

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Laboratoire des Nanomatériaux ,Corrosion et traitement de surfaces

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière: Physique

Spécialité : physique de la matière condensées et ses applications

Titre

Etude de premier principe des propriétés physiques d'alliages semi-conducteurs.

Par :

OUCHENE Bochra

Devant le jury :

Directeur de Thèse	MERADJI Hocine	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba
Codirecteur de Thèse	GHEMID Sebti	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba
Présidente	SLIMANI Menouba	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineurs	TOUAM Selma	MCA	Université Chadli Bendjedid El Tarf
	DRABLIA Samia	Prof.	Université Badji Mokhtar Annaba
	GAGUI Souheyla	MCA	Université Larbi Ben M'hidi OumEl Bouaghi

« Le savoir c'est le pouvoir »

Francis Bacon

Remerciement

Je tiens, en premier lieu, à dire et écrire « الحمد لله » qui m'a insufflé la force et la persévérance nécessaires à l'achèvement de ce travail.

*Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Hocine MERADJI**, Professeur à l'Université d'Annaba et directeur de la thèse, pour m'avoir confié ce sujet et pour son encadrement rigoureux tout au long de ce projet. Je le remercie profondément pour ses conseils avisés, ses qualités humaines exceptionnelles, ainsi que pour les discussions scientifiques enrichissantes et son appui indéfectible, tout au long de la réalisation de cette thèse.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Sebti GUEMID**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba et co-directeur de cette thèse, pour son aide précieuse dans le domaine de la simulation numérique. Je le remercie chaleureusement pour son soutien continu, sa disponibilité, ainsi que pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués pendant toute la période consacrée à cette recherche.*

*Je souhaite adresser mes remerciements **SLIMANI Manouba** Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba qui a honoré la présidence du jury d'évaluation de ce travail. Je tiens aussi à remercier les membres du jury, **Selma TOUAM** MCA Docteure à l'Université Chadli Bendjedid d'El-Tarf, **Souheila GAGUI** MCA Docteure à l'université de Oum El Bouaghi, **Samia DRABLIA** Prof. à l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui ont accepté de juger et examiner ce travail.*

*Je souhaite également remercier vivement **Abdelatif BOUTEFNOUCHET** professeur de physique, Faculté de Médecine Université Annaba pour leur appui précieux et leurs encouragements constants.*

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique des rayonnements (LPR), faculté des sciences, Département de physique, Université de Badji Mokhtar ANNABA.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier chaleureusement mes parents, à mes frères ainsi qu'à mon oncle, dont le soutien constant, tant sur le plan moral que financier, a été le socle fondamental de mon parcours académique.

Finalement, Je souhaite exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui, par un mot d'encouragement, un geste bienveillant, ont su me soutenir moralement tout au long de cette aventure académique.

Merci

Dédicace

Je dédie cette thèse, fruit d'un travail rigoureux et d'un engagement sans faille, à celles et ceux qui ont été les piliers de mon parcours académique et personnel.

À mes chers parents, dont l'amour inconditionnel, la sagesse et le soutien indéfectible ont toujours été la source de ma persévérance. Que Dieu leur procure bonne santé et de bonheur.

À mes frères loyaux et sincères, compagnons de cette aventure intellectuelle, dont la présence constante et les encouragements ont éclairé mes heures les plus difficiles.

À ma famille élargie, socle solide de mon existence, qui m'a offert un environnement propice à la réflexion et au dépassement de soi.

À mes proches, sources de joie, de motivation et de réconfort, qui ont su maintenir l'équilibre nécessaire face aux exigences de ce long parcours.

Abstract

In this study, we investigate the structural, elastic, electronic, optical, and thermoelectric properties of the semiconductor alloys $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, as well as their binary compounds LuN , ScN , and YN , within the framework of density functional theory using the FP-LAPW method. The study systematically explores the full compositional range ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), demonstrating that the lattice parameters of both alloy systems adhere to Vegard's law, showing a linear dependence on composition and validating the computational approach. Elastic property analysis confirms mechanical stability across all compositions, with calculated Poisson's ratios and Pugh's ratios indicating brittle behavior. Despite low elastic anisotropy, suggested by Zener's factor and 3D modulus analysis, the alloys exhibit robust mechanical performance under multi-axial stress. Electronic structure calculations, employing the modified Becke-Johnson potential (mBJ), reveal a direct band gap ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) for intermediate alloy compositions, contrasting with indirect gaps ($\Gamma-X$) in parent binaries. The band gap displays a nonlinear variation with composition, supporting tailored optoelectronic device applications. Optical property assessments, including absorption spectra, corroborate the band gap findings, positioning these alloys as promising candidates for ultraviolet optoelectronic and photonic technologies. Thermoelectric properties have been evaluated using the BoltzTraP code, identifying optimal compositions at $x=0.75$ for $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ and $x=1$ for $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, underscoring the role of composition in enhancing thermoelectric efficiency. Overall, this work fills significant experimental data gaps and provides critical reference parameters for these alloy systems, underpinning their potential integration in next-generation optoelectronic devices demanding customized electronic and mechanical properties for improved performance and reliability.

Key-words: FP-LAPW, semiconductor, $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, BoltzTraP, Elastic constants, Optoelectronic properties

Résumé :

Cette étude porte sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages semi-conducteurs $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, ainsi que leurs composés binaires LuN , ScN et YN , dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée via la méthode FP-LAPW. L'étude explore systématiquement l'ensemble de la gamme de compositions ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$), démontrant que les paramètres de réseau des deux systèmes suivent la loi de Vegard avec une dépendance linéaire à la composition, validant ainsi l'approche computationnelle. L'analyse des propriétés élastiques confirme la stabilité mécanique sur toutes les compositions, avec des coefficients de Poisson et des rapports de Pugh indiquant un comportement fragile. Malgré une faible anisotropie élastique, suggérée par le facteur de Zener et l'analyse tridimensionnelle des modules, les alliages présentent une performance mécanique robuste sous contraintes multidirectionnelles. Les calculs de structure électronique via le potentiel modifié

de Becke-Johnson (mBJ) révèlent un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour les compositions intermédiaires, contrastant avec les gaps indirects ($\Gamma-X$) des composés binaires parents. La variation non linéaire du gap en fonction de la composition soutient la conception de dispositifs optoélectroniques sur mesure. Les propriétés optiques, notamment les spectres d'absorption, confirment ces résultats, positionnant ces alliages comme des candidats prometteurs pour les technologies photoniques et optoélectroniques ultraviolettes. Les propriétés thermoélectriques évaluées à l'aide du code BoltzTraP identifient les compositions optimales à $x=0,75$ pour $Sc_xLu_{1-x}N$ et $x=1$ pour $Y_xLu_{1-x}N$, soulignant le rôle clé de la composition dans l'amélioration de l'efficacité thermoélectrique. Globalement, ce travail comble des lacunes expérimentales majeures et fournit des paramètres de référence critiques pour ces systèmes d'alliage, soutenant leur intégration potentielle dans les dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération exigeant des propriétés électroniques et mécaniques ajustées pour une performance et une fiabilité accrues.

Mots-clés : FP-LAPW, semi-conducteurs, $Sc_xLu_{1-x}N$, $Y_xLu_{1-x}N$ BoltzTraP, constantes élastiques, propriétés optoélectroniques.

المخلص:

تتناول هذه الدراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية والحرارية الكهربائية لسبائك أشباه الموصلات $Sc_xLu_{1-x}N$ و $Y_xLu_{1-x}N$ ، بالإضافة إلى مركباتها الثنائية LuN و ScN و YN ، في إطار نظرية دالة الكثافة باستخدام طريقة FP-LAPW. تستكشف الدراسة النطاق الكامل للتركيبات ($x = 0$)، $0,25$ ، $0,5$ ، $0,75$ ، 1 ، وتثبت أن معاملات الشبكة لكلا نظامي السبائك تتبع قانون فيغار مع اعتماد خطي على التركيب، مما يؤكد صحة النهج الحاسوبي. تؤكد تحليل الخصائص المرنة الاستقرار الميكانيكي عبر جميع التركيبات، مع نسب بواسون ونسب بوغ تدل على سلوك هش. على الرغم من التباين المرن المنخفض، والذي تشير إليه معامل زرن وتحليل المعاملات ثلاثية الأبعاد، تظهر السبائك أداءً ميكانيكيًا قويًا تحت إجهادات متعددة الاتجاهات. تكشف حسابات البنية الإلكترونية باستخدام جهد بيك-جونسون المعدل (mBJ) عن فجوة مباشرة ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) للتركيبات الوسطية، مقابل فجوات غير مباشرة ($\Gamma-X$) في المركبات الثنائية الأصلية. تدعم التغيرات غير الخطية في الفجوة مع التركيب تصميم أجهزة ضوئية إلكترونية مخصصة. تؤكد الخصائص البصرية، بما في ذلك أطراف الامتصاص، هذه النتائج، مما يجعل هذه السبائك مرشحة واعدة لتقنيات الفوتونيك والضوئيات فوق البنفسجية. تم تقييم الخصائص الحرارية الكهربائية باستخدام شفرة BoltzTraP، حيث حددت التركيبات المثلى عند $x=0,75$ لـ $Sc_xLu_{1-x}N$ و $x=1$ لـ $Y_xLu_{1-x}N$ ، مما يؤكد الدور الحاسم للتركيب في تعزيز كفاءة التحويل الحراري. بشكل عام، يسد هذا العمل فجوات تجريبية هامة ويقدم معايير مرجعية حاسمة لهذه الأنظمة السبائكية، مما يدعم دمجها المحتمل في أجهزة بصرية إلكترونية من الجيل التالي تتطلب خصائص إلكترونية وميكانيكية مخصصة لتحسين الأداء والموثوقية.

الكلمات المفتاحية: FP-LAPW، أشباه الموصلات، $Sc_xLu_{1-x}N$ ، $Y_xLu_{1-x}N$ ، BoltzTraP، الثوابت المرنة، الخصائص البصرية الإلكترونية

Sommaire

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I:1 Propriétés Physiques des Alliages Semi-conducteurs : La Famille des III-Nitrides.....	4
I.1 Introduction.....	5
I.2 Définition des semi-conducteurs binaires.....	5
I.3 Propriétés Physiques des semi-conducteurs	6
I.3.1 Propriétés structurales: Structure cristalline.....	6
I.3.1. a. Structure Zinc blende.....	6
I.3.1.b. Structure Wurtzite.....	7
I.3.1.c. Structure de type NaCl (Rocksalt)	8
I.4. Première zone de Brillouin.....	9
I.5 Caractéristiques de la zone de brillouin.....	9
I.5.1 Les points de haute symétrie dans la structure zinc blende et NaCl.....	9
I.5.1.a. Structure zinc blende.....	10
I.5.1.b. Structure NaCl.....	10
I.5. 2 Lignes de haute symétrie dans la structure zinc blende.....	11
I.6 Topologie des bandes interdites électroniques dans les semi-conducteurs.....	11
I.7 Classement des alliages.....	13
I.8 Nitrides de métaux de transition : matériaux réfractaires aux propriétés exceptionnelles.....	14
I.9 Nitrides de scandium : perspectives historiques et avancées modernes	14
I.10 Propriétés cristallographiques de nitride de scandium (ScN).....	16
I.11 Propriétés fondamentales du nitride de scandium.....	18
I.12 Perspectives Futures.....	18
I.13 Nitride de lutécium (LuN).....	19
I.14. Applications industrielles du Nitride de Lutécium.....	20
I.15. Nitride d'Yttrium.....	20
I.16.conclusion.....	21
CHAPITRE II LA Theorie de la fonctionnelle de la densite (DFT).....	26
II.1. Introduction.....	27
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
II.3. Système a plusieurs corps et l'approche de Born-Oppenheimer.....	27
II.4. Approximation de Thomas-Fermi-Dirac.....	30
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31

II.5.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	32
II.5.2. Second théorème de Hohenberg-Kohn.....	33
II.5.3. Equations de KOHN-SHAM (KS).....	34
II.5.4 Résolution Des Equations de KOHN-SHAM (KS).....	36
1. Ondes planes.....	39
2. Orbitales atomiques localisées	39
3. Méthodes de la sphère atomique.....	40
II. 6 Fonction d'échange-corrélation.....	40
II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	40
II.6.2 Approximation du Gradient Généralisé.....	41
II.6.3 Potentiel de Becke Johnson modifié.....	42
CHAPITRE III Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	45
III.1 Introduction.....	46
III. 2 Méthode APW.....	46
III. 3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	48
III .4 Méthode LAPW+Lo.....	49
III . 5 Méthode APW+lo.....	50
III . 6 Code Wien2k.....	51
III . 7 Programmes utilisés dans Wien2k.....	52
CHAPITRE IV : Résultats et Discussion.....	57
IV.I Introduction.....	58
IV.II Détails des calculs.....	58
IV.III Résultats et discussion.....	59
IV.III. 1.Caractéristiques structurales.....	59
IV.III. 2 Les propriétés élastiques.....	71
IV.III.2. Propriétés électroniques.....	95
IV.III.2.1. Structures de bande.....	95
IV.III.2.2 Densité d'états.....	103
IV.IV.1. Propriétés optiques.....	108
IV.V Les propriétés Thermoélectriques	120
CONCLUSION GENERALE	136

Liste des Tableaux

Tableau IV.1: Paramètres structuraux calculés de la phase rock-salt (B1) pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.....	65
Tableau IV. 2 : Paramètres structurels calculés de la phase sel gemme (B1) pour $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.....	69
Tableau IV. 3 : Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} et C_{44} (GPa), module de compressibilité B_H (GPa), module de cisaillement G_V , $G_{R\text{et}} G_H$ (GPa), rapport d'indice de Pugh B/G_H pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ à différentes concentrations x comparés à d'autres résultats théoriques.....	72
Tableau IV .4 : Facteur d'anisotropie A , pression de Cauchy C'' (GPa), module d'Young E_V , E_R , E_H (GPa), coefficient de Poisson ν_V , ν_R , ν_H , et dureté de Vicker H_V (GPa) calculés pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ pour diverses compositions x	74
Tableau IV.5 : Vitesses d'ondes élastiques v_t , v_l , v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et point de fusion estimé T_{melt} (K) pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ aux différentes compositions x . Les valeurs proviennent des modules de Hill calculés.....	79
Tableau IV. 6 : Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} , et C_{44} (GPa) pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$:en phase B1.....	86
Tableau IV. 7 : Facteur d'anisotropie A , pression de Cauchy C'' (GPa), module d'Young E_V , E_R , E_H (GPa), coefficient de Poisson ν_V , ν_R , ν_H , et dureté de Vicker H_V (GPa) en utilisant les données HILL pour $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ pour diverses compositions x	87
Tableau IV. 8 : Calcul des vitesses transversale v_t (m/s), longitudinale v_l (m/s), moyenne des ondes élastiques v_m (m/s), de la température de Debye θ_D (K) et du point de fusion T_{melt} (K) en appliquant les données HILL pour $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ à diverses compositions x	89
Tableau IV. 9: Gaps énergétiques E_g (eV) déterminés à l'aide de l'approximation mBJ pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ comparés avec les résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques	98
Tableau IV .10: Gaps énergétiques E_g (eV) déterminés à l'aide de l'approximation mBJ pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ comparés avec les résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques.....	101
Tableau IV .11: Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$ des alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, confrontés à d'autres travaux théoriques.....	112
Tableau IV. 12: Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$ des alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, confrontés à d'autres travaux théoriques.....	112

Liste des Figures

Figure I.1 : Représentation des réseaux cristallins pour les structures diamant et zinc blende...	7
Figure I.2 : Structure cristalline wurtzite (w).....	8
Figure I.3: structure Rocksalt(NaCl).....	8
Figure I.4 : Illustration des zones de Brillouin associées aux structures cristallines zinc-blende (a) wurtzite (b)	9
Figure I.5: Diagramme comparatif des gaps indirect (A) et direct (B) dans les semi-conducteurs	12
Figure I.6 : Bandes d'énergies pour les conducteurs (a), semi-conducteur(b), isolateur(c) ..	13
Figure I.7: Chronologie historique des progrès majeurs dans la recherche sur le nitrure de scandium (ScN).....	16
Figure I.8: Projections cristallographiques des structures de ScN selon différentes compositions et orientations.....	17
Figure II.1 Organigramme de la boucle d'autoconsistance pour la résolution des équations KS.....	38
Figure III.1: Fondement de la méthode APW : une base d'ondes planes (interstitiel) et une base de fonctions radiales (sphères Muffin-Tin).....	47
Figure III.2: Organigramme des programmes du code Wien2k.....	55
Figure IV.1: Structure cristalline de l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	61
FigureIV. 2: Structure cristalline de l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	62
Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Sc_xLu_{1-x}N$ avec $x = 0, 0.25$ et 1. (Comme prototypes).....	63
Figure IV. 4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Y_xLu_{1-x}N$ avec $x = 0.5, 0.75$, et 1.....	64
Figure IV.5 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration x dans l'alliage $S_xLu_{1-x}N$: Loi de Végard.....	66
Figure IV. 6: Évolution du module de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$	67
Figure IV.7 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration x dans l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$: Loi de Végard.....	70
Figure IV.8 : Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration x dans l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$	70
Figure IV. 9: Dépendance directionnelle 3D du module de compressibilité (B, en GPa) et de ses projections dans différents plans pour $Sc_xLu_{1-x}N$	82

Figure IV.10: Dépendance directionnelle 3D du module de cisaillement (G, en GPa) et de ses projections dans différents plans pour $Sc_xLu_{1-x}N$	84
Figure IV.11: Dépendance directionnelle 3D du module de Young (G, en GPa) et de ses projections dans différents plans pour $Sc_xLu_{1-x}N$	85
Figure IV.12 : Dépendance spatiale du module (a) de Young, (b) de compressibilité, (c) de cisaillement et (d) du coefficient de Poisson pour l'alliage $Y_{0.25}Lu_{0.75}N$	92
Figure IV.13 : Dépendance spatiale du module (a) de Young, (b) de compressibilité, (c) de cisaillement et (d) du coefficient de Poisson pour le composé YN	95
Figure IV.14: Structure de bandes calculées à l'aide de la mBJ pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$	97
Figure 15: Variation de la bande interdite pour les alliages ternaires $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction de la concentration.....	99
Figure IV.16 : Structure de bande électronique des alliages $Y_xLu_{1-x}N$ pour $x = 0,25, 0,75$ et 1	101
Figure IV. 17: Variation de la bande interdite pour les alliages ternaires $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction de la concentration.....	102
Figure IV.18: Calcul de la densité d'état totale et partielle du composé binaire ScN , du composé binaire LuN et de l'alliage ternaire $Sc_{0.25}Lu_{0.75}N$, $Sc_{0.5}Lu_{0.5}N$, $Sc_{0.75}Lu_{0.25}N$	105
Figure IV.19: Calcul de la densité d'état totale et partielle du composé binaire YN , du composé binaire LuN et de l'alliage ternaire $Y_{0.25}Lu_{0.75}N$, $Y_{0.5}Lu_{0.5}N$, $Y_{0.75}Lu_{0.25}N$	107
Figure IV.20: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$	110
Figure IV. 21: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$	110
Figure IV.22: Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$	113
Figure IV.23 : Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$	113
Figure IV.24 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$	115
Figure IV.25: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$	115

Figure IV.26: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$	117
Figure IV.27 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$	117
Figure IV.28: Comportement de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$	119
Figure IV.29: Comportement de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$	119
Figure IV.30 : Dépendance du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique pour $Sc_xLu_{1-x}N$	121
Figure IV.31 : Dépendance du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique pour l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$	122
Figure IV.32 : Facteur de puissance (PF) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.....	123
Figure IV.33: Facteur de Pauer pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.....	124
Figure IV.34: Figure de mérite thermoélectrique ZT pour les alliages $S_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.....	125
Figure IV.35: Figure de mérite thermoélectrique ZT pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.....	126
Figure IV.36 :Conductivité thermique électronique (κ/τ) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.....	127
Figure IV.37:Conductivité électrique(σ/τ) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique	128
Figure IV.38 : Conductivité thermique électronique (κ/τ) pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.....	129
Figure IV.39: Conductivité électrique (σ/τ) de $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique	130

Liste des Symboles

H	Hamiltonien d'un système.
T_E	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{ec}	Potentiel d'échange et corrélation.

V : Volume

V_0 : Volume d'équilibre de la cellule

B_0 : Module de compressibilité à l'équilibre

B'_0 : Dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression

n_r : Densité électronique à la position r

V_{KS} : Potentiel effectif de Kohn-Sham

ψ_i : Fonction d'onde d'une particule unique (fonction propre)

ϵ_i : Valeur propre d'une particule unique

E_{XC} : Fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation

E_X : Densité d'énergie d'échange

E_C : Densité d'énergie de corrélation

$\rho(r)$: Densité électronique au point r

$\tau(r)$: Densité d'énergie cinétique de Kohn-Sham

$V_{XC}(r)$: Potentiel d'échange-corrélation

U : Paramètre de Coulomb criblé (Hubbard U)

J : Paramètre d'échange

E_U : Terme de correction d'énergie dans LDA+ U

l, m : Nombres quantiques du moment angulaire

R_{MT} : Rayon muffin-tin

K_{max} : Valeur de coupure pour le vecteur du réseau réciproque

$\varphi_{l,m}(r)$: Composante radiale de la fonction d'onde

m : Exposant dans le potentiel de confinement

F_{XC} : Facteur d'amélioration pour la fonctionnelle d'échange-corrélation

a, b, c : Paramètres de maille

u : Paramètre interne dans la structure wurtzite

α, β, γ : Angles de réseau

n : Nombre quantique principal

l : Nombre quantique orbitaire

μ : Moment magnétique (général)

$\epsilon(k)$: Valeur propre d'énergie au vecteur d'onde k

DOS : Densité des états

E_g : Gap de bande d'énergie

k_B : Constante de Boltzmann (symbole courant)

σ : Contrainte ou conductivité

P : Pression

T : Température

ΔE : Variation d'énergie

$\Delta\rho$: Variation de la densité électronique

τ : Coefficient d'extinction optique

n : Indice de réfraction (optique)

$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$: Fonction diélectrique complexe (parties réelle et imaginaire)

Z : Numéro atomique

φ_{KS} : Fonction d'onde de Kohn-Sham

σ : Conductivité électrique

κ : Conductivité thermique totale

ZT : Figure de mérite thermoélectrique

ρ : Résistivité électrique

n : Concentration des porteurs de charge

μ : Mobilité des porteurs de charge

e : Charge élémentaire

Quelques constantes

h	Constante de Planck : $6,626\ 18 \cdot 10^{-34}$ J.s $\hbar = h/2\pi$
m_e	Masse d'électron : $9,109\ 53 \cdot 10^{-31}$ kg
e	Charge élémentaire : $1,602\ 189 \cdot 10^{-19}$ Coulomb
a_0	Rayon de Bohr : $0,529\ 177 \cdot 10^{-10}$ m
c	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58$ m.s ⁻¹
K_b	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹)

Indices et exposants

<i>fond</i>	Relatif à l'état fondamental.
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	La théorie de Hohenberg et Kohn
<i>K.S</i>	La théorie de Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité local
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisé
<i>EQ</i>	Equilibre

Introduction Générale

Introduction Générale

Dans un contexte de transition énergétique et de développement des technologies avancées, la recherche de matériaux aux propriétés exceptionnelles pour l'électronique et la conversion d'énergie est plus que jamais cruciale. Les nitrures et carbures des métaux de transition se démarquent comme des matériaux réfractaires aux caractéristiques uniques, notamment leur grande dureté, leur point de fusion élevé et leur forte résistance à la corrosion [1–2]. Parmi eux, les nitrures du groupe IIIA, tels que InN, AlN, GaN, bénéficient depuis longtemps d'un intérêt majeur en raison de leur application dans des dispositifs optoélectroniques performants notamment les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser (LD), les transistors à effet de champ (FET) et les transistors à haute mobilité électronique (HEMT), a grandement contribué à leur succès et à leur adoption industrielle [3-7].

