074101 (2020).
- [11] H.J.F. Jansen and A.J. Freeman. "Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten". Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [14] F. Tran, P. Blaha. "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential". Phys. Rev. Lett. 102 226401 (2009).
- [15] S. J. Ahmed, J. Kivinen, B. Zaporzan, L. Curiel, S. Pichardo, and O. Rubel, Comput. "A software for studying polarization of crystalline solids with WIEN2k density functional all-electron package". Phys. Commun. 184, 647 (2013).
- [16] F.D. Murnaghan. "The Compressibility of Media under Extreme Pressures". Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944).
- [17] L. Vegard. "Die Konstitution der Mischkristalle und die Rauffüllung der Atome". Z. Phys. 5 17–26 (1921).
- [18] S. T. Murphy, A. Chroneos, C. Jiang, U. Schwingenschlögl, and R. W. Grimes. "Deviations from Vegard's law in ternary III-V alloys". Phys. Rev. B 82, 07320 (2010).
- [19] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors". J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- [20] L. Bornstein—Group III Condensed Matter, Heidelberg: Springer-Verlag (2002).
- [21] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz. "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids". Phys. Rev. B50, 7279 (1994).

## Bibliographie

---

- [22] F. Tran and P. Blaha. “Importance of the Kinetic Energy Density for Band Gap Calculations in Solids with Density Functional Theory”. *J. Phys. Chem. A* 121, 3318 (2017).
- [23] R. R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L. G. Ferreira, J. Furthmüller. “Accurate band gaps of AlGaN, InGaN, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach”. *Appl. Phys. Lett.* 98, 151907 (2011).
- [24] F. Mouhat and F. X. Coudert. “Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems”. *Phys. Rev. B* 90, 224104 (2014).
- [25] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, Chicago, University of Chicago Press (1948).
- [26] R. Resta and D. Vanderbilt. “Theory of Polarization: A Modern Approach”. *Top. Appl. Phys.* 105 (2007).
- [27] R. Resta. “Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach *Rev. Mod. Phys.* 66, 899 (1993).
- [28] C. E. Dreyer, A. Janotti, C. V. Walle, and D. Vanderbilt. “Correct Implementation of Polarization Constants in Wurtzite Materials and Impact on III-Nitrides”. *Phys. Rev. X* 6, 021038 (2016).
- [29] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides”. *Phys. Rev. B* 56, R10024 (1997).
- [30] P. Gopal and N. A. Spaldin. “Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO”. *Journal of ElecMateri* 35, 538–542 (2006).
- [31] L. Dong et S. P. Alpay. “Polarization, piezoelectric properties, and elastic coefficients of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  solid solutions from first principles”. *J Mater Sci* 47:7587–7593 (2012).
- [32] Z. Fares. “Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et optiques des spinelles  $\text{ZnX}_2\text{O}_4$  ( $X=\text{Al, Ga et In}$ )”. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2016).
- [33] P.Y. Yu, M. Cardona. “Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties”. Springer-Verlag, Berlin, (1999).