Cependant, malgré leur potentiel remarquable, les nitrures des métaux de transition du groupe IIIB tels que ScN, YN, LuN et LaN restent peu étudiés, ce qui limite une compréhension approfondie de leurs propriétés ainsi que de leurs possibles applications [8]. Cette situation soulève un challenge majeur : comment exploiter efficacement les qualités exceptionnelles de ces nitrures IIIB dans divers domaines, notamment la thermoélectricité et l'optoélectronique.

Notamment, le ScN se révèle prometteur pour des couches tampons et d'interface [9–12], ainsi que pour des applications thermoélectriques à températures modérées ou élevées, et pour des dispositifs photocatalytiques ou photovoltaïques [13], ScN peut également être associé à des composés semiconducteurs tels que le nitrure d'aluminium (AlN) [14], au GaN[15], ou au MnN[16,17], offrant ainsi une famille innovante de matériaux pour des composants optoélectroniques diversifiés [18,19,20].

En revanche, les super-réseaux HfN/ScN et ZrN/ScN (métal/semiconducteur) promettent d'avoir un rôle prépondérant dans les futures technologies thermoélectriques, spécialement à hautes températures [21–23]. Parmi les travaux marquants, Saha et al. ont étudié ses propriétés acoustiques, électriques et thermiques [23]. Sukkabot [24] a analysé les effets structuraux et magnétiques du dopage du ScN par des métaux de transition. Par contre, Tamleh et al. [25]. se sont intéressés aux caractéristiques électroniques et optiques du ScN monocouche, ainsi qu'à son comportement sous différentes contraintes mécaniques . Enfin, le nitrure de lutétium (LuN) se démarque par ses propriétés singulières, tant structurales qu'électroniques et élastiques. Gupta et al. [26] ont exploré ses comportements sous haute pression via la méthode de calcul FP-LAPW. Par ailleurs, dans le domaine de l'astrophysique, la détection de la molécule de nitrure d'yttrium (YN) dans les atmosphères stellaires pourrait jouer un rôle analogue à celui du sulfure de zirconium (ZrS), connu comme porteur des bandes de Keenan dans les spectres des étoiles froides de type S [27-28]. Cette

découverte suggère que le nitrure d'yttrium contribue également de manière significative aux caractéristiques spectrales observées dans ces environnements célestes, soulignant ainsi son importance au-delà des applications terrestres.

Compte tenu des challenges identifiés dans la compréhension et l'exploitation des nitrures $Y_xLu_{1-x}N$ et $Sc_xLu_{1-x}N$, cette étude vise une analyse approfondie de ces alliages dans leur structure cristalline de type NaCl. L'attention est portée sur la caractérisation précise de leurs propriétés structurales, électroniques et optiques en fonction des concentrations variables d'yttrium et de scandium. Ce travail ambitionne de combler les lacunes persistantes dans les connaissances actuelles, tout en fournissant une évaluation comparative détaillée. Par ailleurs, cette étude offre des perspectives intéressantes concernant le potentiel d'intégration de ces matériaux dans des applications technologiques novatrices, en particulier dans les domaines de l'électronique, de la thermoélectricité et de l'optoélectronique. La présente thèse est structurée en quatre chapitres complémentaires. Le chapitre initial propose une introduction approfondie sur les propriétés physiques des alliages semi-conducteurs : la famille III nitrures. La section suivante expose les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), tandis que la troisième section présente de manière synthétique la méthodologie utilisée pour les calculs. Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats des investigations consacrées aux propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques ainsi qu'aux propriétés thermoélectriques des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ et $Y_xLu_{1-x}N$, pour différents taux de concentration ($x = 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1$) effectuées par DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) à l'aide du potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ). Pour clore la thèse, une synthèse générale présente les conclusions principales tirées pour chacune des classes de systèmes étudiés.

Références

- [1] H. F. George and H. K. John, *Phys. Rev.* 93, 1004 (1954).
- [2] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana and M. Rajagopalan, *Solid State Commun.* 124, 97 (2002).
- [3] R.M. Farrell, D.A. Haeger, P.S. Hsu, M.C. Schmidt, K. Fujito, D.F. Feezell, S. P. DenBaars, J.S. Speck, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 171113.
- [4] M.J. Cich, R.I. Aldaz, A. Chakraborty, A. David, M.J. Grundmann, A. Tyagi, M. Zhang, F.M. Steranka, M.R. Krames, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 223509.
- [5] H.A. Shih, M. Kudo, M. Akabori, T.K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 02BF01.
- [6] P. Waltereit, R. Reiner, H. Czap, D. Peschel, S. Müller, R. Quay, M. Mikulla, O. Ambacher, *Phys. Status Solidi C* 10 (2013) 831.
- [7] J. Kuzmík, *APEX* 5 (2012) 044101.
- [8] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic & Professional, London, 1996.
- [9] S.W. King, R.J. Nemanich, R.F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 081606.
- [10] M.A. Moram, M.J. Kappers, T.B. Joyce, P.R. Chalker, Z.H. Barber, C. J. Humphreys, *J. Cryst. Growth* 308 (2007) 302.
- [11] M.A. Moram, Y. Zhang, M.J. Kappers, Z.H. Barber, C.J. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 152101.
- [12] M.A. Moram, C.F. Johnston, M.J. Kappers, C.J. Humphreys, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 3239
- [13] J. Liu, X.B. Li, H. Zhang, W.J. Yin, H.B. Zhang, P. Peng, L.M. Liu, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 093504.
- [14] S.M. Knoll, S.K. Rhode, S. Zhang, T.B. Joyce, M.A. Moram, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 101906.
- [15] R. Deng, K. Jiang, D. Gall, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 013506.
- [16] B. Saha, G. Naik, V.P. Drachev, A. Boltasseva, E.E. Marinero, T.D. Sands, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 063519.
- [17] A. Herwadkar, W.R.L. Lambrecht, M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 134433
- [18] M.E. Little, M.E. Kordesch, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2891.
- [19] C. Constantin, H. Al-Britthen, M.B. Haider, D. Ingram, A.R. Smith, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 193309.
- [20] R. Deng, S.R. Evans, D. Gall, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 112103
- [21] M. Zebarjadi, Z. Bian, R. Singh, A. Shakourie, R. Wortman, V. Rawat, T. Sands, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 960.
- [22] V. Rawat, Y. Koh, D. Cahill, T. Sands, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 024909.
- [23] B. Saha, J. Acharya, T. Sands, U.V. Waghmare, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033715.
- [24] W. Sukkabot, *Phys. B Condens. Matter* 570 (2019) 236.
- [25] S. Tamleh, G. Rezaei, B. Vaseghi, J. Jalilian, *J. Phys. Chem. Solids* 138 (2020) 109270.
- [26] D.C. Gupta, I.H. Bhat, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 5343.
- [27] J. Jonsson, B. Lindgren, A.G. Taklif, *Astron. Astrophys.* 246 (1991) L67.
- [28] E.S. Shuman, J.F. Barry, D. DeMille, *Nature* 467 (2010) 820.

CHAPITRE I

Propriétés Physiques des Alliages Semi-conducteurs : La Famille des III-Nitrures

I.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont une classe de solides cristallins dont la conductivité électrique se situe à mi-chemin entre celle d'un conducteur et celle d'un isolant, ce qui lui permet de conduire l'électricité dans certaines conditions tout en la bloquant dans d'autres [1]. Cette propriété unique fait d'un semi-conducteur, un matériau de base pour une large gamme de dispositifs électroniques, notamment les diodes, les transistors et les circuits intégrés, qui sont essentiels aux systèmes de calcul, de communication et de contrôle modernes [2]. La conductivité des semi-conducteurs peut être précisément contrôlée par l'introduction d'impuretés (dopage) ou par la variation de facteurs environnementaux tels que la température et l'éclairage, ce qui leur confère une grande polyvalence pour diverses applications technologiques. [3]. Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus largement utilisé, mais d'autres éléments et composés, tels que le germanium et l'arséniure de gallium, sont également importants pour des usages spécialisés [1]. Les semi-conducteurs sont classés en types intrinsèques (purs) et extrinsèques (dopés), les propriétés électriques de ces derniers étant adaptées aux besoins spécifiques des dispositifs [3]. Leur aptitude à commuter et à moduler le courant électrique constitue la base de la quasi-totalité de l'électronique moderne, qu'il s'agisse des appareils grand public, de l'automatisation industrielle ou des technologies d'énergie propre [2].

La famille des semi-conducteurs est très vaste, englobant non seulement des éléments individuels issus de colonnes spécifiques du tableau périodique, mais aussi des composés formés à partir de plusieurs colonnes, tels que les matériaux binaires, ternaires et quaternaires.

Dans ce chapitre, nous abordons certaines propriétés physiques fondamentales des semi-conducteurs.

I.2 Définition des semi-conducteurs binaires

Un semi-conducteur binaire est un matériau cristallin formé de deux éléments chimiques distincts, généralement sélectionnés de manière à ce que la somme de leurs électrons de valence soit égale à huit, ce qui confère une configuration électronique stable [1-3]. Les semi-conducteurs binaires les plus connus sont constitués de la combinaison d'éléments des groupes III et V (composés III-V, par exemple l'arséniure de gallium, GaAs), ainsi que des groupes II et VI (composés II-VI, par exemple le séléniure de zinc, ZnSe) du tableau périodique [1-3]. Certaines classifications se composent également des composés IIIA-V et IIIB-V, faisant référence respectivement aux éléments du groupe principal (IIIA) ou aux métaux de transition (IIIB), combinés à des éléments du groupe V, bien qu'en pratique, le terme « III-V » soit le plus souvent utilisé pour désigner les semi-conducteurs impliquant

des éléments du groupe principal (par exemple, le gallium, l'aluminium, l'indium) [3]. Ces matériaux présentent des structures de bande électronique qui peuvent être adaptées à des applications spécifiques, ce qui les rend essentiels pour l'optoélectronique, l'électronique rapide et d'autres technologies avancées [3].

I.3 Propriétés Physiques des semi-conducteurs

I.3.1 Propriétés structurales : Structure cristalline

Les matériaux semi-conducteurs peuvent cristalliser dans plusieurs structures différentes, chacune présentant une disposition atomique unique qui influence leurs propriétés électroniques et optiques. Les structures cristallines les plus courantes pour les semi-conducteurs binaires sont la structure zinc blende (cubique, aussi appelée sphalérite), la structure NaCl (cubique, rocksalt) et la structure wurtzite (hexagonale) [4-5]. Ces structures se distinguent par leur séquence d'empilement atomique, leur nombre de coordination et leur symétrie cristalline, ce qui entraîne des variations du gap énergétique, de la mobilité des porteurs de charge et, par conséquent, des performances des dispositifs. [6]. Par exemple, les semi-conducteurs possédant la structure NaCl (ex. ScN) présentent des gaps indirects et une rigidité accrue, En revanche, les matériaux à structure hexagonale de type wurtzite (comme le GaN) présentent, dans la majorité des cas, des bandes interdites directes, ce qui est essentiel pour les applications d'émission lumineuse [7].

I.3.1. a. Structure Zinc blinde

La structure zinc blende est une maille cubique élémentaire contenant quatre atomes du groupe III et quatre atomes du groupe V (ou groupe II et VI pour les composés II-VI), arrangés de manière à ce que chaque atome soit coordonné de façon tétraédrique. La maille élémentaire est cubique à faces centrées (CFC), les anions (groupe V ou VI) et les cations (groupe III ou II) occupant deux sous-réseaux CFC imbriqués. Chaque sous-réseau est décalé d'un quart de la diagonale principale ($a\sqrt{3}/4$, où a est le paramètre de maille), ce qui engendre une disposition très symétrique [3-8].

Dans la structure zinc blende, chaque atome se trouve au centre d'un tétraèdre, ses quatre plus proches voisins définissant les sommets. Cette coordination tétraédrique caractérise les liaisons covalentes et est similaire à celle du diamant, à la différence que dans la structure zinc blende, les deux sous-réseaux sont occupés par des espèces atomiques différentes (anions et cations). Le groupe d'espace de la structure zinc blende est $F\bar{4}3m$ [8]. La structure zinc blende est plus souvent adoptée par les semi-conducteurs III-V et II-VI, tels que l'arséniure de gallium (GaAs) et le sulfure de zinc

(ZnS), en raison de ses propriétés électroniques favorables et de sa compatibilité avec les techniques de croissance épitaxiale [3].

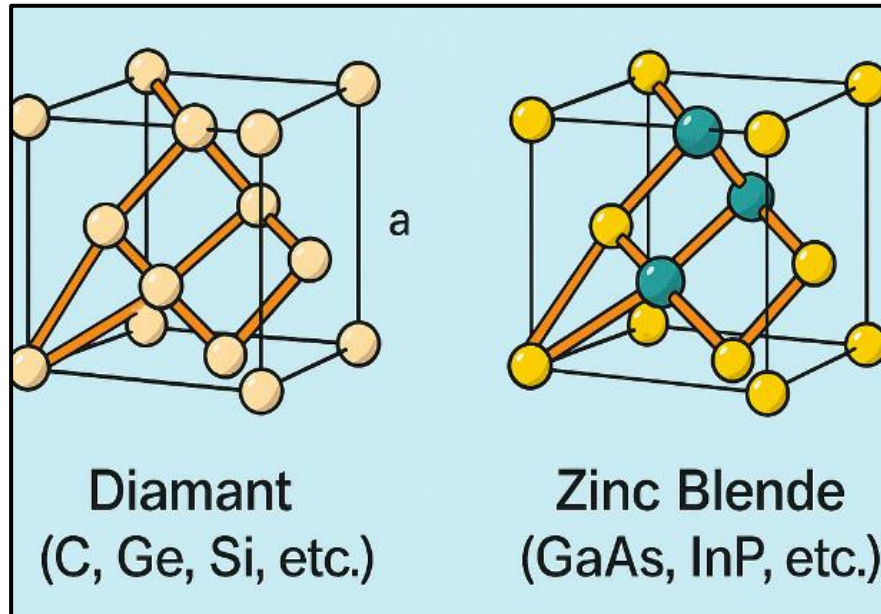


Figure I.1 : Représentation des réseaux cristallins pour les structures diamant et zinc blende.

I.3.1.b. Structure Wurtzite

La structure wurtzite constitue une disposition cristalline bien connue en chimie de l'état solide, reconnue pour sa symétrie hexagonale et sa prévalence parmi les composés binaires, en particulier ceux impliquant des éléments des groupes II–VI et III–V [8-9]. Dans cette structure, les atomes suivent une séquence d'empilement périodique de type ABAB, où chaque atome forme des liaisons tétraédriques avec quatre atomes voisins du type opposé [5]. Cette disposition conduit à la formation de deux sous-réseaux hexagonaux compacts imbriqués, décalés le long de l'axe c du cristal [10]. La structure wurtzite est adoptée par le sulfure de zinc (ZnS) sous sa forme hexagonale, également de nombreux autres composés comme l'oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de cadmium (CdS) et le nitrure de gallium (GaN) se cristallisent dans cette configuration [11, 12]. Il est à noter que, bien que la structure wurtzite ne soit pas toujours la phase la plus stable aux conditions standards, elle est fréquemment observée dans les nanomatériaux, les couches minces et sous certaines conditions de croissance, ce qui la rend particulièrement importante dans les applications optoélectroniques et dans les dispositifs semi-conducteurs [13, 14].

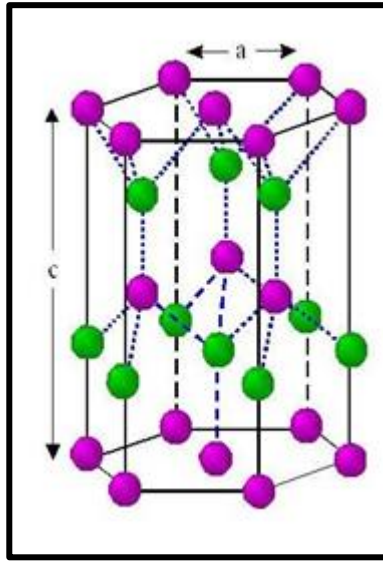


Figure I-2 : Structure cristalline wurtzite (w)

I.3.1.c. Structure de type NaCl (Rocksalt)

La structure NaCl, également appelée structure ‘‘rocksalt’’, est un exemple fondamental d’arrangement cristallin cubique dans les solides ioniques. Elle consiste en un réseau cubique à faces centrées (FCC), où chaque ion sodium (Na^+) est entouré de six ions chlorure (Cl^-) placés aux sommets d’un octaèdre, et inversement [5-8]. Cette disposition aboutit à une alternance régulière d’ions Na^+ et Cl^- , formant une base diatomique au sein du réseau FCC. Le nombre de coordination pour chaque ion est de six; la structure est caractérisée par sa symétrie cubique simple ainsi que par sa grande stabilité, ce qui explique sa prévalence parmi de nombreux composés ioniques [10].

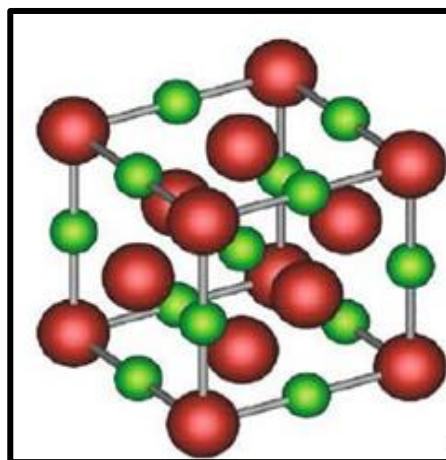


Figure I-3: structure Rocksalt(NaCl)

I.4. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme l'ensemble des points de l'espace réciproque qui sont plus proches de l'origine que de tout autre point du réseau réciproque [15]. Elle correspond au plus petit volume entièrement circonscrit par les plans de Bragg et joue un rôle fondamental dans l'analyse des niveaux d'énergie et des modes vibratoires des atomes dans les solides cristallins. Elle est construite comme la maille primitive du réseau réciproque, en traçant les plans médiateurs perpendiculaires (plans de Bragg) aux vecteurs reliant l'origine aux différents points du réseau réciproque [16].

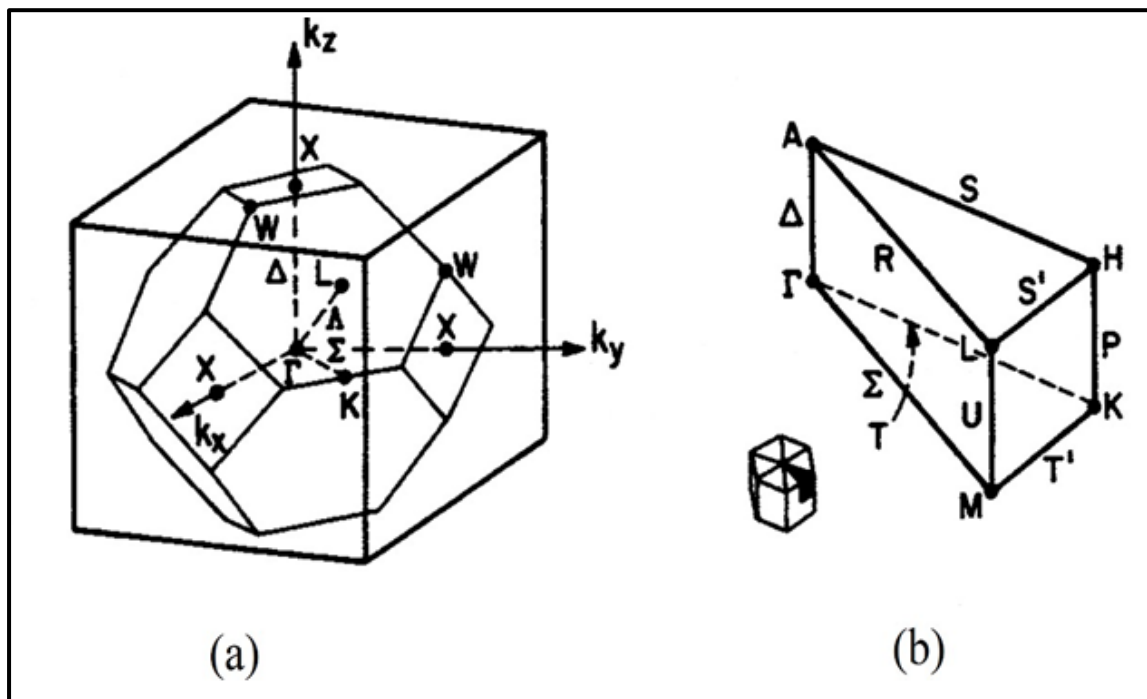


Figure I.4 : Illustration des zones de Brillouin associées aux structures cristallines zinc-blende (a) et wurtzite (b).

I.5 Caractéristiques de la zone de Brillouin

I.5.1 Les points de haute symétrie dans la structure zinc blende et NaCl

Dans les solides cristallins, les points de haute symétrie dans l'espace réciproque (ou zone de Brillouin) sont des points particuliers où la symétrie du cristal est maximale. Ils jouent un rôle crucial dans l'analyse des bandes électroniques.

I.5.1.a. Structure zinc blende

La structure zinc blende (ZnS, GaAs, etc.) cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC) avec deux atomes par maille. Les points de haute symétrie typiques dans sa sont :

Le point Γ correspond au centre de la première zone de Brillouin, avec les coordonnées

$$k_{\Gamma} = (0, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$$

Le point X est situé au centre d'une face carrée de la zone (par exemple, dans un système cubique), avec les coordonnées:

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

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

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

L : se trouve au centre d'une face hexagonale (par exemple, dans la zone de Brillouin du réseau cfc) : $k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$

W : est un sommet de la zone, généralement avec des coordonnées comme

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

Z : est situé le long d'une ligne reliant le centre d'une face carrée à un coin, des

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

I.5.1.b. Structure NaCl

La structure NaCl a également un réseau cubique à faces centrées (CFC), mais avec deux types d'atomes alternés selon une structure type rocksalt.

Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont identiques à ceux du réseau CFC :

$$\Gamma \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)$$

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

$$L \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$W \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

$$K \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right)$$

I.5. 2 Lignes de haute symétrie dans la structure zinc blende

Les lignes de haute symétrie incluent Δ , Σ , Λ :

Δ : qui relie le point Γ au point X (direction $\langle 100 \rangle$),

Σ : située dans un plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : qui relie le point Γ au point L (direction $\langle 111 \rangle$).

Ces points et lignes de symétrie sont essentiels pour illustrer la structure de bandes électroniques et analyser les structures électroniques des matériaux.

I.6 Topologie des bandes interdites électroniques dans les semi-conducteurs

La théorie des bandes est un modèle quantique central en physique de l'état solide qui décrit les niveaux d'énergie accessibles aux électrons dans un cristal et qui explique la conductivité électrique. Issue de la théorie des orbitales moléculaires, la théorie des bandes montre comment les électrons d'un solide se répartissent dans des bandes d'énergie permises, séparées par des régions d'énergie interdite appelées 'gaps'. Le gap correspond à l'énergie minimale requise pour qu'un électron soit excité de la bande de valence « la bande la plus élevée entièrement occupée à température nulle » vers la bande de conduction, qui constitue la bande inoccupée la plus basse [8]. Dans les isolants, la largeur de cette bande interdite est suffisamment grande pour empêcher, dans des conditions normales, le transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction [18]. En outre, dans les semi-conducteurs, la bande interdite est suffisamment étroite pour qu'une excitation adéquate, qu'elle soit thermique ou lumineuse, permette aux électrons de la bande de valence de franchir le gap et d'atteindre la bande de conduction. Le matériau devient alors capable de transporter le courant électrique et se comporte comme un conducteur [18]. À l'inverse, dans les métaux, un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction est observé, permettant aux électrons de se déplacer librement à travers le solide, ce qui confère à ces matériaux leur forte conductivité électrique [5].

Les semi-conducteurs sont caractérisés par trois bandes principales :

-Bande de valence (BV) : La bande d'énergie la plus haute, totalement occupée par des électrons à température nulle.

-Bande de conduction (BC) : La bande d'énergie la plus basse, vide ou partiellement remplie à température nulle.

-Bande interdite (BI) : La région d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction où aucun état électronique n'est permis.

Les semi-conducteurs sont ensuite classés en :

Semi-conducteurs à gap direct : Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point dans l'espace des impulsions (k), ce qui permet aux électrons de passer directement d'une bande à l'autre sans changer de vecteur d'onde; les matériaux à gap direct sont efficaces pour l'absorption et l'émission de lumière (exemple : l'arséniure de gallium, GaAs).

Semi-conducteurs à gap indirect : Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés à des points différents dans l'espace k . Les transitions entre ces bandes nécessitent un changement de vecteur d'onde, généralement impliquant un phonon (vibration du réseau), ce qui rend ces matériaux moins efficaces pour l'émission lumineuse (exemple : le silicium, Si, et le germanium, Ge) [18].

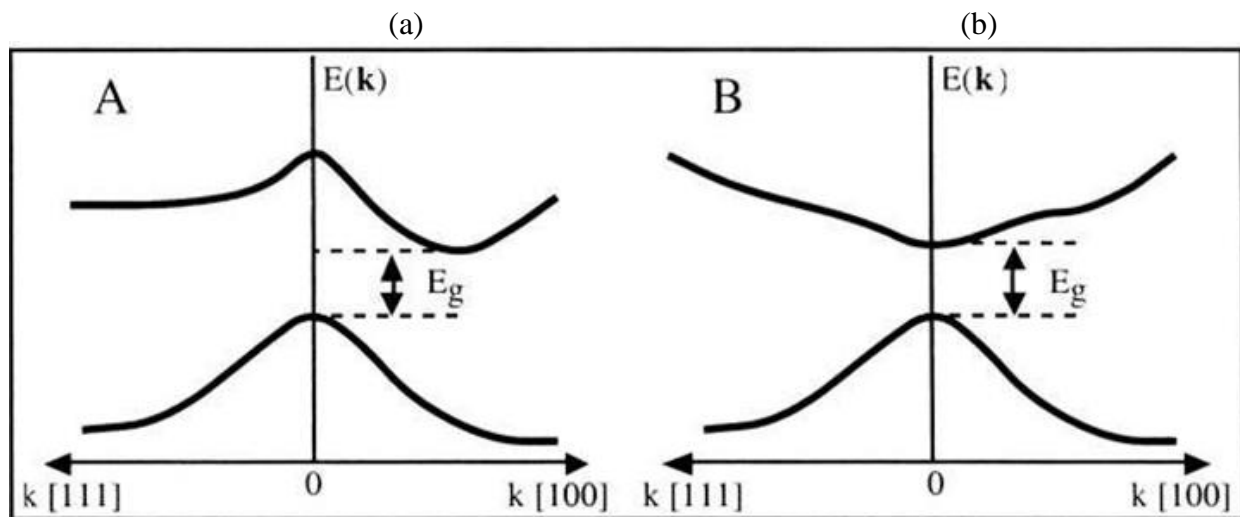


Figure I.5 : Diagramme comparatif des gaps indirect (A) et direct (B) dans les semi-conducteurs [19].

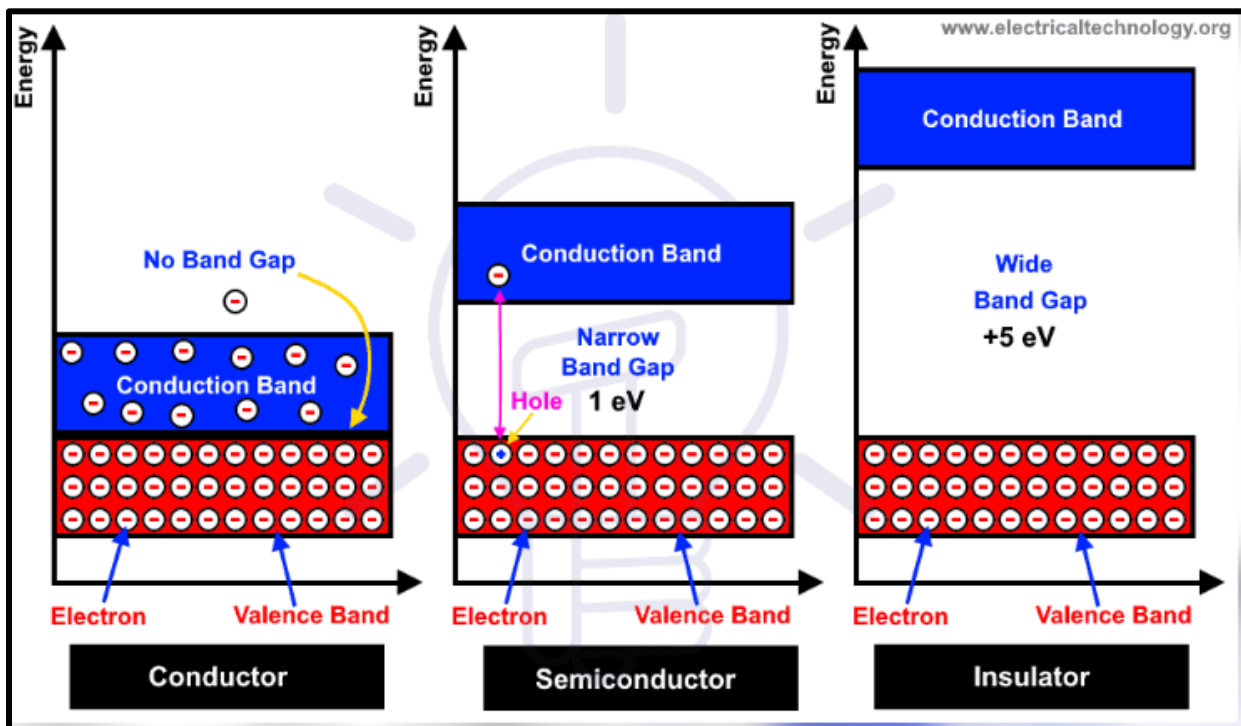


Figure I.6 : Bandes d'énergies pour les conducteurs (a), semi-conducteur(b), isolateur(c)

I.7 Classement des alliages

Les matériaux semi-conducteurs sont classifiés selon leur composition chimique, notamment en tant qu'alliages constitués de deux éléments ou plus. Les alliages sont des matériaux constitués par la combinaison de plusieurs éléments, dont les propriétés diffèrent généralement de celles de leurs composants individuels [20].

- Les alliages binaires contiennent deux éléments.
- Les alliages ternaires contiennent trois éléments.
- Les alliages quaternaires contiennent quatre éléments.
- Les alliages quinaires contiennent cinq éléments.

Parmi les semi-conducteurs, les composés binaires occupent une place essentielle. Ces derniers sont généralement constitués d'éléments appartenant à des groupes bien définis du tableau périodique et adoptent souvent des structures cristallines telles que celle de la zinc-blende [4].

Les groupes de semi-conducteurs binaires fréquemment étudiés comprennent :

- AI BVII : chlorure d'argent (AgCl), bromure de cuivre (CuBr), bromure de potassium (KBr), fluorure de lithium (LiF)

-AII BVI : sulfure de cadmium (CdS), séléniure de cadmium (CdSe), tellure de cadmium (CdTe), sulfure de zinc (ZnS), oxyde de zinc (ZnO), séléniure de zinc (ZnSe), tellure de mercure (HgTe), séléniure de mercure (HgSe)

-AIII BV : arséniure de gallium (GaAs), antimoniure d'indium (InSb), nitrure de bore (BN), arséniure d'aluminium (AlAs), phosphure d'indium (InP)

-AIV BIV : carbure de silicium (SiC), silicium-germanium (SiGe)

-AIV BVI : sulfure de plomb (PbS), séléniure de plomb (PbSe), tellure de plomb (PbTe)

-AI BVI : sulfure de cuivre (CuS), oxyde de cuivre (CuO), oxyde cuivreux (Cu₂O)

I.8 Nitrides de métaux de transition : matériaux réfractaires aux propriétés exceptionnelles

Les carbures et nitrides de métaux de transition (MT) sont largement reconnus pour leurs remarquables propriétés réfractaires, notamment leur dureté élevée, leurs points de fusion très élevés et leur excellente résistance à la corrosion [21-24]. Parmi ces composés, les nitrides des métaux de transition légers tels que ScN, YN, LaN et LuN se distinguent particulièrement. Cependant, la nature électronique exacte de ces matériaux, oscillant entre un comportement semi-métallique et semi-conducteur, demeure controversée et suscite un vif intérêt tant sur le plan expérimental que théorique. Certaines études suggèrent que ces nitrides possèdent une faible bande interdite, tandis que dans le cas de LaN, les résultats expérimentaux divergent, certains indiquant une nature semi-métallique, d'autres une nature semi-conductrice.

I.9 Nitrides de scandium : perspectives historiques et avancées modernes

Toute discussion scientifique approfondie sur le nitrure de scandium (ScN) réside dans la découverte du scandium lui-même. En 1869, dans le cadre de l'élaboration de son tableau périodique, Mendeleïev prédit l'existence de « l'eka-bore » au même titre que d'autres éléments anticipés tels que le gallium (« eka-aluminium »), le technétium (« eka-manganèse ») et le germanium (« eka-silicium »). Cette prédiction fut confirmée en 1879, lorsque Nilson, à l'université d'Uppsala en Suède, parvint à isoler cet élément et le nomma scandium, en hommage à la Scandinavie, région où la source minérale fut découverte. Malgré cette avancée majeure, l'intérêt scientifique pour le scandium et ses composés demeura limité pendant plusieurs décennies, se concentrant principalement sur leurs propriétés métallurgiques [25-26]. Les premières études sur le ScN, menées par Meissner et Franz en 1930, portaient sur son comportement supraconducteur et révélèrent que le

ScN n'est pas supraconducteur jusqu'à 1,4 K [27]. L'exploration systématique de ses propriétés physiques débuta dans les années 1960, avec les travaux de Gschneider Jr. et Samsonov et al., qui étudièrent son point de fusion, son énergie libre et son enthalpie de formation. [28-29]. Un progrès significatif fut accompli au début des années 1970, lorsque Dismukes et ses collègues réussirent à synthétiser des couches minces de ScN par épitaxie hybride en phase vapeur (HVPE), en faisant réagir des halogénures de scandium avec de l'ammoniac à des températures comprises entre 750 et 1150 °C. Cette méthode permit d'obtenir des films hautement conducteurs de type n présentant une forte conductivité sur substrat de saphir [30]. Cependant, la recherche sur le ScN connut un ralentissement pendant 25 à 30 ans, en raison de problèmes non résolus liés à sa stœchiométrie, de controverses autour de sa structure électronique, ainsi que des difficultés à réduire la concentration de porteurs de type n ou d'obtenir un dopage de type p. La controverse concernant la stœchiométrie fut partiellement résolue en 1985, lorsque Porte utilisa la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour démontrer que le ScN est fondamentalement stœchiométrique, L'analyse XPS mit également en évidence une faible proportion de lacunes d'azote, ce qui explique les fortes concentrations de porteurs et le déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction [31]. Un regain d'intérêt pour le ScN est apparu à la fin des années 1990 et au début des années 2000. Gall et ses collaborateurs ont obtenu des films épitaxiaux de ScN déposés sur des substrats de MgO par pulvérisation magnétron réactive sous ultra-vide. Les analyses spectroscopiques, appuyées par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont permis de confirmer que le ScN est un semi-conducteur à bande interdite indirecte [32]. Smith et al. ont utilisé l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) pour obtenir des films lisses de ScN, démontrant que le rapport de flux Sc:N influence fortement la microstructure et la stœchiométrie des couches: des conditions riches en azote produisent des films stœchiométriques, tandis qu'un excès de scandium conduit à des surfaces sous-stœchiométriques [33].

Dans les années 2010, les recherches de Kerdsongpanya et Burmistrova se sont focalisés sur les propriétés thermoélectriques des films épitaxiaux de ScN déposés par pulvérisation magnétron DC, révélant des facteurs de puissance élevés adaptés aux applications énergétiques [34-35]. Saha et ses collaborateurs ont quant à eux élaboré des structures multicouches et des super-réseaux à base de ScN, parvenant à obtenir un dopage de type p en introduisant des phases Mg_xN_y et Mn_xN_y , menant à la formation des alliages $Sc_{1-x}Mg_xN$ aux propriétés thermoélectriques prometteuses [36].

En résumé, bien que les premières études sur le ScN remontent à plus d'un siècle, les avancées majeures datent principalement des deux dernières décennies, grâce à l'amélioration des méthodes de

synthèse, à une meilleure compréhension de sa structure électronique et au développement de films minces destinés à des applications technologiques avancées.

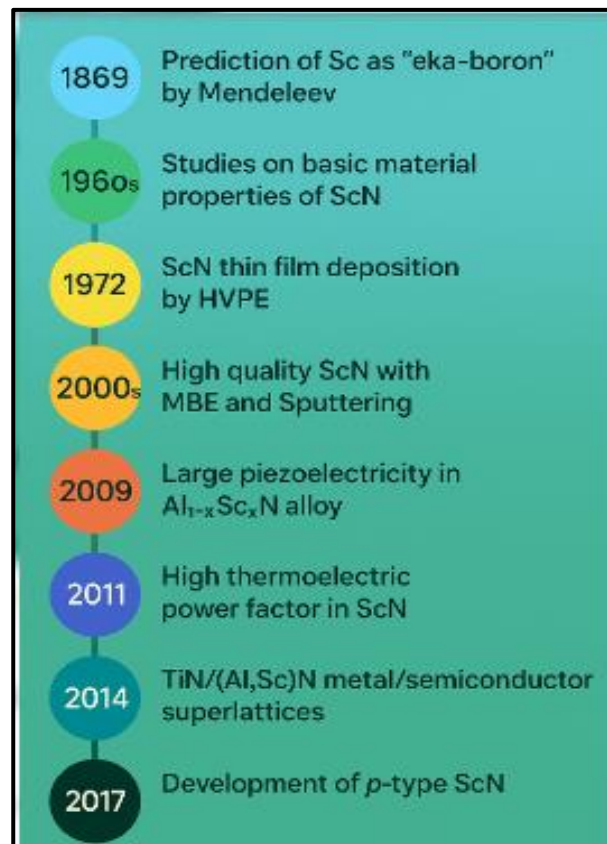


Figure I.7: Chronologie historique des progrès majeurs dans la recherche sur le nitru de scandium (ScN). L'image montre que, bien que les études sur le ScN aient débuté il y a longtemps, la plupart des avancées importantes ont été réalisées au cours des 15 à 20 dernières années.

I.10 Propriétés cristallographiques de nitru de scandium (ScN)

Les premières études laissaient penser que le ScN était un semi-métal à bande interdite indirecte [37,38], une hypothèse qui longtemps prévalait dans la littérature [39]. Cependant, des travaux plus récents ont clairement établi que le ScN est en réalité un matériau semi-conducteur [40,37]. À l'instar de nombreux nitrures de métaux de transition du groupe III, le ScN adopte la structure halite (rocksalt) comme configuration stable à l'état fondamental [41, 42, 43], ce qui n'est pas courant parmi les semi-conducteurs nitrures [44]. Les nitrures de métaux de transition cristallisant dans la structure halite à température ambiante sont généralement issus des métaux 3d, 4d et 5d situés sur la partie gauche du tableau périodique [45].

Comme le montre la figure 1.8, la structure cristalline du ScN reflète les configurations fréquemment observées dans les nitrures de métaux de transition, lesquels cristallisent souvent dans des réseaux cubiques à faces centrées (cfc), hexagonaux compacts (hcp) ou hexagonaux simples. Dans ces structures, les atomes d'azote occupent des sites interstitiels caractérisés par des environnements de coordination octaédriques ou prismatiques cubiques [46]. Cette organisation cristalline est à l'origine des propriétés remarquables de ces matériaux, notamment leur grande dureté, leur robustesse mécanique, leur stabilité thermique à haute température ainsi que de bonnes performances en transport électronique [42,47]. La résistance mécanique exceptionnelle du ScN est attribuée aux liaisons covalentes-ioniques fortes entre le métal du groupe III et les ions azote. Cette forte liaison résulte de la saturation des bandes 2s et 2p de l'azote, tandis que les bandes 3d du scandium restent en grande partie inoccupées [48].

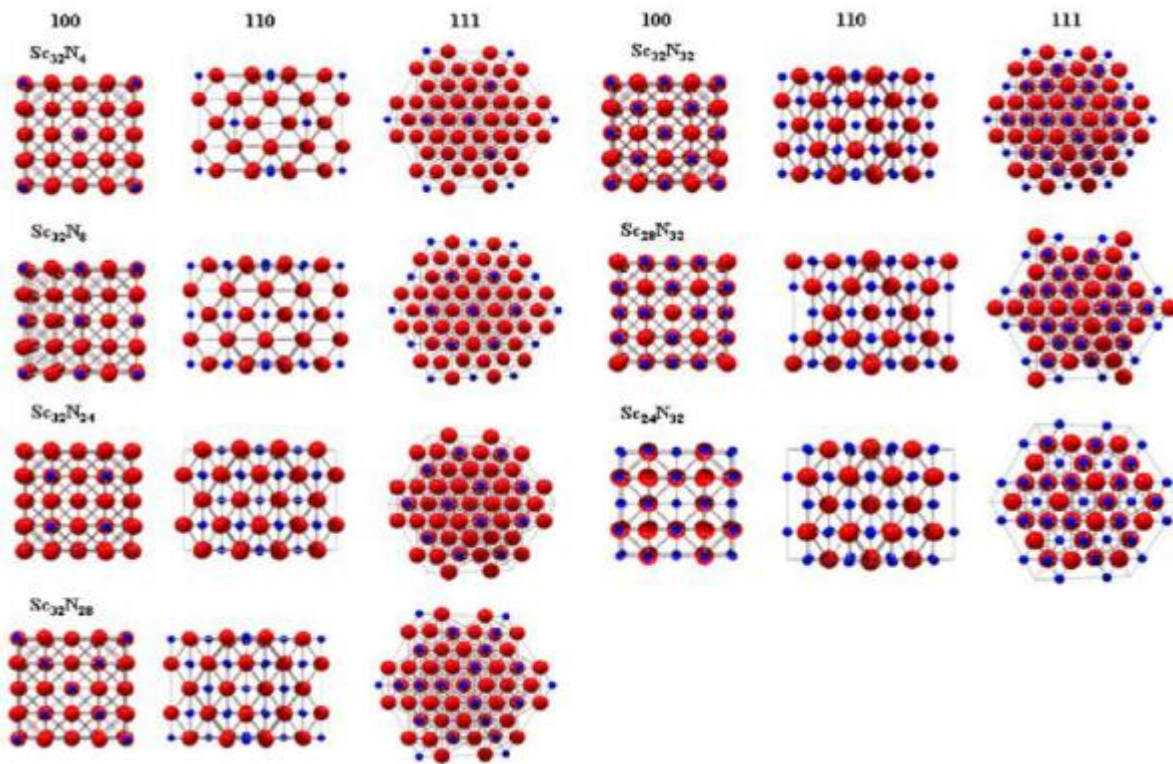


Figure I.8: Projections cristallographiques des structures de ScN selon différentes compositions et orientations [46].

Diverses techniques de croissance sont utilisées pour la la synthèse du ScN, notamment le dépôt chimique en phase vapeur, l'épitéxie par jets moléculaires (avec source d'azote RF ou ECR), la pulvérisation magnétron, et le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PAVD). Ces méthodes sont

mises en œuvre sur une variété de substrats, tels que le saphir (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC) [49,43]. Par ailleurs, pour appréhender la nature et le comportement de ce matériau, il est essentiel de bien comprendre ses propriétés globales fortement influencées par la technique de croissance utilisée [50].

I.11 Propriétés fondamentales du nitrure de scandium

Le nitrure de scandium (ScN) est un semi-conducteur présentant une bande interdite indirecte d'environ 1,3 eV, caractéristique qui influence de manière significative ses propriétés électroniques et optiques. Cette nature indirecte des transitions électroniques conditionne son comportement dans les dispositifs optoélectroniques, notamment en limitant l'efficacité de l'émission lumineuse et en influençant les performances des cellules photovoltaïques [51-52].

Le ScN cristallise dans la phase halite (rockesalt) avec un paramètre de maille de 4,505 Å; il présente une structure de liaison octaédrique robuste qui favorise l'incorporation de métaux de transition. Cette caractéristique est particulièrement avantageuse pour le développement de matériaux spintroniques. Ces matériaux sont capables de canaliser sélectivement les électrons en fonction de l'orientation de leur spin vers le haut ou vers le bas et sont essentiels pour les technologies de stockage de données, telles que les disques durs magnétiques ou les mémoires d'ordinateur MRAM, qui peuvent conserver les informations même en l'absence d'alimentation électrique. Par ailleurs, l'incorporation réussie de Mn dans le ScN a été démontrée expérimentalement [42] et des calculs *ab initio* prédisent que le ScN dopé au Mn est un semi-conducteur ferromagnétique dilué [53]. Le ScN se distingue également par une grande dureté (21 GPa), une résistance mécanique élevée et un point de fusion élevé (2600 °C). Ces propriétés le rendent particulièrement adapté aux revêtements optiques et aux applications nécessitant une résistance à l'usure. Enfin, le plan (111) du ScN est presque parfaitement adapté au plan (0001) du GaN, ce qui permet d'utiliser le ScN comme couche tampon efficace pour les dispositifs à base de GaN.

I.12 Perspectives Futures

Le nitrure de scandium (ScN) est un semi-conducteur émergent appartenant à la famille des nitrides du groupe III cristallisant dans la structure cubique rocksalt et présentant un fort potentiel pour les technologies thermoélectriques, électroniques et optoélectroniques de nouvelle génération. Sa structure cristalline cubique rocksalt combinée à un gap indirect ainsi que sa capacité à être dopé préférentiellement en porteurs de type n et p, font de lui un matériau prometteur pour la conception de divers dispositifs électroniques et optoélectroniques à haut rendement. Par ailleurs, la réalisation réussie d'hétérostructures épitaxiales métal/semiconducteur et de super-réseaux à base de ScN ouvre

la voie à l'émergence de nouveaux concepts physiques ainsi qu'à des technologies innovantes. Bien que plusieurs défis liés aux matériaux et aux dispositifs restent à surmonter, de nombreuses perspectives de recherche s'offrent encore pour accélérer le développement d'applications concrètes basées sur le ScN, notamment dans des domaines où ce matériau pourrait surpasser les semi-conducteurs conventionnels.

I.13 Nitrure de lutécium (LuN)

Le lutécium (Lu) est le dernier et le plus lourd élément de la série des lanthanides, caractérisé par la sous-couche 4f totalement occupée. Dans les conditions ambiantes, la plupart des composés de lanthanides cristallisent dans la structure NaCl (B1), avec le groupe d'espace Fm-3m (n° 225) [54, 55]. Le mononitrure de lutécium (LuN) adopte également cette structure B1. Les applications les plus notables des nitrures de lanthanides (LnNs) sont leur utilisation comme matériaux résistants au feu et comme revêtements protecteurs dans les réacteurs. Le nitrure de lutécium (LuN) se distingue au sein de la famille des LnNs par ses remarquables propriétés structurales et électroniques suscitant ainsi un intérêt marqué de la part des chercheurs. L'étude du comportement de LuN sous différentes pressions et températures, ainsi que de ses propriétés physiques, revêt une importance particulière.

Des travaux récents ont mis en évidence les caractéristiques électroniques et élastiques de LuN, soulignant à la fois ses applications pratiques et ses propriétés uniques [56-59]. Sous haute pression, la plupart de ces composés subissent une transition de phase structurale du premier ordre, passant de la structure NaCl à la structure CsCl (B2). A titre d'exemple, Niwa et al [55] ont réussi à synthétiser plusieurs nitrures de Ln (Ln = Ce, Pr, Gd, Lu) à haute pression et haute température en utilisant des cellules à enclume de diamant et des systèmes de chauffage laser. Larson *et al.* [56] ont calculé les structures électroniques des LnNs dans la phase B1 à l'aide de l'approche LSDA+U dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Plus récemment, Yang et al. [57] ont examiné les propriétés élastiques et la dureté des nitrures de lanthanides au moyen de calculs de premiers principes. Painter et al. [58] ont, pour leur part, déterminé théoriquement les constantes de réseau et les énergies de cohésion de LaN, GdN et LuN, trouvant des résultats en bon accord avec les données expérimentales. Très récemment, Yang et al. [59] ont étudié la stabilité structurale de LuN par des méthodes de premiers principes et ont prédit une transition de phase de B1 à B2 à 220 GPa.

I.14. Applications industrielles du Nitrure de Lutécium

Le nitrure de lutécium (LuN) est remarquablement connu pour sa stabilité thermique et ses propriétés mécaniques robustes, ce qui fait de lui un matériau prometteur dans les applications de résistance élevée au feu ainsi qu'une protection en environnement nucléaire. Sa capacité à résister à des températures extrêmes tout en maintenant son intégrité structurelle sous contrainte thermique le rend particulièrement adapté à la conception de revêtements et de barrières ignifuges destinés aux infrastructures critiques et aux équipements industriels [57]. Dans le domaine nucléaire, le nitrure de lutécium présente une capacité d'absorption neutronique élevée associée à une bonne conductivité thermique, ce qui favorise son efficacité en tant que matériau de protection pour les composants de réacteur [58]. Sa résistance à la corrosion et sa stabilité dans des conditions extrêmes renforcent encore son potentiel d'utilisation en tant que matériau de blindage ou de revêtement dans l'ingénierie nucléaire [55]. Bien que ces propriétés ouvrent des perspectives industrielles intéressantes, des études complémentaires sont nécessaires pour optimiser ses performances et garantir sa durabilité à long terme en conditions opérationnelles.

I.15. Nitrure d'Yttrium

L'yttrium, (symbole chimique: Y), est un élément chimique appartenant au groupe des métaux de transition et présentant de fortes similitudes avec les lanthanides, tant sur le plan chimique que physique. Il est souvent associé à cette série, réputée pour ses éléments manifestant un éventail de propriétés particulièrement intéressantes. Fréquemment rencontré au sein des gisements de terres rares, l'yttrium est relativement stable à l'air et présente une ressemblance visuelle avec le scandium. Il a été observé qu'il pouvait potentiellement émettre une subtile luminescence rosâtre lorsqu'il est soumis à la lumière [60]. La combinaison chimique de l'yttrium avec l'azote conduit à la formation du nitrure d'yttrium (YN), un composé céramique qui se distingue par ses attributs physiques exceptionnels, notamment une dureté élevée, une excellente inertie chimique, ainsi que des conductivités électrique et thermique performantes [61, 62]. D'un point de vue industriel, l'YN revêt une importance considérable dans diverses applications telles que les contacts électriques, les barrières de diffusion et les couches tampons pour la croissance épitaxiale [63]. L'analyse des propriétés élastiques des matériaux est d'une importance capitale pour l'interprétation de leur comportement, tant sur le plan mécanique que vibratoire, mais également dans la recherche et la conception d'une grande diversité de dispositifs [64-66]. De plus, les constantes élastiques

fournissent des informations essentielles sur les liaisons entre plans atomiques adjacents, la nature anisotrope de ces liaisons et la stabilité structurale du matériau [67-69]. Ces informations sont également cruciales pour la conception et l'optimisation de dispositifs optoélectroniques intégrant des hétérojonctions, tels que les diodes laser (LD), les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules photovoltaïques, où le contrôle des contraintes mécaniques et la compatibilité entre les matériaux constituent des facteurs déterminants pour assurer la performance et la durabilité des dispositifs.

I.16. Conclusion

Les nitrures de métaux de transition (NMT) suscitent un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Ces composés, formés par l'association d'un métal de transition et d'azote, se distinguent par une dureté élevée, une robustesse mécanique remarquable, une inertie chimique, une faible résistivité électrique, une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'un point de fusion particulièrement élevé [48,70,40,37,41]. Ces caractéristiques confèrent aux NMT une capacité à fonctionner de manière fiable dans des conditions extrêmes de température et de pression, élargissant ainsi considérablement leur champ d'application dans divers domaines technologiques avancés. Ils occupent une place de choix dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED) et les lasers; par ailleurs leur usage s'étend également aux outils de coupe, aux revêtements durs pour dispositifs de stockage magnétique, aux applications industrielles à haute puissance, aux barrières de diffusion et aux dispositifs optoélectroniques [48,40,55,63,49,71,38].

Références :

- [1] Britannica. (2025). Semiconductor.
- [2] Stanford University. (2023, septembre). Engineering professor explains semiconductors.
- [3] B. G .Streetman, & S. Banerjee (2016). Solid State Electronic Devices (7e éd.). Pearson.
- [4] P. Y. Yu, & Cardona, M. (2010). Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties (4^e éd.). Springer.
- [5] N. W. Ashcroft, & Mermin, N. D. (1976). Solid State Physics. Brooks/Cole.
- [6] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, & A.J. Freeman, (2000). *Physical Review B*, 61(12), R7854–R7857.
- [7] O. Ambacher, (1998). Growth and applications of Group III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(20), 2653–2710.
- [8] C. Kittel, (2005). Introduction à la physique de l'état solide (8e éd.). Wiley.
- [9] A.F. Wells, (2012). Structural Inorganic Chemistry (6th ed.). Oxford University Press.
- [10] A. Putnis, (1992). Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press.
- [11] D.C. Look, (2001). Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Materials Science and Engineering: B*, 80(1-3), 383-387.
- [12] S.J. Pearton, et al. (2003). Recent Progress in Processing and Properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 48(7), 963-1002.
- [13] Z.L. Wang, (2008). ZnO Nanowire and Nanobelt Platform for Nanotechnology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 64(3-4), 33-71.
- [14] M. Willander, et al. (2009). Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. *Journal of Applied Physics*, 106(1), 011101.
- [15] <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/brillouin-zone>
- [16] https://taylorandfrancis.com/knowledge/Engineering_and_technology/Materials_science/Brillouin_zone/
- [17] B. G. Yacobi, Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles. Kluwer Academic Publishers, 2004
- [18] S.M. Sze, (1981). *Physique des dispositifs à semi-conducteurs*. Wiley.
- [19] https://www.rp-photonics.com/band_gap.html

- [20] S.Adachi, (2009). Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Wiley.
- [21]H. F. George and H. K. John, Phys. Rev. 93, 1004 (1954).
- [22] A. Nigro, G. Nobile, V. Palmieri, G. Rubino, and R. Vaglio, Phys. Scr. 38, 483 (1988).
- [23] K. Kawaguchi and M. Sohma, Jpn. J. Appl. Phys.30, 2088 (1991).
- [24] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana and M. Rajagopalan, Solid State Commun. 124, 97 (2002).
- [25] L.F.Nilson, *Über Scandium, ein neues Erdmetall*. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 12(1), (1879), 554-557.
- [26] D.I.Mendeleev, (1869). *Über die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente*. Zeitschrift für Chemie, 12, (1869), 405-406.
- [27] W.Meissner, &H. Franz, Über die Supraleitung des Scandium-Nitrids. Zeitschrift für Physik. (1930).
- [28] Jr.Gschneidner , K. A. Physical properties of the rare earth metals. Journal of Less Common Metals, (1960). 1-62.
- [29]G.V.Samsonov, Naumenko, V. Ya., & Okhremchuk, A. G. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, (1963), 267-271.
- [30] J.P.Dismukes, et al. Preparation and Properties of Scandium Nitride Thin Films. Journal of the Electrochemical Society. (1972).
- [31]L.Porte, XPS Study of Scandium Nitride. Journal of Physics and Chemistry of Solids. (1985).
- [32] D.Gall, et al. Epitaxial Growth and Properties of ScN. Journal of Applied Physics. (2001).
- [33] D.J.Smith, et al. MBE Growth of ScN. Thin Solid Films. (2004).
- [34] S.Kerdsongpanya, , et al. Thermoelectric Properties of ScN. Journal of Applied Physics. (2012).
- [35] P.V.Burmistrova, et al. ScN Thin Films for Thermoelectric Applications. Thin Solid Films. (2014).
- [36] B.Saha, et al. Doping and Superlattice Structures in ScN. Journal of Materials Chemistry C. (2016).
- [37] Y. Oussaifi, et al, Semiconductor Science and Technology, Aug (2008) 1-8.
- [38] T. R. Paudel and W. R.L.Lambrecht, Physical Review B, vol. 79, Feb (2009) 1 – 4.
- [39] J.L. Hall, et al, Journal of Crystal Growth, Nov (2008) 1 – 4.
- [40] E. I. Isaev, et al, Journal of Applied Physics, June (2007) 1 – 18.

- [41] S. Duman, et al, Science Direct, Jan. (2006) 1175 – 1178.
- [42] H. A. Al-Britthen and A. R. Smith, Physical Review B, July (2004) 1 – 8.
- [43] R. Niewa, et al, Chemistry of Materials, vol. 16, Sept (2004) 5445 – 5451.
- [44] J.M. Gregoire, S.D. Kirby, M.E. Turk, and R.B. von Dover, Thin Solid Films, vol. 517, Jan (2009) 1607 – 1609.
- [45] M. G. Moreno-Armenta, L. Mancera, and N. Takeuchi, Physica Status Solidi, vol. 238, June (2003) 127 – 135.
- [46] M. G. Moreno-Armenta and G. Soto, Science Direct, vol. 70, Feb (2007) 275 – 281.
- [47] J.M. Gregoire, et al, Journal of Applied Physics, vol. 104, Oct (2008) 1 – 2.
- [48] D. Gall, M. Stoehr, and J. E. Greene, Physical Review B, vol. 64 (2001) 1 – 7.
- [49] C. Stampfl, R. Asahi, and A.J. Freeman, Physical Review B, vol. 65, Apr (2002) 1–4.
- [50] C. Stampfl, et al, Physical Review B, vol. 63, Mar (2001) 1 – 11.
- [51] J.P. Dismukes and T.D. Moustakas, Proc. Electrochem. Soc. 96 (1996) 110.
- [52] C. Constantin, M.B. Haider, D. Ingram, A.R. Smith, N. Sandler, K. Sun and P. Ordejon, J. Appl. Phys. 98 (2005) 123501.
- [53] A. Herwadkar and W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 72 (2005) 235207.
- [54] W. Klemm and G. Winkelmann 1956 Z. Anorg. Allg. Chem. 288 87
- [55] K. Niwa, M. Hasegawa and T. Yagi 2009 J. Alloy. Compds, 477 493
- [56] P. Larson and W.R.L. Lambrecht 2007 Phys. Rev. B 75 045114
- [57] J. Yang, F. Gao, H. Wang, H. Gou, X. Hao and Z. Li 2010 Mater. Chem. Phys. 119 499
- [58] G.S. Painter, F.W. Averill, P.F. Becher, N. Shibata, K.V. Benthem and S.J. Pennycook 2008 Phys. Rev. B 78 214206
- [59] X.C. Yang, E.J. Zhang, H.Y. Ma and J.P. Xiao 2013 Advanced Mater. Research, 690 559
- [60] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Appl. Phys. A 97 (2009) 345
- [61] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky, V.P. Zhukov, Electronic Structure and Refractory Carbides and Nitrides, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [62] G. Soto, E. Aparicio, M. Avalos-Borja, J. Alloys. Compd. 389 (2005) 42
- [63] G. Soto, M.G. Moreno-Armenta, A. Reyes-Serrato, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 8
- [64] A. Gueddim, N. Fakroun, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, Mater. Chem. Phys. 18 (2009) 427 and references cited therein
- [65] Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases, Four-Volume Set, 1st Edition, Eds., M. Levy, H. Bass, R. Stern, eBook ISBN: 97800 80924250, Academic Press, 2000
- [66] R. M. Martin, Phys. Rev. B 1 (1970) 4005

- [67] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, N. Fakroun, *Chin. J. Phys.* 55 (2017) 1423
- [68] A. Bellouche, A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, *Optik* 127 (2016) 11374
- [69] N. Bouarissa, K. Kassali, *Phys. Stat. Sol. (b)* 228 (2001) 663
- [70] L. Tsetseries, N. Kalfagiannis, S. Logothetidis, and S. T. Pantelides, *Physical Review Letters*, Sept. (2007) 1 – 4.
- [71] Lü Tie-Yu and Huang Mei-Chun, *Chinese Physics*, vol. 16, Jan (2007) 62 – 66.

CHAPITRE II

**LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE
DE LA DENSITE (DFT)**

II.1. Introduction

Au cours des dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme l'une des méthodes *ab initio* les plus utilisées pour l'étude de la structure électronique des atomes, des molécules, des cristaux, des surfaces ainsi que de leurs interactions [1, 2]. Le concept principal de la DFT est la description d'un système à plusieurs corps en interaction à partir de sa densité électronique, plutôt que de sa fonction d'onde à plusieurs corps.

L'objectif principal de cette approche est de simplifier la complexité du problème quantique en réduisant les $3N$ degrés de liberté d'un système à N particules à seulement trois coordonnées spatiales, via la densité électronique. Cette méthode est également, utilisé pour calculer diverses propriétés physiques telles que les géométries d'équilibre, les propriétés électroniques, optiques, et thermoélectriques entre autres.

Dans ce chapitre, nous présenterons les fondements théoriques ainsi que l'historique de la DFT, tout en exposant quelques concepts importants de la DFT.

II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue l'une des approches les plus répandues et les plus puissantes de la mécanique quantique. Elle vise à décrire le comportement de la matière en résolvant l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'état fondamental d'un système, c'est-à-dire la configuration correspondant à son énergie minimale. Les fondements de la DFT remontent aux travaux pionniers de Thomas [3] et Fermi [4] au début des années 1930, ainsi que dans les améliorations successives apportées par Hartree [5], Dirac [6, 7], Fock [8] et Slater [9]. Près de quarante ans plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont posé les bases théoriques solides de cette approche. Le cadre initial a été établi par Hohenberg et Kohn (HK) [10], tandis que la formulation pratique proposée par Kohn et Sham (KS) [11] a permis de développer une méthode fiable pour déterminer l'état fondamental des systèmes quantiques.

II.3. Système a plusieurs corps et l'approche de Born-Oppenheimer

L'Hamiltonien d'un système à plusieurs corps composé de noyaux et d'électrons peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Dans cette équation :

Les indices i, j se réfèrent aux électrons, et I, J aux noyaux.

\vec{r}_i et m_e représentent respectivement les positions et la masse des électrons

\vec{R}_i et M_i désignent les positions et les masses des noyaux.

Z_I est le numéro atomique du noyau I .

L'Hamiltonien peut être décomposé comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_T + \hat{U}_T$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r})$$

$$\hat{H} = \sum_I -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{R}_I}{M} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{+Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{-1}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{-Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (II.1)$$

où :

\hat{T}_n est l'énergie cinétique des noyaux.

\hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons.

\hat{U}_{nn} est l'énergie potentielle d'interaction Coulombienne noyau-noyau.

\hat{U}_{ee} est l'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

\hat{U}_{ne} est l'énergie potentielle d'interaction noyau-électron.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le système est la suivante:

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (II.2)$$

où $\psi(\vec{R}, \vec{r})$ est la fonction d'onde totale du système. En principe, la connaissance exacte de cette fonction permettrait de déduire toutes les propriétés du système. Cependant, résoudre cette équation de manière exacte est pratiquement impossible pour les systèmes comportant plusieurs particules. Pour surmonter cette difficulté, Born et Oppenheimer ont proposé en

1927 l'approximation dite de Born-Oppenheimer, qui permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux. [12]. Cette approximation repose sur le fait que les noyaux, beaucoup plus massifs que les électrons, la masse d'un proton étant environ 1836 fois supérieure à celle d'un électron, se déplacent considérablement plus lentement (d'environ deux ordres de grandeur). Il est donc raisonnable de considérer que, durant le mouvement rapide des électrons, les noyaux demeurent pratiquement fixes. Ainsi, la fonction d'onde totale du système peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (II.3)$$

où $\psi_n(\vec{R})$ décrit les noyaux et $\psi_e(\vec{R}, \vec{r})$ représente la fonction d'onde électronique (dépendant paramétriquement des positions des noyaux). Avec l'approximation de Born Oppenheimer, l'équation (II.2) peut être décomposée en deux équations distinctes. L'équation électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}) = V(\vec{R}) \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (II.4)$$

avec l'hamiltonien électronique donné par :

$$\hat{H}_e = - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{m} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{-e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (II.5)$$

Une fois l'équation (II.4) résolue, la valeur propre $V(\vec{R})$ qui dépend paramétriquement des positions nucléaires, est connue. Elle peut ensuite être insérée dans l'équation nucléaire :

$$\left[\sum_I - \frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{R}_I}{M} + V(\vec{R}) \right] \psi_n(\vec{R}) = E' \psi_n(\vec{R}) \quad (II.6)$$

L'équation (II.4) est l'équation du problème électronique avec les positions des noyaux fixées. La valeur propre de l'énergie $V(\vec{R})$ dépend paramétriquement des positions des noyaux.

L'équation (II.4) décrit donc le problème électronique avec les noyaux supposés fixes, tandis que l'équation (II.6), une fois $V(\vec{R})$ connu, décrit le mouvement des noyaux. Dans certaines approches, cette dernière peut être remplacée par des équations de Newton classiques, dans lesquelles les noyaux se déplacent sous l'effet des forces dérivées du potentiel électronique $\nabla V(\vec{R})$. Ainsi, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler les mouvements électroniques et nucléaires, en supposant que les électrons évoluent dans un potentiel externe statique $V_{ext}(\vec{r})$ généré par les noyaux. Ce principe constitue le fondement conceptuel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette approximation a par la suite été étendue par Born et Huang sous le nom d'approximation de Born-Huang (BH) [13], permettant d'inclure certains effets non adiabatiques supplémentaires dans le traitement du hamiltonien électronique, au-delà de ce que propose l'approximation BO.

II.4. Approximation de Thomas-Fermi-Dirac

La toute première tentative d'utiliser la densité électronique comme variable fondamentale, plutôt que la fonction d'onde, a été publiée seulement un an après les travaux de Schrödinger, par Enrico Fermi [4] et Llewellyn Thomas [3]. Dans ce cadre, ils ont proposé de décrire les systèmes quantiques à partir de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ plutôt que de la fonction d'onde. Ainsi, l'énergie totale d'un système placé dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ peut être formulée comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et s'écrit comme suit:

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = A_1 \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (II.7)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons non-interagissant dans un gaz d'électrons homogène (HEG). En unités atomiques ($\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$), ce terme s'écrit avec un coefficient $A_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$. La densité d'énergie cinétique d'un HEG est obtenue en sommant les contributions de tous les états d'énergie des électrons libres, donnés par $\epsilon_k = k^2/2$, jusqu'au vecteur d'onde de Fermi $k_F = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$, ce qui donne

$$t_0[n(\mathbf{r})] = \frac{2}{2\pi^3} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{2} 4\pi k^2 dk = A_1 n(\mathbf{r})^{5/3} \quad (II.8)$$

Le second terme est l'énergie électrostatique classique de l'interaction de Coulomb entre le noyau et l'électron. Le troisième terme correspond à l'énergie électrostatique classique de Hartree, qui est approximée par la répulsion de Coulomb classique entre les électrons. Dans la formulation originale de Thomas-Fermi, les effets d'échange et de corrélation entre électrons étaient totalement négligés.

En 1930, Dirac [7] a amélioré cette méthode en y introduisant un terme d'échange local, ajoutant ainsi une correction quantique à l'énergie totale. Ce terme est de la forme : $A_2 \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}$ avec $A_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$, En intégrant ce terme d'échange, l'équation (II.7) est enrichie par une contribution supplémentaire qui permet de mieux tenir compte des interactions entre électrons, notamment dans les régions à forte densité.

$$E_{TF}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int n(r)V_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + A_2 \int n(r)^{4/3} dr \quad (II.9)$$

La densité et l'énergie de l'état fondamental peuvent être obtenues en minimisant l'équation de Thomas-Fermi-Dirac (II.9) sous réserve de la conservation du nombre total (N) d'électrons. En utilisant la technique des multiplicateurs de Lagrange la solution peut être trouvée dans la condition stationnaire

$$\delta \left\{ E_{TFD}[n(r)] - \mu \left(\int n(r)dr - N \right) \right\} = 0 \quad (II.10)$$

où μ est une constante appelée multiplicateur de Lagrange, dont la signification physique est le potentiel chimique (ou énergie de Fermi à T=0 K). L'équation (II.10) conduit à l'équation de Thomas-Fermi-Dirac:

$$\frac{5}{3}A_1 n(r)^{2/3} + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{4}{3}A_2 n(r)^{1/3} - \mu = 0 \quad (II.11)$$

qui peut être résolue directement pour obtenir la densité de l'état fondamental.

Les approximations utilisées dans l'approche de type Thomas-Fermi sont si grossières que la théorie souffre de nombreux problèmes. Le plus grave est que la théorie ne parvient pas à décrire la liaison entre les atomes, de sorte que les molécules et les solides ne peuvent donc pas se former dans le cadre de cette théorie. [14] Bien qu'elle ne permette pas à elle seule de décrire avec précision le comportement des électrons dans la matière, son concept fondamental, l'utilisation de la densité électronique comme variable de base constitue le principe essentiel sur lequel repose la DFT.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT a été prouvée comme étant une théorie exacte des systèmes à nombreux corps par Hohenberg et Kohn [10] en 1964. Elle s'applique non seulement aux systèmes de matière condensée constitués d'électrons entourant des noyaux fixes, mais également, de manière plus générale, à tout système de particules en interaction soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. La théorie est basée sur deux théorèmes.

II.5.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

La densité électronique à l'état fondamental $n(r)$ d'un système de particules en interaction soumis à un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ détermine de façon unique ce potentiel, à une constante additive près. Par conséquent, cette densité définit entièrement l'Hamiltonien du système, à l'exception d'un décalage global de l'énergie. En principe, il devient ainsi possible de déterminer tous les états du système, qu'ils soient fondamentaux ou excités à partir de cette densité. Autrement dit, la densité électronique à l'état fondamental contient toute l'information nécessaire pour décrire l'ensemble des propriétés du système. Par souci de simplicité, on considère ici que l'état fondamental du système n'est pas dégénéré. Il est toutefois démontré que le théorème reste valable pour les systèmes dont l'état fondamental est dégénéré [15]. La démonstration repose sur le principe de l'énergie minimale. Supposons qu'il existe deux potentiels externes différents, $V_{\text{ext}}(r)$ et $V'_{\text{ext}}(r)$, qui diffèrent de plus qu'une constante additive et conduisent à la même densité à l'état fondamental $n_0(r)$. Ces deux potentiels donneraient lieu à deux Hamiltoniens distincts, \hat{H} et \hat{H}' , qui partagent la même densité à l'état fondamental $n_0(r)$, mais auraient des fonctions d'onde fondamentales différentes Ψ et Ψ' avec $\hat{H}\Psi = E_0\Psi$ et $\hat{H}'\Psi' = E'_0\Psi'$

Puisque Ψ' n'est pas l'état fondamental de \hat{H} , il s'ensuit que:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ < E'_0 + \int n_0(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr \end{aligned} \quad (II.12)$$

De même

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \\ < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi' \rangle \\ < E_0 + \int n_0(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr \end{aligned} \quad (II.13)$$

L'addition des équations (II.12) et (II.13) conduit à la contradiction suivante

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (II.14)$$

Par conséquent, deux potentiels externes distincts $V_{\text{ext}}(r)$ ne peuvent pas conduire à une même densité électronique fondamentale $n_0(r)$. Autrement dit, la densité de l'état fondamental détermine de manière unique le potentiel externe V_{ext} , à une constante additive près. Il existe donc une correspondance biunivoque entre la densité électronique fondamentale $n_0(r)$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, même si la relation explicite entre les deux reste inconnue.

II.5.2. Second théorème de Hohenberg-Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle $F[n(r)]$ de la densité, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, telle que la valeur minimale de la fonctionnelle d'énergie totale:

$E[n(r)] = \int n(r)V_{ext}(r)dr + F[n(r)]$ correspond à l'énergie exacte de l'état fondamental du système. La densité réelle de l'état fondamental $n_0(r)$ est celle qui minimise cette fonctionnelle. Ainsi, à partir de $E[n(r)]$, il est possible de déterminer simultanément la densité électronique et l'énergie exactes de l'état fondamental.

La fonction universelle $F[n(r)]$ peut s'écrire comme suit:

$$F[n(r)] \equiv T[n(r)] + E_{int}[n(r)] \quad (II.15)$$

où $T[n(r)]$ est l'énergie cinétique et $E_{int}[n(r)]$ est l'énergie d'interaction des particules.

Selon le principe de variation, pour toute fonction d'onde Ψ' l'énergie fonctionnelle $E[\Psi']$:

$$E[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle \quad (II.16)$$

N'a sa valeur minimale globale que lorsque Ψ' est la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 , avec la contrainte que le nombre total de particules est conservé. Selon le premier théorème de Hohenberg-Kohn Ψ' doit correspondre à un état fondamental associé à une densité de particules $n'(r)$ et un potentiel externe $V'_{ext}(r)$, ainsi $E[\Psi']$ devient une fonctionnelle de $n'(r)$.

Selon le principe variationnel :

$$\begin{aligned} E[\Psi'] &\equiv \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle \\ &= E[n'(r)] \\ &= \int n'(r) V'_{ext}(r) dr + F[n'(r)] \\ &> E[\Psi_0] \\ &= \int n_0(r) V_{ext}(r) dr + F[n_0(r)] \\ &= E[n_0(r)] \end{aligned} \quad (II.17)$$

Ainsi, la fonctionnelle énergétique $E[n(r)] = \int n(r)V_{ext}(r)dr + F[n(r)]$ évaluée pour la densité correcte de l'état fondamental $n_0(r)$ est en effet inférieure à la valeur de cette fonctionnelle pour toute autre densité $n(r)$. Par conséquent, en minimisant la fonctionnelle de l'énergie totale du système par rapport aux variations de la densité $n(r)$, on trouverait la densité et l'énergie exactes de l'état fondamental.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) ont été étendus à la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin (SDFT), qui intègre explicitement les degrés de liberté liés au spin des électrons [16]. Dans ce cadre, deux densités distinctes sont considérées : la densité totale des $n(r) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)$ et la densité de spin $s(r) = n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r)$ où \uparrow et \downarrow correspondent

respectivement aux deux orientations possibles du spin électronique. Ainsi, la fonctionnelle d'énergie est généralisée pour dépendre des deux densités, et s'écrit sous la forme $E[n(r),s(r)]$. Dans les systèmes présentant un ordre magnétique ou contenant des atomes possédant un moment magnétique net, il est nécessaire d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin (SDFT) plutôt que la DFT classique à un seul spin. Par ailleurs, la DFT peut être étendue pour inclure les effets de la température et de la dynamique temporelle, conduisant à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [17, 18] (time-dependent density functional theory). Cependant, bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn établissent que la densité électronique $n(r)$ constitue la variable fondamentale décrivant le système, il demeure impossible de déterminer directement ses propriétés physiques, car la forme exacte de la fonctionnelle universelle $F[n(r)]$ reste inconnue. Cette limitation a été contournée en 1965 par Kohn et Sham [11], qui ont proposé une approche pratique fondée sur un système fictif d'électrons non interagissant produisant la même densité électronique que le système réel.

II.5.3. Equations de KOHN-SHAM (KS)

Les équations de Kohn-Sham (KS) ont permis de concrétiser les théorèmes de Hohenberg et Kohn, rendant ainsi les calculs basés sur la DFT réalisables à l'aide d'un simple ordinateur personnel [11]. Cette avancée a largement contribué à faire de la DFT l'un des outils les plus répandus pour l'étude de la structure électronique des matériaux. Le succès de cette approche a d'ailleurs valu à Walter Kohn le prix Nobel de chimie en 1998. L'ansatz de Kohn-Sham repose sur l'idée de remplacer le système réel à plusieurs corps, où les électrons interagissent entre eux, par un système fictif de particules indépendantes produisant exactement la même densité électronique à l'état fondamental. Ce formalisme établit ainsi une correspondance entre le système réel, soumis à un potentiel d'interaction complexe, et un système non interagissant dans lequel les électrons évoluent dans un potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{KS}(r)$. Pour ce système auxiliaire de particules indépendantes, l'Hamiltonien peut s'écrire :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (II.18)$$

en unités atomiques ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$). Pour un système constitué de N électrons indépendants, l'état fondamental est déterminé en résolvant N équations de Schrödinger à un électron, chacune décrivant le mouvement d'un électron dans le potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right)\psi_i(r) = \epsilon_i(r)\psi_i(r) \quad (II.19)$$

où il y a un électron dans chacune des N orbitales $\psi_i(r)$ ayant les valeurs propres les plus faibles ε_i . La densité du système auxiliaire est construite à partir de :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.20)$$

qui est soumis à la condition de conservation :

$$\int n(r) dr = N \quad (II.21)$$

L'énergie cinétique de la particule indépendante $T_S [n(r)]$ est donnée par,

$$T_S[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (II.22)$$

La fonction universelle $F [n(r)]$ est donc réécrite comme suit:

$$F [n(r)] = T_S [n(r)] + E_H [n(r)] + E_{XC} [n(r)] \quad (II.23)$$

où $[E_H(n)]$ est l'énergie électrostatique classique (Hartree) des électrons

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.24)$$

De plus, $E_{XC} [n(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation (XC), qui regroupe à la fois la différence entre les énergies cinétiques du système réel (interagissant) et du système fictif non interagissant, ainsi que les contributions non classiques des interactions électron-électron, incluant notamment l'énergie d'échange. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons peut être déterminée en minimisant la fonctionnelle d'énergie totale :

$E[n(r)] = F [n(r)] + \int n(r) V_{ext}(r) dr$, sous la contrainte que le nombre total d'électrons N soit conservé, la condition de minimisation s'écrit :

$$\delta \left\{ F[n(r)] + \int n(r) V_{ext}(r) dr - \mu \left(\int n(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (II.25)$$

L'équation variationnelle qui en résulte est la suivante :

$$\mu = \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) = \frac{\delta T_S[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{KS}(r) \quad (II.26)$$

où μ représente le potentiel chimique

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (II.27)$$

est le potentiel KS à une particule avec le potentiel de Hartree

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (II.28)$$

et le potentiel XC, $V_{XC}(r)$ s'écrit :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (II.29)$$

Les équations (II.19), (II.20) et (II.27) représentent les équations bien connues de Kohn-Sham, qui doivent être résolues de manière auto-cohérente, puisque le potentiel $V_{KS}(r)$ dépend explicitement de la densité électronique à travers le potentiel d'échange-corrélation (XC). Pour déterminer cette densité, il est nécessaire de résoudre les N équations à une particule issues de l'équation (II.19), conformément au formalisme de Kohn-Sham (KS), contrairement à l'approche de Thomas-Fermi (TF), qui ne requiert qu'une seule équation. L'un des grands avantages de la méthode KS réside dans le fait que, bien que le nombre d'électrons N augmente, la complexité intrinsèque du problème ne s'accroît pas de manière significative : seules les équations à une particule deviennent plus nombreuses, sans modifier la structure fondamentale du système. Bien que la théorie de Kohn-Sham soit exacte en principe, elle reste approximative en pratique en raison de l'inconnaitance de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n(r)]$. Une définition implicite de $E_{XC}[n(r)]$ peut être donnée comme suit :

$$E_{XC}[n(r)] = T[n(r)] - T_S[n(r)] + E_{int}[n(r)] - E_H[n(r)] \quad (II.30)$$

où $T[n(r)]$ et $E_{int}[n(r)]$ Les termes considérés représentent respectivement l'énergie cinétique exacte et l'énergie d'interaction électron-électron du système réel. Pour obtenir une description réaliste et précise d'un système de matière condensée, il est indispensable de disposer d'une approximation fiable de la fonctionnelle d'échange- $E_{XC}[n(r)]$ ou du potentiel correspondant $V_{XC}[n(r)]$. Les deux approches les plus largement utilisées à cette fin sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cependant, les valeurs propres d'énergie obtenues à partir de l'équation (II.19) ne correspondent pas aux niveaux d'énergie réels d'un système à plusieurs corps en interaction et n'ont, en général, pas de signification physique directe. Elles ne doivent donc pas être interprétées comme des énergies d'excitation à un électron du système réel. Autrement dit, ces valeurs ne représentent pas l'énergie qu'il faudrait ajouter ou retirer pour faire passer le système à plusieurs corps d'un état à un autre. En particulier, l'énergie totale du système en interaction n'est pas $E_{tot} \neq \sum_i^{occ} \epsilon_i$.

II.5.4 Résolution Des Équations De Kohn-Sham

En recourant à une approche de particules indépendantes, les équations de Kohn-Sham permettent de déterminer avec précision la densité électronique ainsi que l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système de matière condensée. Ces équations doivent être résolues de

manière auto-cohérente, car le potentiel effectif V_{KS} dépend directement de la densité électronique $n(r)$, et inversement. Dans la pratique, cette résolution s'effectue à l'aide d'un processus itératif auto-cohérent, schématisé dans la Figure II.1. Le calcul débute par une densité électronique initiale, généralement obtenue par superposition des densités atomiques. À partir de cette densité, on détermine le potentiel effectif de Kohn-Sham V_{KS} , puis on résout l'équation de Kohn-Sham pour obtenir les valeurs propres et les fonctions d'onde électroniques correspondantes. Une nouvelle densité électronique est ensuite calculée à partir des fonctions d'onde obtenues. À ce stade, les conditions d'autoconsistance sont vérifiées afin d'évaluer la convergence du calcul. Ces conditions peuvent être formulées en fonction de la variation de l'énergie totale, de la variation de la densité électronique par rapport à l'itération précédente ou encore de la variation de la force totale exercée sur les atomes. L'autoconsistance est considérée comme atteinte lorsque ces variations deviennent inférieures à un seuil prédéfini. Ces critères peuvent être appliqués séparément ou conjointement, selon la précision recherchée. Si la convergence n'est pas encore atteinte, la densité électronique nouvellement obtenue est mélangée avec celle des itérations antérieures pour produire une densité mise à jour, servant de point de départ à une nouvelle itération du cycle auto-cohérent. Ce processus itératif se poursuit jusqu'à ce que les critères d'autoconsistance soient pleinement satisfaits. Une fois la convergence atteinte, il devient alors possible de calculer un large éventail de grandeurs physiques à partir de la densité électronique finale, telles que, l'énergie totale, les forces, les contraintes, les valeurs propres, la densité d'états électroniques, la structure de bande, etc.

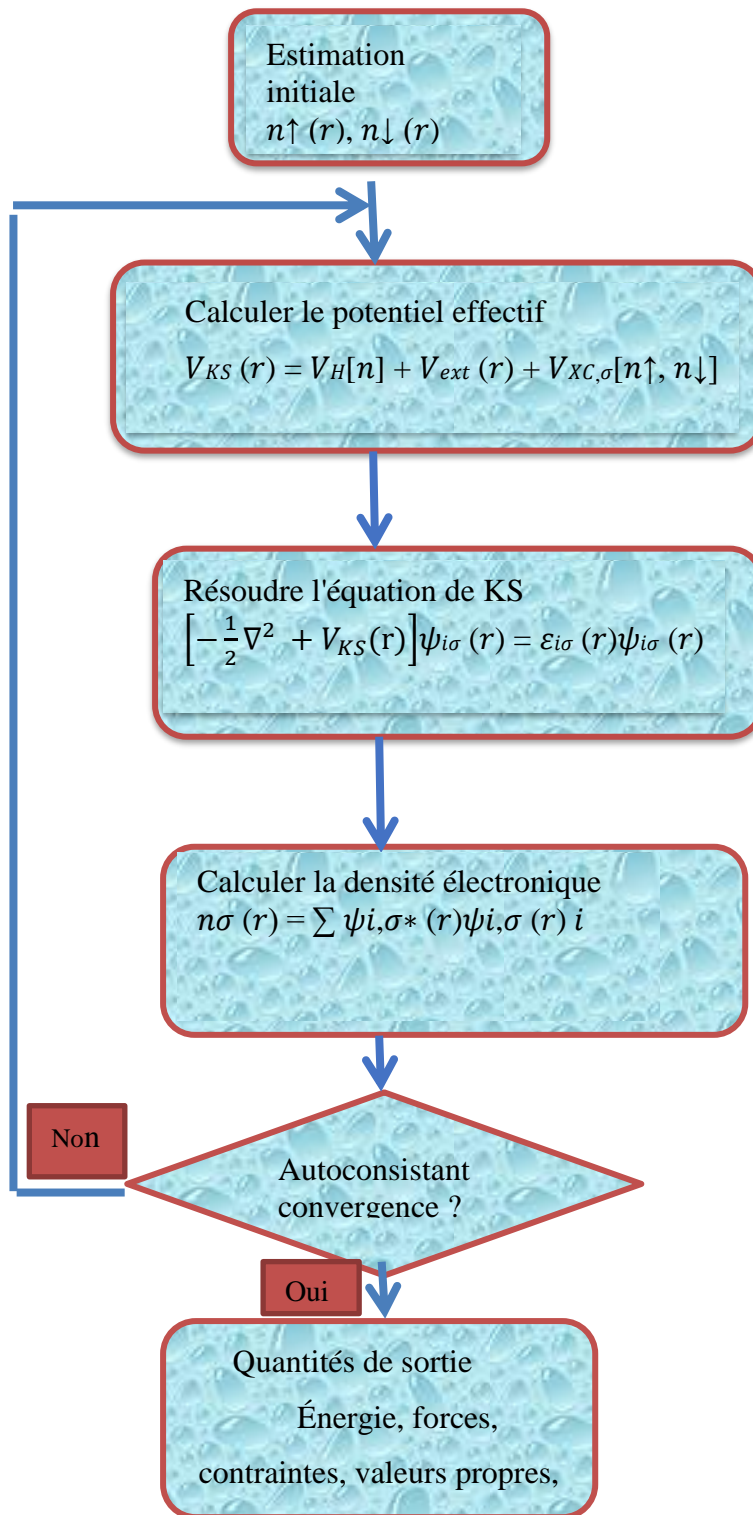


Figure I.1 : Organigramme de la boucle d'autoconsistance pour la résolution des équations KS.

Il existe plusieurs schémas différents pour le calcul des états électroniques des particules indépendantes dans les solides où des conditions aux limites sont appliquées. Ils sont fondamentalement classés en trois types [19] :

1. Ondes planes

Dans cette méthode, les fonctions d'onde (fonctions propres des équations de KS) sont développées dans un ensemble complet d'ondes planes et le potentiel externe des noyaux est remplacé par des pseudopotentiels qui incluent les effets des électrons du noyau. Ces pseudopotentiels doivent satisfaire à certaines conditions. Les pseudopotentiels les plus couramment utilisés sont les pseudopotentiels à norme conservée [20] (NCPP) et les pseudopotentiels ultrasouples [21] (USPP). Dans les pseudopotentiels ultrasouples, la condition de conservation de la norme n'est pas requise, de sorte que les pseudo-fonctions d'onde sont beaucoup plus douces que les pseudo-fonctions d'onde dans les pseudopotentiels à norme conservée.

Les ondes planes ont joué un rôle important dans les premières ondes planes orthogonalisées (OPW [22-24]) et ont été généralisées dans la méthode moderne des ondes augmentées par projecteur (PAW) [25-27]. Grâce à la simplicité des ondes planes et à l'utilisation de pseudopotentiels, la charge de calcul est considérablement réduite dans ces approches, ce qui les rend particulièrement adaptées aux calculs sur des systèmes de grande taille. Cependant, les résultats des méthodes à ondes planes utilisant des pseudopotentiels sont généralement moins précis que les résultats des méthodes à potentiel complet tout-électrons. En outre, il convient d'être très prudent lorsque l'on génère un pseudopotentiel et celui-ci doit être testé pour correspondre aux résultats des calculs tout-électrons. Les codes les plus répandus utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels sont ceux des ondes planes champ auto-consistant (aujourd'hui connu sous le nom de Quantum ESPRESSO) (PWscf), ABINIT et VASP.

2. Orbitales atomiques localisées

Les méthodes les plus connues dans cette catégorie sont la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), également appelée méthode de liaison forte (tight-binding TB) [28] ainsi que la méthode à plein potentiel basée sur des orbitales locales non orthogonales [29] (FPLO). L'idée de base de ces méthodes est d'utiliser les orbitales atomiques en tant qu'ensemble de base pour développer la fonction d'onde à un électron dans les équations KS.

3. Méthodes de la sphère atomique

Les méthodes de cette classe peuvent être considérées comme une combinaison entre la méthode des ondes planes et les orbitales atomiques localisées. Elles utilisent une description

basée sur des orbitales atomiques localisées près des noyaux, et des ondes planes dans la région interstitielle. Parmi Les méthodes les plus répandues figurent la méthode des orbitales linéaires de muffin-tin à plein potentiel (LMTO) [30], telle qu'implémentée dans le code LMTART [27] par le Dr. Savrasov, ainsi que la méthode des ondes planes linéairement augmentées à plein potentiel (LAPW) [30–32], telle qu'elle est implémentée dans le code WIEN2k [33].

II. 6 Fonction d'échange-corrélation

II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham ont introduit l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui reste à ce jour l'une des plus couramment employées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche consiste à assimiler l'énergie d'échange-corrélation d'un système réel à celle d'un gaz d'électrons homogène (HEG) présentant la même densité électronique locale. Ainsi, la fonctionnelle totale d'échange-corrélation peut s'écrire comme la somme de deux contributions distinctes :

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA} [n(r)] &= \int n(r) \varepsilon_{XC}^{hom} (n(r)) dr \\ &= E_X^{LDA} [n(r)] + E_C^{LDA} [n(r)] \end{aligned} \quad (II.31)$$

où $\varepsilon_{XC}^{hom}(n(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme n . Cependant, il convient de souligner que cette approximation ne peut pas fournir avec précision l'interaction d'échange-corrélation à longue portée, notamment celles associées aux forces de Van der Waals (VdW) [34]. Il existe également une extension de la LDA qui tient compte de la polarisation de spin des électrons : il s'agit de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Dans ce cadre, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend plus uniquement de la densité électronique totale, mais devient une fonctionnelle des deux densités de spin distinctes, à savoir la densité des électrons de spin parallèle (\uparrow) et celle des électrons de spin antiparallèle (\downarrow) :

$$E_{XC}^{LSDA} (n \uparrow, n \downarrow) = \int n(r) \varepsilon_{XC} (n \uparrow(r), n \downarrow(r)) dr \quad (II.32)$$

La fonctionnelle d'échange $E_X^{LDA} [n(r)]$ utilise l'expression analytique dérivée pour un gaz d'électrons homogène, appliquée localement en chaque point de l'espace. Cette approche consiste à assimiler le système réel par un gaz d'électrons uniformément distribué, de densité

électronique identique à la densité locale . L'expression correspondante de l'énergie d'échange s'écrit:

$$E_X^{\text{LDA}} [n(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(r)^{3/4} dr \quad (\text{II. 33})$$

et la densité locale d'énergie d'échange, notée $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(r))$ est donnée par :

$$\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(r)^{1/3} \quad (\text{II. 34})$$

En revanche, il n'existe pas d'expression analytique générale de l'énergie de corrélation pour l'ensemble des densités électroniques, Les solutions exactes ne sont disponibles que dans les régimes asymptotiques, correspondant d'une part aux corrélations très faibles à haute densité, et d'autre part aux corrélations très fortes à basse densité. Ainsi, la partie corrélation dans la LDA doit être obtenue à partir de résultats numériques ou d'interpolations dérivées de calculs ab initio sur le gaz d'électrons homogène.

II. 6.2. Approximation du Gradient Généralisé

Comme mentionné précédemment, l'approximation de la densité locale (LDA) présente une limitation importante : elle néglige les variations spatiales de la densité électronique. Or, dans de nombreux systèmes réels, la densité peut s'écarter considérablement du modèle du gaz d'électrons homogène (HEG), notamment dans les régions où les inhomogénéités électroniques jouent un rôle crucial, comme aux interfaces, dans les molécules ou les solides à forte localisation électronique. Ceci a motivé le développement des approximations du gradient généralisé (GGA), lesquelles introduisent des corrections basées sur le gradient de densité ($\nabla n(r)$) ainsi que sur des dérivées spatiales d'ordre supérieur. En pratique, les GGA offrent généralement une meilleure précision que la LDA pour décrire les systèmes réels. . Dans cette approche, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{\text{GGA}} = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (\text{II. 35})$$

Il existe plusieurs versions des fonctionnelles GGA incluses dans les programmes de la DFT, les plus répandues sont celles de J.Perdew [35], A.P.Becke [36], J.Perdew et A.Zunger [37]. Toutefois, la GGA présente parfois une tendance à surcorriger les résultats obtenus avec la LDA, notamment dans les cristaux ioniques, où les paramètres cristallins prédits par la LDA s'accordent généralement bien avec les données expérimentales, tandis que la GGA tend à les surestimer. Par ailleurs, ni la LDA ni la GGA ne parviennent à décrire correctement les matériaux où les électrons sont fortement localisés et corrélés, comme les oxydes de métaux

de transition ou encore les éléments et composés des terres rares. Ces limitations ont motivé le développement d'approximations plus avancées, allant au-delà de la LDA et de la GGA.

II.6.3. Potentiel de Becke Johnson modifié

Le potentiel de Becke–Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [38] constitue une amélioration de taille pour le potentiel d'échange original de Becke–Johnson (BJ). Il combine une version modifiée de ce potentiel d'échange, qui reproduit avec une grande précision le potentiel de Kohn–Sham (KS) exact pour les atomes, avec l'approximation de la densité locale (LDA) pour la partie corrélation. Cette approche hybride permet de pallier les défaillances des approches conventionnelles, telle que la sous-estimation systématique des gaps de bande dans les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel mBJ est aujourd'hui largement implémenté dans des codes de calcul ab initio tels que le WIEN2k, où il a montré une amélioration significative des gaps énergétiques. De nombreux travaux, dont ceux de Tran et Blaha [39], ont démontré que l'utilisation du TB-mBJ permet d'obtenir des valeurs de gaps électroniques beaucoup plus proches des résultats expérimentaux par rapport à la LDA ou la GGA classiques.

Le potentiel multiplicatif de BJ, qui ne contient aucun paramètre empirique, est donné par :

$$v_x^{BJ}(\vec{r}) = v_x^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t(\vec{r})}{n(\vec{r})}} \quad (II.36)$$

avec

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \nabla \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \nabla \psi_i(\vec{r}) \quad (II.37)$$

est la densité d'énergie cinétique KS et

$$v_x^{BJ}(\vec{r}) = -\frac{1}{b(\vec{r})} \left(1 - e^{-x(\vec{r})} - \frac{1}{2} x(\vec{r}) e^{-x(\vec{r})} \right) \quad (II.38)$$

est le potentiel d'échange de Becke Roussel (BR), qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par le trou d'échange. Dans l'équation (II.38), x est déterminé à partir d'une équation non linéaire impliquant n , $\nabla(r^{\rightarrow})$, $\nabla 2n(r^{\rightarrow})$ et t , et b est calculé avec:

$$[x^3 - e^{-x(\vec{r})}/8\pi n]^{1/3} \quad (II.39)$$

References

[1] F. Nogueira, M. A. L. Marques and C. Fiolhais, A Primer in Density Functional Theory, Springer Verlag, (2003).

- [2] P. K. Chattraj (Ed.), *J. Chem. Sci.* 117, 1 (2005).
- [3] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 542 (1926).
- [4] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [5] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [6] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A*, 123, 714, (1929).
- [7] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26, 376 (1930).
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930).
- [9] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951); J.C. Slater, *Phys. Rev.* 82, 538 (1951); J.C. Slater, *Phys. Rev.* 91, 52 (1953).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964) .
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [12] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 84, 457 (1927).
- [13] M. Born and K. Huang, *Dynamic Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Oxford University Press (1954).
- [14] E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* 34, 627 (1962). 54
- [15] M. Levy, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76, 6062 (1979).
- [16] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [17] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* 137, A1441 (1965).
- [18] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52, 997 (1984).
- [19] R. M. Matrin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press (2004).
- [20] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [21] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [22] W. C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [23] W. C. Herring and A. G. Hill, *Phys. Rev.* 58, 132 (1940).
- [24] F. Herman, *Rev. Mod. Phys.* 30, 102 (1958).
- [25] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [26] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [27] N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, A. R. Tackett, and R. B. Dunning, *Phys. Rev. B* 55, 2055 (1997).
- [28] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [29] K. Koepnik and H. Eschrig *Phys. Rev. B* 59, 1743 (1999).
- [30] O. K. Anderson, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).

[31] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470 (1996); S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov, ibid 54 16487 (1996).

[32] D.J. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London (1994).

[33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, (K. Schwarz, Techn. Univ. Wien, Austria, 2001).

[34] Y. Mokrousov, G. Bihlmayer, S. Blügel and S. Heinze. *Phys. Rev. B.* **75** 104413 (2007).

[35] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[36] A.P. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

[37] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[38] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).

[39] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102** 226401 (2009).

CHAPITRE III

**METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES
LINEARISEES A POTENTIEL TOTAL**

(FP-LAPW)

III.1 Introduction

Différentes approches permettent de déterminer les structures de bandes électroniques, elles sont classées en trois grandes catégories selon qu'elles reposent sur des données expérimentales ou théoriques. Les méthodes empiriques reposent exclusivement sur des données expérimentales, tandis que les approches semi-empiriques combinent à la fois des résultats expérimentaux et paramètres fondamentaux. Enfin, les méthodes dites *ab initio*, ou de premier principe, qui ne nécessitent que des données théoriques de base sans recours direct à l'expérimentation. Au cours des dernières décennies, les méthodes de premiers principes ont profondément transformé la recherche en physique du solide. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme l'approche la plus puissante et la plus utilisée pour décrire les propriétés électroniques des matériaux à l'échelle atomique. Parmi ces méthodes, on distingue celles basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], les ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] et les ondes planes augmentées (APW) [4], auxquelles s'ajoute la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5]. Ces techniques couvrent un large éventail de matériaux, allant des métaux de transition aux métaux simples et aux systèmes plus complexes.

III. 2 Méthode APW

La méthode des ondes planes augmentées (APW), proposée par Slater en 1937 [4], constitue l'une des approches les plus répandues pour déterminer la structure électronique des solides à partir des équations de Kohn-Sham. Son principe repose sur une partition de la maille cristalline en deux régions distinctes : (i) des sphères centrées sur les sites atomiques r_α de rayon R_α appelées sphères *Muffin-Tin* (MT), où le potentiel varie rapidement, et (ii) la région interstitielle I, où le potentiel est supposé presque constant (voir Figure 3.1). Dans cette méthode, la fonction d'onde électronique est construite à partir d'ondes planes, chacune étant augmentée par des solutions atomiques locales sous forme d'ondes partielles, c'est-à-dire une fonction radiale multipliée par des harmoniques sphériques. Plus précisément, à l'intérieur des sphères atomiques, où le potentiel varie fortement, les fonctions de base sont décrites par les solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis que dans la région interstitielle, où le potentiel est plus uniforme, elles sont représentées par des ondes planes. Ce choix de base se justifie par le fait qu'à proximité des noyaux, le comportement du potentiel et des fonctions d'onde est très proche de celui d'un atome isolé, alors qu'entre les atomes, ces quantités

deviennent plus régulières et peuvent être efficacement décrites par une expansion en ondes planes.

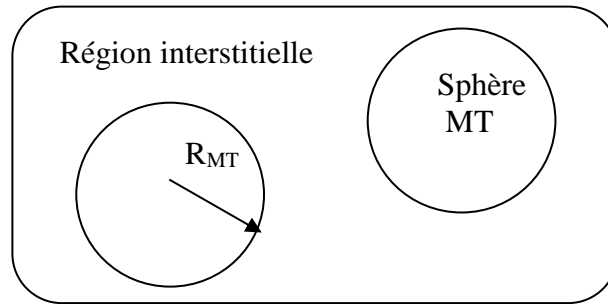


Figure III.1: Fondement de la méthode APW : une base d'ondes planes (interstitiel) et une base de fonctions radiales (sphères Muffin-Tin).

Les APW sont constituées de :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

où R_α représente le rayon de la sphère Muffin-Tin (MT), Ω le volume de la maille cristalline, C_G les coefficients associés aux ondes planes dans l'espace interstitiel et A_{lm} ceux du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La partie radiale de la fonction d'onde est décrite par :

$$U_l(r) = U(l, E_l) \quad (\text{III.2})$$

qui correspond à la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale, et qui est une solution numérique satisfaisant l'équation radiale de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

Où $V(r)$ est un potentiel de type Muffin-Tin associé à une énergie de linéarisation E_l . Ces fonctions radiales ont une propriété essentielle : elles sont automatiquement orthogonales aux autres états propres du même hamiltonien et s'annulent à la limite de la sphère [6]. Cette propriété peut être illustrée à partir de l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

Où U_1 et U_2 représentent respectivement les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Pour garantir la continuité de la fonction d'onde $\varphi(r)$ à la frontière des sphères Muffin-Tin (MT), les coefficients A_{lm} doivent être reliés aux coefficients C_G des ondes planes définies dans la région interstitielle. Après le développement mathématique imposant les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la surface des sphères MT, on obtient l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.5})$$

où l'origine est placée au centre de la sphère de rayon R . Les coefficients A_{lm} sont alors déterminés à partir des coefficients C_G des ondes planes et des paramètres d'énergie E_l . Ces deux grandeurs agissent comme des coefficients variationnels dans la méthode APW. Ainsi, les fonctions de base associées à chaque vecteur réciproque G sont ajustées de manière à être compatibles avec les solutions radiales à l'intérieur des sphères atomiques, ce qui permet la construction cohérente des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW, ainsi définie, présente certaines difficultés liées à la fonction radiale $U_l(R_\alpha)$, qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.5). En effet, selon la valeur choisie du paramètre d'énergie E_l , il peut arriver que $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la surface de la sphère Muffin-Tin. Cette situation conduit à une discontinuité entre les fonctions radiales à l'intérieur des sphères et les ondes planes dans la région interstitielle, ce qui complique fortement les calculs.

III. 3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Parmi les schémas les plus précis pour la résolution des équations de Kohn-Sham, on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (Full potential) (FP-LAPW) proposée par Andersen [7], sur laquelle repose notamment le code WIEN. Cette méthode combine l'ensemble de base LAPW avec un traitement complet du potentiel total et de la densité de charge, sans introduire aucune approximation de forme, que ce soit dans la région interstitielle ou à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT). La généralisation de la LAPW vers la FP-LAPW consiste à abandonner l'hypothèse d'un potentiel constant dans

l'interstice VI et celle d'un potentiel sphérique dans les sphères MT $V_{MT}(r)$. Pour cela, le potentiel interstitiel est représenté par une expansion en ondes planes :

$$V_I(r) = \sum_K V_I^K e^{iKr} \quad (\text{III.6})$$

où K parcourt tous les vecteurs réciproques jusqu'à une valeur maximale K_{\max}

À l'intérieur des sphères MT, le potentiel est développé en harmoniques sphériques :

$$V(r) = \sum_{l,m} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad (\text{III.7})$$

La méthode FP-LAPW offre une alternative détaillée, puisqu'elle traite le potentiel et la densité électronique sans aucune contrainte de symétrie de forme: à l'intérieur des sphères atomiques, en les développant en harmoniques sphériques, dans la région interstitielle, en utilisant des séries de Fourier. Ce traitement « plein potentiel » permet une description très précise des propriétés électroniques et structurales, en particulier pour les matériaux covalents, les oxydes complexes, les surfaces et les interfaces, où les approximations plus anciennes échouent.

III.4 Méthode LAPW+LO

La méthode LAPW+LO (Linearized Augmented Plane Wave with Local Orbitals) est une amélioration de la méthode LAPW classique. Cette approche repose introduit une troisième catégorie de fonctions de base, appelées orbitales locales (LO). Cette amélioration permet de se passer de plusieurs fenêtres d'énergie, en traitant l'ensemble des bandes électroniques à partir d'une seule fenêtre Singh [8] a proposé de construire ces orbitales locales comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales calculées à deux énergies distinctes, à laquelle s'ajoute la dérivée en énergie de l'une de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} introduits dans la méthode LAPW standard.

Cette méthode présente plusieurs avantages; elle réduit de manière significative l'erreur commise dans la description des bandes de conduction et de valence, notamment pour les électrons semi-localisés (électrons d et f), de même, elle améliore la flexibilité de la base, permettant une meilleure prise en compte de la localisation électronique sans alourdir excessivement les calculs et rend possible le traitement de systèmes complexes où des états électroniques très dispersés coexistent avec des états fortement localisés. De ce fait, la

méthode LAPW+LO est aujourd'hui considérée comme l'une des plus puissantes méthodes de la famille LAPW, et elle est largement implémentée dans les codes de calcul modernes comme WIEN2k, où elle permet d'atteindre un compromis optimal entre précision et coût de calcul.

III. 5 Méthode APW+lo

La méthode APW, présente une limite majeure : la dépendance explicite en énergie des fonctions de base. Cette dépendance rend les calculs plus complexes et moins stables numériquement.

Afin de surmonter ce problème, la méthode LAPW+LO a été introduite. Elle élimine la dépendance en énergie en linéarisant les fonctions de base autour d'une énergie de référence fixe. Toutefois, cette linéarisation se fait au prix d'une base de taille plus importante, ce qui augmente considérablement le coût de calcul. Ainsi, les deux méthodes APW et LAPW+LO présentent chacune de limitations importantes: l'une en termes de flexibilité énergétique, l'autre en termes d'efficacité numérique.

Pour répondre à ces contraintes, Sjöstedt, Nordström et Singh [9] ont proposé une méthode innovante : APW+lo. Cette méthode hybride combine les avantages de la méthode APW (compacité de la base) et ceux de LAPW+LO (indépendance en énergie).

La méthode APW+lo présente une base mixte :

-des fonctions APW standards, mais construites à partir d'une énergie fixe E_l ce qui permet de bénéficier de la linéarisation (comme dans LAPW) sans introduire de dépendance énergétique directe.

-En parallèle, elle complète la base avec des orbitales locales (lo) spécialement conçues pour restaurer la flexibilité variationnelle, c'est-à-dire pour permettre une meilleure adaptation aux fonctions propres du système étudié. Ces orbitales locales sont toutefois différentes de celles introduites dans LAPW+LO.

Ainsi, une base APW+lo est constituée de deux composantes :

Ondes planes augmentées (APW) avec des énergies fixes E_l , qui conservent la précision de la méthode tout en limitant le nombre d'ondes planes nécessaires.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Orbitales locales spécifiques, assurant la souplesse nécessaire à la description fine des états électroniques

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Cette combinaison permet à la méthode APW+lo d'être énergétiquement indépendante tout en nécessitant une énergie de coupure en ondes planes à peine supérieure à celle utilisée dans APW. Cela représente un gain considérable en termes de performance et d'efficacité. Enfin, il est possible d'utiliser une base mixte LAPW et APW+lo dans un même calcul, en l'appliquant à différents atomes ou même à différentes valeurs du nombre quantique l . En pratique, les orbitales qui convergent lentement avec le nombre d'ondes planes – comme les états 3d des métaux de transition ou les atomes de petite sphère sont souvent mieux décrits par la base APW+lo. Le reste du système peut alors être traité avec une base LAPW, plus économique en ressources [10].

III. 6 Code Wien2k

La méthode FP-LAPW, largement reconnue pour sa précision dans les calculs ab initio, a été implémentée avec rigueur et efficacité dans le code WIEN. Ce code constitue un ensemble de programmes développés par P. Blaha, K. Schwarz et leurs collaborateurs [11]. Il se distingue par sa capacité à modéliser des systèmes électroniques complexes avec un haut degré de fiabilité, en exploitant toute la puissance de la méthode FP-LAPW. Grâce à cette implémentation, WIEN a été utilisé avec succès dans une grande variété d'applications en physique de la matière condensée. Parmi les exemples notables, on peut citer :

- L'étude des matériaux supraconducteurs à haute température critique [12].
- La modélisation des minéraux et de leurs propriétés électroniques [12].

-L'analyse des surfaces des métaux de transition, souvent caractérisées par des phénomènes de surface complexes [12].

-L'examen des oxydes non ferromagnétiques, dont les comportements magnétiques subtils nécessitent une description fine [13]

-Les molécules et les propriétés liées au gradient du champ électrique (Electric Field Gradient, EFG), un paramètre crucial dans de nombreuses études spectroscopiques [14].

Au fil des années, le code WIEN a connu plusieurs évolutions. Une version majeure est le WIEN97 [15], qui a ensuite été améliorée pour donner naissance à la version largement utilisée aujourd'hui : WIEN2k. Cette dernière intègre des optimisations en termes d'efficacité numérique, de convivialité, et de compatibilité avec des architectures informatiques modernes.

III. 7 Programmes utilisés dans Wien2k

Le code WIEN2k est composé d'un ensemble de programmes indépendants, chacun étant conçu pour réaliser une tâche spécifique dans le cadre d'un calcul *ab initio* basé sur la méthode FP-LAPW. Chaque module possède son propre fichier d'entrée, ce qui peut paraître très fastidieux au début. Cependant, afin de faciliter l'utilisation du code, des fichiers d'entrée par défaut sont automatiquement générés, et plusieurs outils interactifs permettent de modifier dynamiquement les paramètres essentiels.

L'interface web intégrée de WIEN2k, appelée *w2web*, simplifie considérablement le processus de configuration. Une fois la structure cristalline définie, l'étape suivante dans *w2web* est l'initialisation du système via *initialize@w2web*. Ce processus consiste à générer automatiquement les fichiers d'entrée nécessaires au calcul auto-cohérent (SCF), et à vérifier la symétrie de la structure nouvellement créée. L'utilisateur peut intervenir pour ajuster certains paramètres (uniquement s'il souhaite modifier les valeurs par défaut), puis exécuter les différentes étapes de l'initialisation soit en mode automatisé (batch), soit manuellement étape par étape. Voici un aperçu détaillé sur le déroulement de la phase d'initialisation :

NN : Ce logiciel détermine les distances entre les paires d'atomes jusqu'à deux fois la distance du plus proche voisin, tout en contrôlant le non-chevauchement des sphères atomiques (Muffin-Tin) et en générant automatiquement un message d'erreur en cas d'incohérence. De plus, il repère les atomes identiques partageant un environnement local équivalent et les regroupe en ensembles similaires, ce qui optimise l'analyse symétrique du système étudié.

SGROUP : Ce module permet d'identifier précisément le groupe d'espace associé à la structure cristalline, ainsi que de déterminer les positions de Wyckoff et d'organiser les atomes en classes d'équivalence. Si la structure n'est pas décrite sous une cellule primitive, SGROUP effectue automatiquement la conversion requise. Par exemple, une structure de type NaCl entrée sous forme cubique simple avec huit atomes (4 Na, 4 Cl) sera transformée en une cellule primitive cubique à faces centrées (FCC) ne contenant qu'un seul atome de chaque espèce.

SYMMETRY : Ce programme détermine et applique l'ensemble des opérations de symétrie relevant du groupe d'espace à la densité électronique et aux potentiels, notamment pour le développement en harmoniques sphériques (LM). Il permet également d'identifier la symétrie locale de chaque site atomique, à travers la détermination du groupe ponctuel correspondant.

LSTART : effectue la résolution numérique de l'équation radiale de Dirac pour les atomes isolés, en vue d'extraire les densités atomiques initiales. Il catégorise les états électroniques en états de valence et de cœur, sélectionne automatiquement les orbitales localisées (LO) pour les états semi-cœurs, et calcule les énergies initiales associées à chaque harmonique sphérique. Ces données sont enregistrées dans le fichier case.in1. Lors du cycle d'auto-cohérence (SCF), ces énergies peuvent être ajustées dynamiquement afin d'optimiser la précision des calculs.

KGEN : Ce programme génère un maillage de points k dans la zone de Brillouin réduite, qui peut être uniforme ou non, selon la densité spécifiée par l'utilisateur. La qualité de ce maillage influence directement la précision des calculs effectués.

DSTART : Lancer le cycle SCF (auto-cohérent) commence par la superposition des densités atomiques initiales, générant une densité de départ approximative. Ensuite, le processus itératif résout successivement les équations de Kohn-Sham jusqu'à atteindre la convergence, en ajustant dynamiquement la densité électronique pour améliorer la précision. Cette démarche implique la coordination de plusieurs modules spécialisés, orchestrant la résolution des équations dans un cadre numérique précis.

- **LAPW0**: calcule le potentiel total en combinant le potentiel de Coulomb et le potentiel d'échange-corrélation à partir de la densité électronique. Ce calcul est effectué en divisant

l'espace en une sphère Muffin-Tin et une région interstitielle, avec une évaluation numérique sur grille pour garantir précision et cohérence.

- **LAPW1** : résout l'équation aux valeurs propres pour obtenir les états électroniques (valence et semi-cœur) sur la grille de points-k.

- **LAPW2** est responsable du calcul de la densité électronique associée aux électrons de valence.

- **LCORE** : calcule les états électroniques de cœur (valeurs propres) et la densité électronique associée à ces états.

- **MIXER** : réalise la sommation des densités de base et de valence, puis effectue un mélange de la densité totale avec celles des itérations précédentes afin d'assurer la stabilité de la convergence. Il est également capable de mettre à jour les positions atomiques en fonction des forces calculées, ainsi que les matrices de densité ou les potentiels orbitaux lorsque des traitements DFT+U ou hybrides sur site sont appliqués. Le fonctionnement et l'enchaînement des différents modules du logiciel Wien2k sont illustrés dans le diagramme de la Figure 3.2.

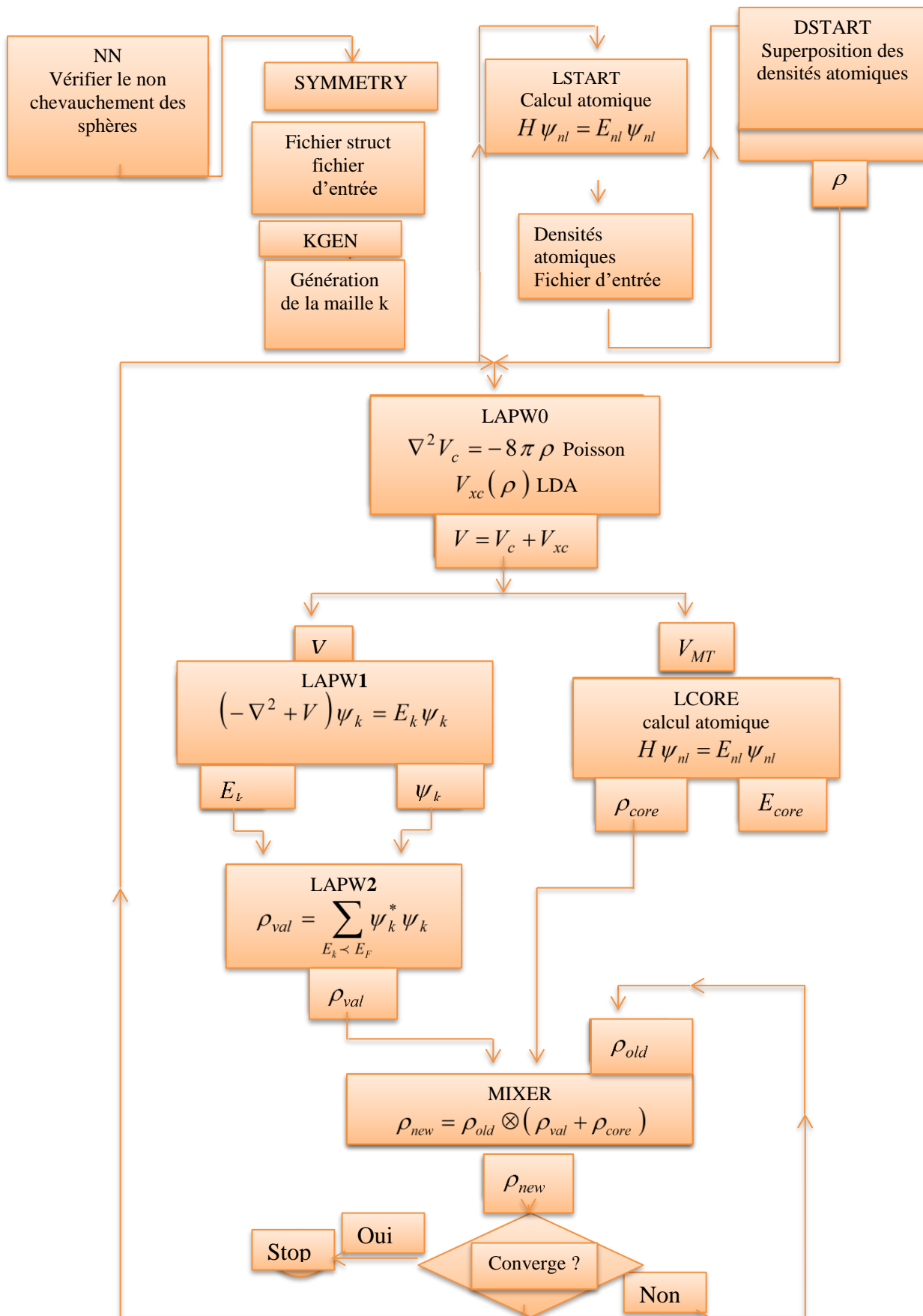


Figure III.2: Organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57** (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937) 846.
- [5] J. Koringa, Physica **13** (1947) 392.
- [6] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27 (1970)811
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [9] E. Sjstedt, L. Nordstrm, D. J. Singh, Solid State Comm. 114, (2000) 15
- [10] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64 (2001) 195134.
- [11] P.Blaha, K.Schwarz, R.Augustyn, Computer Code WIEN93,Technical University
- [12] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B 42 (1990) 2051..
- [13] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81 (1996) 545.
- [14] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.74 (1995) 1387
- [15] X. G. Wang, R. Schögl, M. scheffler, Phys. Rev. Lett 81 (1998) 1038.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.I Introduction

Nous avons sélectionné deux alliages distincts ($\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$) pour notre étude en raison de leurs propriétés exceptionnelles de dopage avec des impuretés atomiques. Il existe actuellement des efforts de recherche académique considérables pour améliorer les propriétés physiques existantes et d'ajouter de nouvelles dimensions matérielles, notamment en faisant varier les propriétés optoélectroniques, thermoélectriques. Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation GGA et mBj-GGA pour explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques de deux alliages présentant un intérêt particulier pour les applications primordiales.

IV.II Détails des calculs

Pour simuler et calculer les propriétés de l'état fondamental d'un cristal, l'une des méthodes les plus efficaces et les plus largement utilisées est la technique FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [1]. Cette approche de calcul avancée repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3] et est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et al. [4].

La méthodologie utilisée dans nos calculs consiste à résoudre les équations de Kohn–Sham, dans lesquelles le potentiel d'échange-corrélation est traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de Wu–Cohen (WC-GGA) [5]. Il est à noter que la WC-GGA offre une précision supérieure pour la description des propriétés structurales par rapport à d'autres fonctionnelles de type GGA, ce qui permet d'obtenir des prédictions plus fiables des constantes de réseau à l'équilibre ainsi que du module de compressibilité, et ce, pour un large éventail de matériaux. [6]. De plus, la WC-GGA permet d'obtenir des valeurs plus précises des constantes élastiques (C_{ij}), paramètres essentiels pour évaluer la rigidité mécanique, l'anisotropie élastique et la température de Debye, offrant ainsi une compréhension approfondie du comportement mécanique et thermodynamique des matériaux. Pour les calculs de structure de bandes, le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ) a été utilisé afin d'améliorer l'estimation des bandes interdites et des propriétés électroniques [7]. Ce potentiel s'avère particulièrement efficace pour reproduire la discontinuité associée au potentiel d'échange exact, et ce, en s'appuyant uniquement sur des quantités semi-locales. En tant que potentiel semi-local indépendant des orbitales, le mBJ parvient à capturer avec succès des caractéristiques essentielles propres aux potentiels dépendants des orbitales, tels que ceux utilisés dans les fonctionnelles hybrides. Plus important encore, l'utilisation du potentiel mBJ permet d'améliorer de manière significative la précision des prédictions concernant la

structure électronique des bandes [7], en particulier pour la détermination des gaps énergétiques, offrant ainsi un excellent accord avec les résultats expérimentaux pour une large variété de systèmes matériels.

Dans le cadre de la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est subdivisée en deux régions distinctes: les sphères muffin-tin, constituées de sphères non chevauchantes centrées sur chaque site atomique, et la région interstitielle, correspondant à l'espace compris entre ces sphères. Dans la région interstitielle, les fonctions d'onde électroniques, les potentiels et les densités de charge sont développés en ondes planes, tandis qu'à l'intérieur des sphères muffin-tin, ils sont représentés par des harmoniques sphériques.

Afin de garantir une précision numérique élevée, plusieurs paramètres de coupure sont fixés : le produit $R_{MT}K_{max} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} la valeur maximale du vecteur du réseau réciproque, le moment angulaire maximal pour la base des harmoniques sphériques, fixé à $l_{max}=10$, et la valeur maximale du vecteur de réseau dans la région interstitielle, définie à $G_{max} = 12$ (Ryd)^{1/2}. Les rayons muffin-tin adoptés pour l'étude des alliages ternaires $Sc_xLu_{1-x}N$ et $Y_xLu_{1-x}N$ sont de 2,0 Å pour Sc, 2,3 Å pour Lu, 2,35 Å pour Y et 2,1 Å pour N. L'énergie totale est itérée jusqu'à convergence avec une tolérance inférieure à 10^{-4} Ry, garantissant une grande précision des résultats. Les configurations électroniques utilisées pour les calculs des alliages ternaires $Sc_xLu_{1-x}N$ et $Y_xLu_{1-x}N$ sont les suivantes : Sc : [Ar]3d¹ 4s², Lu : [Xe] 4f¹⁴5d¹ 6s², Y : [Kr] 5s²4 d¹ et N : 1s² 2s² 2p³. La séparation entre les états de cœur et les états de valence, appelée « énergie de coupure », a été fixée à -6,0 Ry. Cette valeur de référence assure une description fidèle des électrons impliqués activement dans les liaisons chimiques, tout en distinguant clairement ceux des couches internes.

IV.III Résultats et discussion

IV.III. 1.Caractéristiques structurales

Dans les calculs de premiers principes, la détermination précise des caractéristiques structurales est essentielle pour comprendre les propriétés microscopiques des matériaux. Cette étape fondamentale ouvre la voie à l'étude d'autres propriétés physiques, notamment électroniques, élastiques et optiques. Les composés binaires ScN, LuN et YN cristallisent, à température ambiante, dans une structure cubique de type NaCl (B1), appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225). Pour les alliages ternaires $Sc_xLu_{1-x}N$ et $Y_xLu_{1-x}N$, aux concentrations spécifiques $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , des super cellules basées sur la cellule primitive (P), comprenant 8 atomes par maille élémentaire, ont été utilisées. Les structures

cristallines de ces alliages relatives aux concentrations considérées sont montrées sur les figures 1 et 2. Ces structures ont été optimisées en ajustant simultanément les positions atomiques et les paramètres de maille, de manière à minimiser l'énergie totale de la cellule unitaire. La relation énergie totale en fonction du volume pour ces alliages a ensuite été ajustée à l'équation d'état de Murnaghan (MEOS) [8] permettant de déterminer le paramètre de maille à l'équilibre (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée première par rapport à la pression (B'). Les courbes énergie-volume ($E-V$) correspondantes sont présentées dans les figures 3 et 4. Les valeurs calculées de a , B et B' pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$ sont présentées dans le Tableau 1, accompagnées des données expérimentales disponibles et d'autres résultats théoriques à des fins de comparaison. L'analyse du Tableau 1 révèle de faibles écarts entre les paramètres de maille calculés pour ScN et LuN et les valeurs expérimentales correspondantes [9,17, 18]. Toutefois, nos prédictions théoriques montrent une concordance remarquable avec les travaux déjà publiés [10,19]. Par ailleurs, les modules de compressibilité obtenus pour ces composés s'accordent également avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature [15, 19, 21,22, 24]. Il est à noter que le module de compressibilité trouvé pour ScN est légèrement supérieur à la valeur expérimentale. En outre, aucune étude antérieure, qu'elle soit expérimentale ou théorique, n'a présenté de résultats concernant les composés ternaires. Nos travaux apportent donc une valeur de référence utile pour de futures recherches et mettent en évidence l'importance d'une validation expérimentale.

Les figures 5 et 6 montrent l'évolution du paramètre de maille et du module de compressibilité en fonction de la concentration en Sc . Le remplacement progressif des atomes de Lu par Sc entraîne une diminution graduelle du paramètre de maille, tandis que le module de compressibilité augmente simultanément. Ce comportement peut être expliqué par la relation bien connue $B \propto V^{-1}$, où V désigne le volume de la maille primitive [25]. Par ailleurs, l'évolution du paramètre de maille avec la concentration en Sc présente une décroissance quasi linéaire, caractérisée par un faible paramètre de courbure de $-0,024 \text{ \AA}$, obtenu à partir d'un ajustement polynomial quadratique des données obtenues. Cette tendance confirme que la variation du

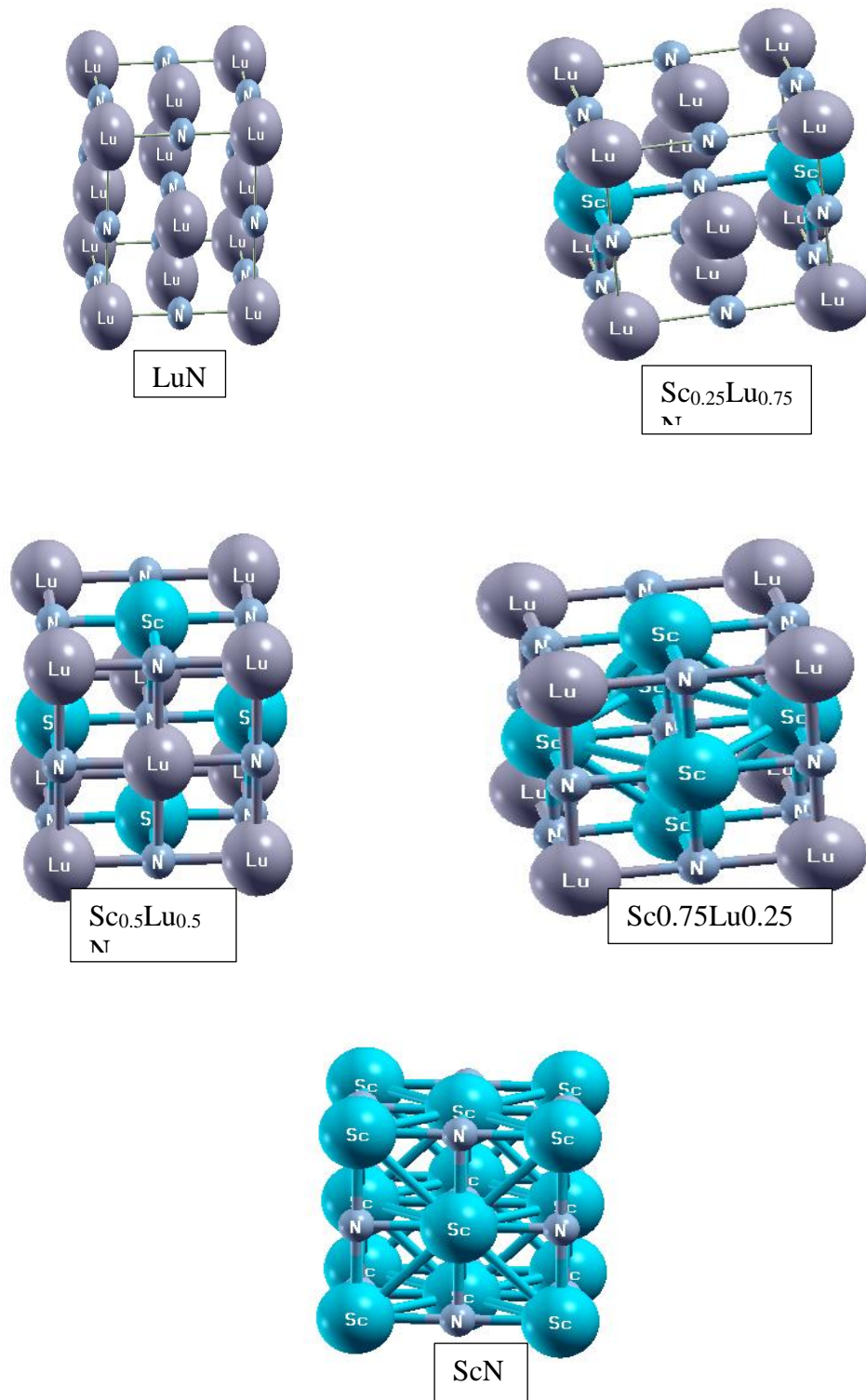


Figure IV .1: Structure cristalline de l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

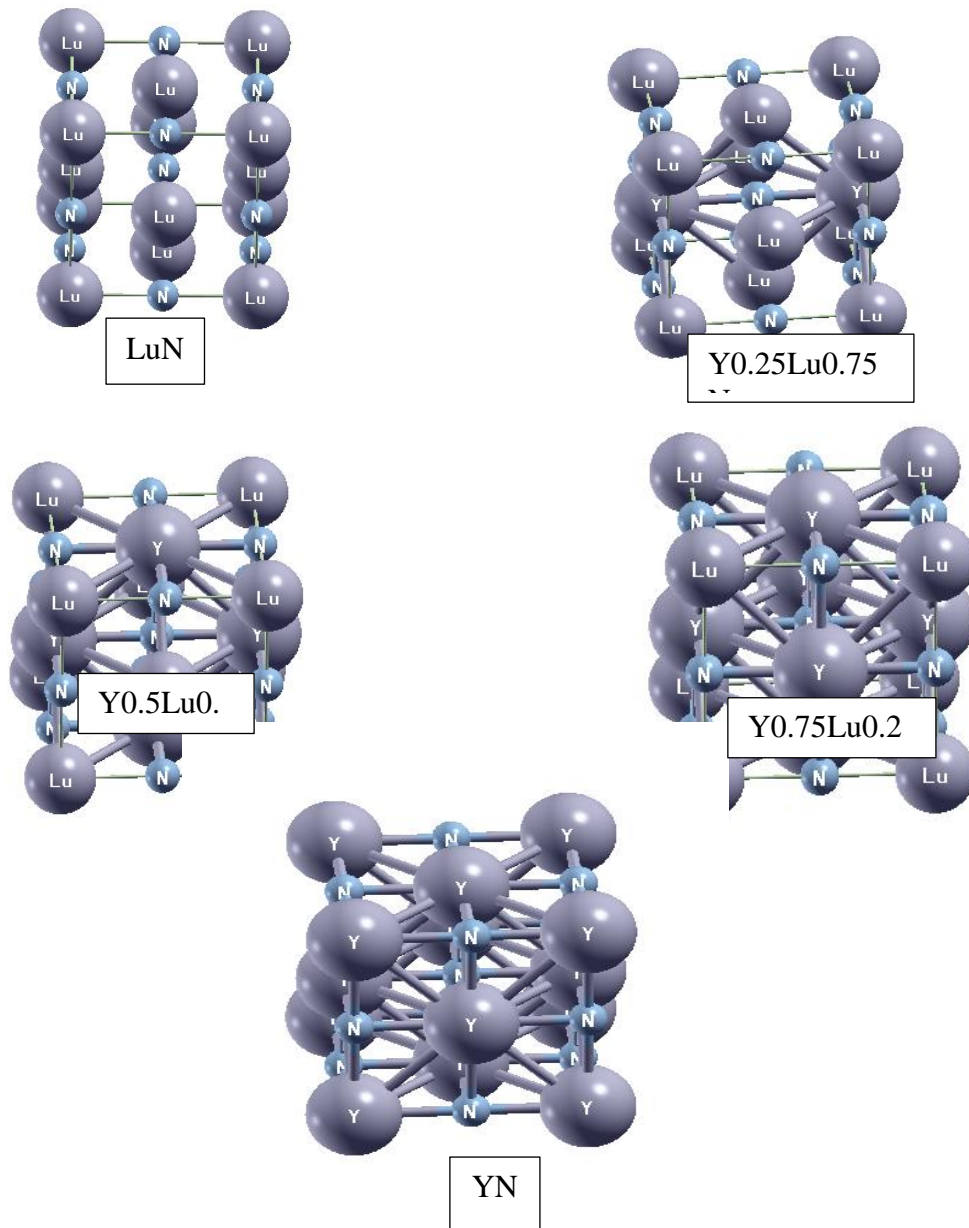


Figure IV. 2: Structure cristalline de l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$)

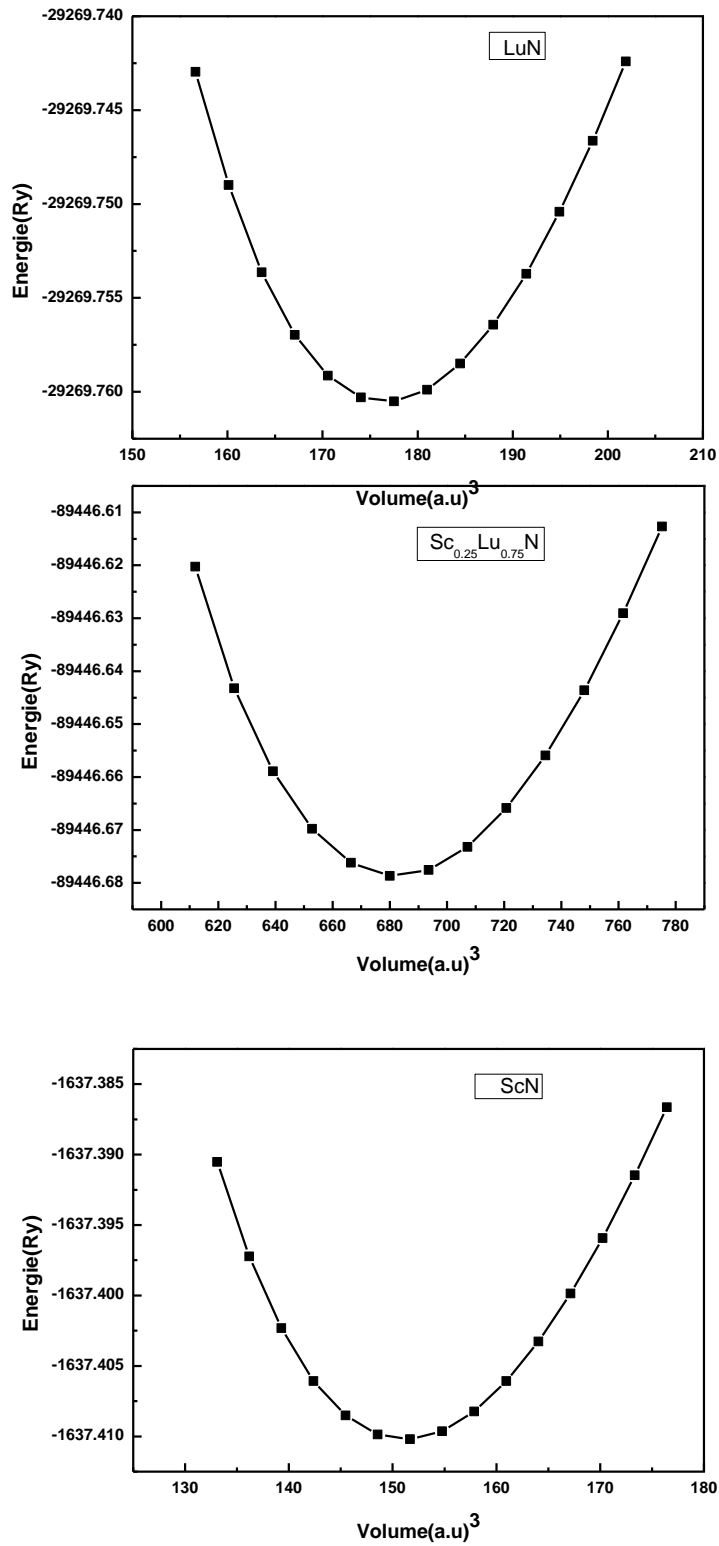


Figure IV .3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Sc_xLu_{1-x}N$ avec $x = 0, 0.25$ et 1 . (Comme prototypes)

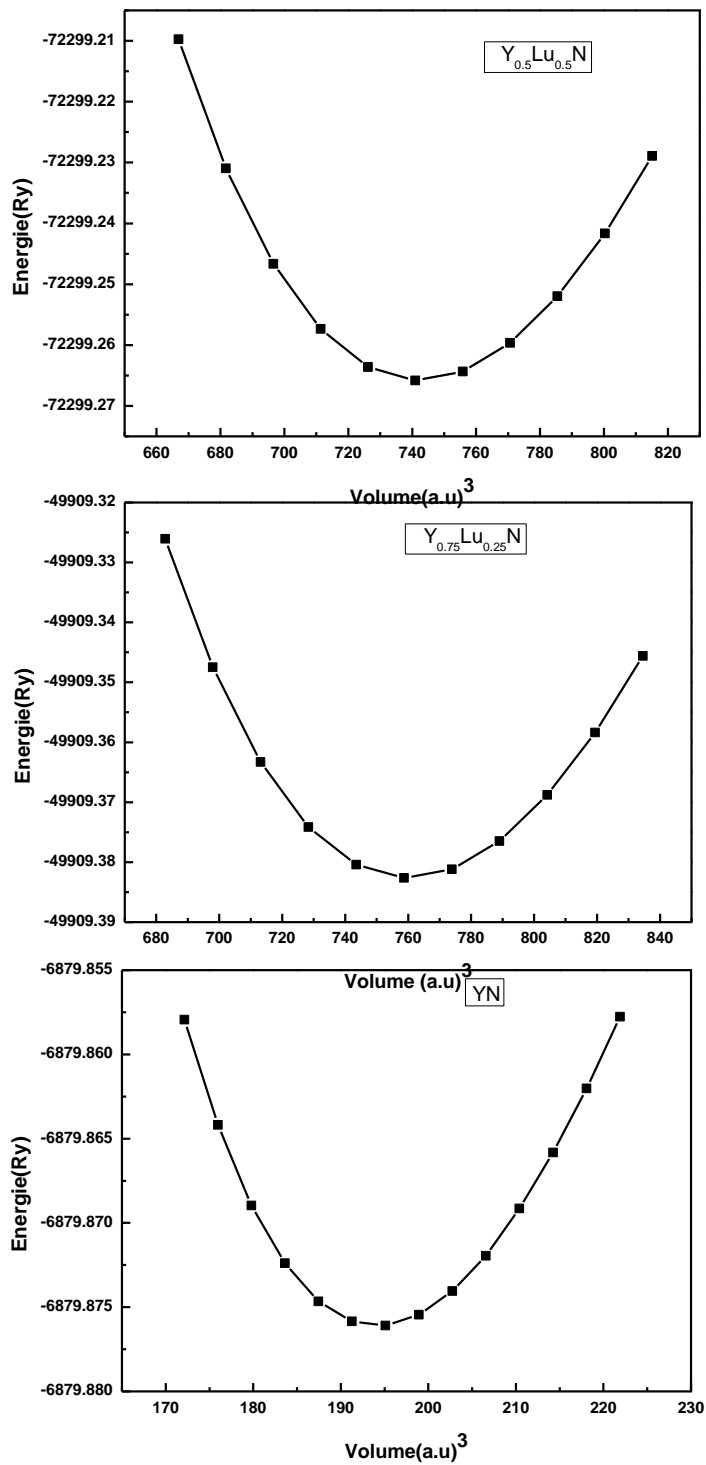


Figure IV. 4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Y_xLu_{1-x}N avec x = 0.5, 0.75, et 1.

Tableau IV. 1: Paramètres structuraux calculés de la phase rock-salt (B1) pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles

$\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$		Ce travail	Expt.	Autres travaux
x=0	a(Å)	4.713	4.76 ^a	4.714 ^b , 4.826 ^c , 4.437 ^d , 4.76 ^e , 4.83 ^f , 4.87 ^g
	B(GPa)	185.08		391.102 ^c , 270.921 ^d , 161.10 ^e , 183 ^f , 170 ^g 4.74 ^h
	B'	4.19		3.72 ^c , 4.488 ^d , 3.73 ^e
x=0.25	a(Å)	4.657		
	B(GPa)	193.178		
	B'	4.694		
x=0.5	a(Å)	4.60		
	B(GPa)	196.154		
	B'	4.145		
x=0.75	a(Å)	4.538		
	B(GPa)	203.543		
	B'	4.154		
x=1	a(Å)	4.474	4.501 ⁱ , 4.510 ^j	4.473 ^k , 4.512 ^l , 4.52 ^m , 4.535 ⁿ , 4.513 ^o , 4.437 ^p
	B(GPa)	213.519	182 \pm 40 ⁱ	207 ^k , 202.42 ^l , 221.66 ^m , 220 ⁿ , 195.95 ^o , 207.087 ^p
	B'	4.202		4.14 ^k , 3.45 ⁿ , 3.601 ^p

^a Ref [9]. ^b Ref [10]. ^c Ref [11]. ^d Ref [12]. ^e Ref [13]. ^f Ref [14]. ^g Ref [15]. ^h Ref [16]. ⁱ Ref [17]. ^j Ref [18]. ^k Ref [19]. ^l Ref [20]. ^m Ref [21]. ⁿ Ref [22]. ^o Ref [23]. ^p Ref [24].

paramètre de maille suit la loi de Vegard [26], ce qui s'explique essentiellement par la légère différence entre les rayons atomiques de Sc (1,6 Å) et de Lu (1,75 Å) [27].

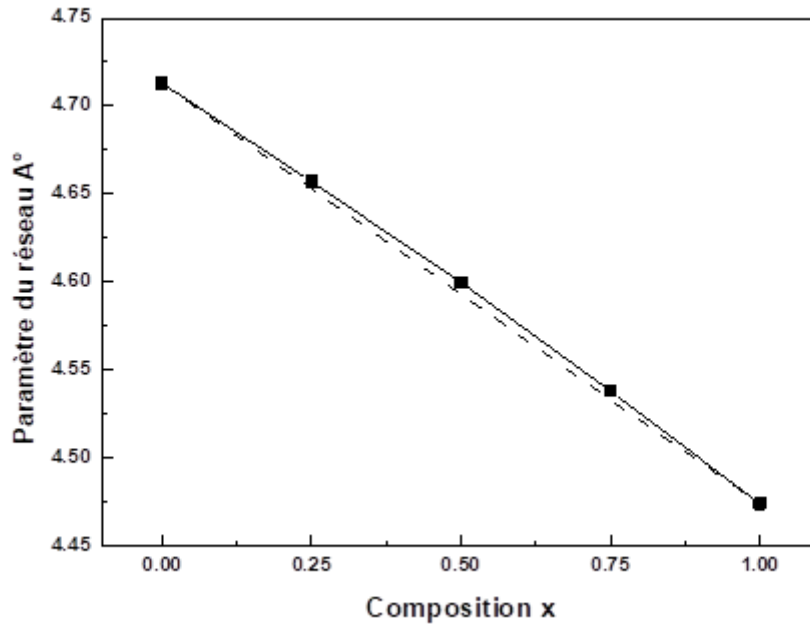


Figure 5 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration x dans l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$. (Ligne continue : nos calculs, ligne pointillée : Loi de Végard)

L'évolution du module de compressibilité en fonction de la concentration en Sc est présentée dans la Figure 6 et a été analysée à l'aide d'un modèle de dépendance linéaire en concentration (LCD). Comme montré sur la figure, la croissance de la teneur en Sc entraîne une augmentation progressive du module de compressibilité, renforçant ainsi la rigidité structurale des alliages.

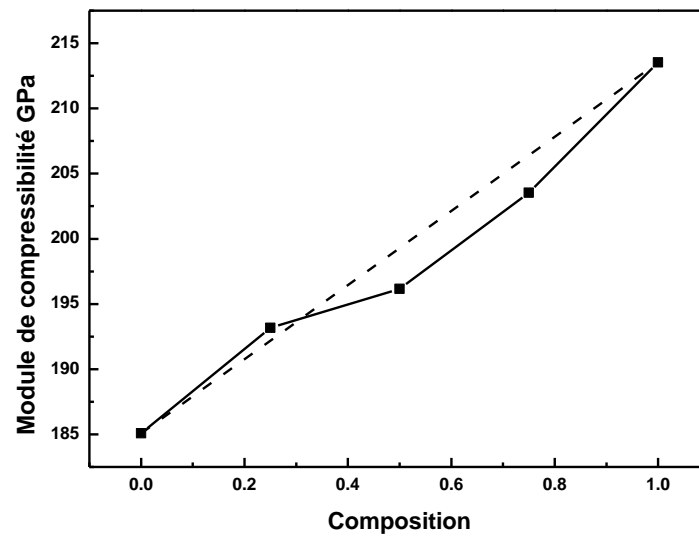


Figure 6: Évolution du module de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$. (Ligne continue : nos calculs, ligne pointillée : LCD)

Le paramètre de courbure associé, déterminé de la même manière que pour le paramètre de maille, est évalué à 9,336 GPa. Cette valeur relativement élevée s'explique par la différence notable entre les modules de compressibilité des composés binaires ScN (213,519 GPa) et LuN (185,08 GPa). Cette tendance est cohérente avec les résultats d'études menées sur d'autres alliages ternaires à l'aide de la méthode FP-LAPW [28,29].

Le Tableau 2 présente les valeurs des paramètres structuraux relatifs à l'alliage $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$. Pour les composés binaires, les résultats obtenus pour le composé LuN ont déjà été discutés précédemment. Concernant le nitrure d'yttrium (YN), le paramètre cristallin calculé dans ce travail est en excellent accord avec les mesures expérimentales [30,32] et montre également une bonne cohérence avec les valeurs théoriques rapportées dans la littérature [31,33-35]. Cette concordance valide la fiabilité de la méthodologie utilisée pour décrire correctement la structure de ce composé. En ce qui concerne le module de compressibilité, nos résultats apparaissent légèrement supérieurs aux valeurs théoriques disponibles. Cette différence peut être attribuée aux approximations et aux méthodes de calcul employées, qui varient d'une étude à l'autre, notamment en ce qui concerne le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les paramètres de convergence ou encore les schémas d'optimisation. Néanmoins, les écarts restent modérés et confirment globalement la pertinence de nos prédictions.

L'évolution du paramètre cristallin et du module de compressibilité en fonction de la concentration en yttrium est présentée sur les figures 7 et 8. On observe que le paramètre du

réseau diminue avec l'augmentation de la teneur en Y. Ce comportement peut être expliqué par l'effet de substitution atomique ; les atomes de lutécium, de rayon atomique légèrement inférieur (1,75 Å), sont remplacés par des atomes d'yttrium plus grands (1,80 Å), ce qui conduit à une redistribution des distances interatomiques, entraînant une dilatation du paramètre de maille. L'évolution est presque linéaire, le facteur de désordre (bowing) est marginal, il est évalué par un ajustement quadratique donnant une valeur égale à -0.011 Å. En parallèle, le module de compressibilité diminue au fur et à mesure que la concentration en Y augmente. Cette décroissance traduit un affaiblissement de la rigidité mécanique du réseau, qui est due à l'expansion volumique et la réduction de la cohésion interatomique.

Tableau IV. 2 : Paramètres structuraux calculés de la phase sel gemme (B1) pour $Y_xLu_{1-x}N$, ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

$Y_xLu_{1-x}N$		Ce travail	Expt.	Autre Travail
x=0	a(Å)	4.713	4.76 ^a	4.714 ^b , 4.826 ^c , 4.437 ^d , 4.76 ^e , 4.83 ^f , 4.87 ^g
	B(GPa)	185.08		391.102 ^c , 270.921 ^d , 161.10 ^e , 183 ^f , 170 ^g 4.74 ^h
	B'	4.19		3.72 ^c , 4.488 ^d , 3.73 ^e
x=0.25	a(Å)	4.7536		
	B(GPa)	182.0257		
	B'	4.1322		
x=0.5	a(Å)	4.7915		
	B(GPa)	178.2535		
	B'	4.1577		
x=0.75	a(Å)	4.8294		
	B(GPa)	175.2726		
	B'	4.2170		
x=1	a(Å)	4.8641	4.837 ^h 4.877 ^j	4.93 ⁱ 4.915 ^k 4.85 ^l 4.77 ⁱ ,
	B(GPa)	172.0704		157 ⁱ 154.377 ^k 163 ^l 204 ^m
	B'	4.3667		3.06 ^k 4.77 ^m

^a Ref [9]. ^b Ref [10]. ^c Ref [11]. ^d Ref [12]. ^e Ref [13]. ^f Ref [14]. ^g Ref [15]

^h Ref. [30] ⁱ Ref. [31] ^j Ref. [32] ^kRef. [33] ^l Ref. [34] FPLAPW+GGA 92. ^mRef. [34]
FPLAPW+LDA

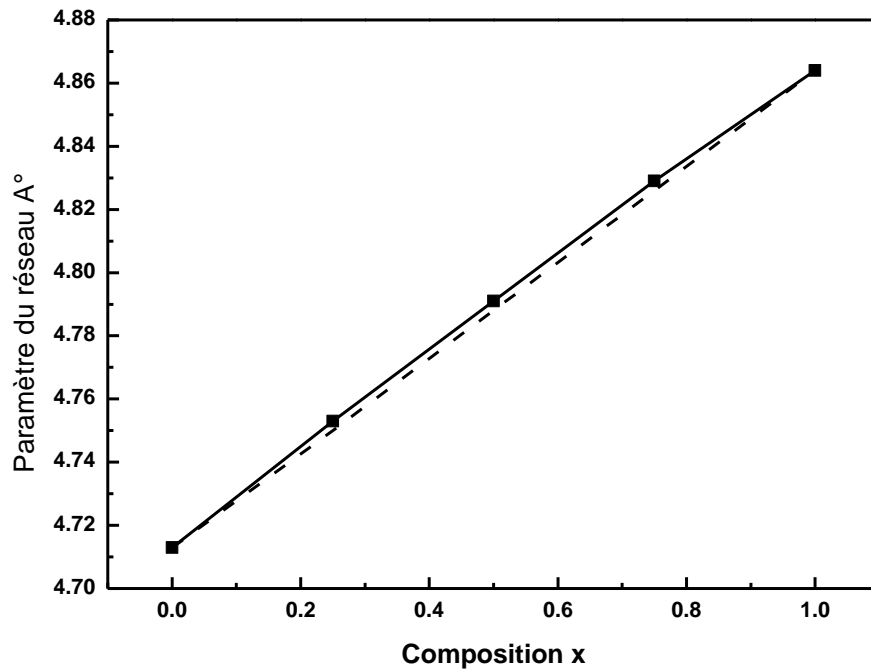


Figure IV. 7 : Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la concentration x dans l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$ (Ligne continue : nos calculs, ligne pointillée : Loi de Végard)

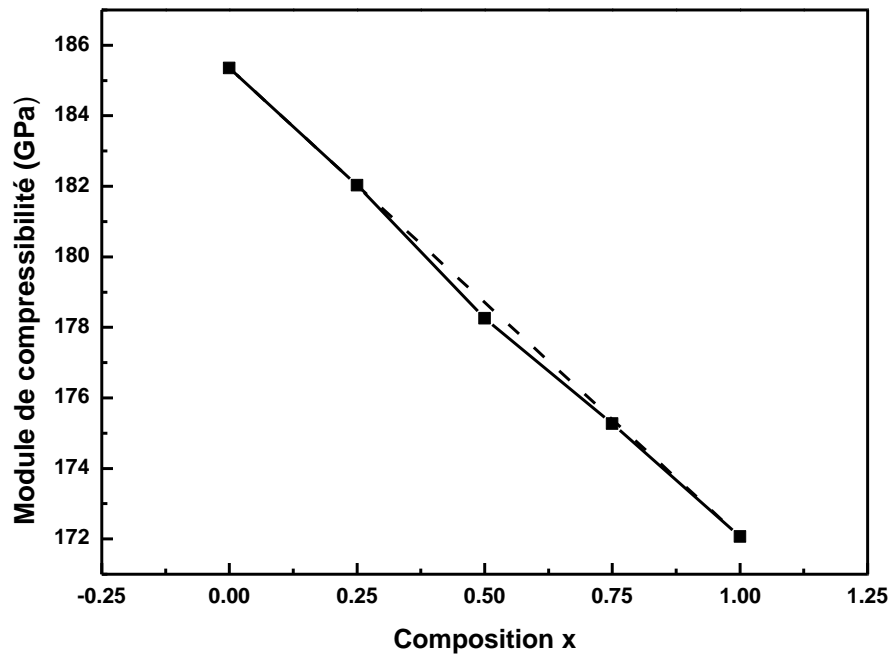


Figure IV. 8 : Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration x dans l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$ (Ligne continue : nos calculs, ligne pointillée : LCD)

IV.III. 2 Les propriétés élastiques

La capacité d'un matériau à retrouver sa configuration et ses dimensions initiales après la suppression des contraintes appliquées définit son comportement élastique. Celui-ci repose sur des caractéristiques fondamentales qui permettent de comprendre et de prédire le comportement mécanique des solides. Plus précisément, ces caractéristiques déterminent la réponse d'un composé aux sollicitations extérieures influençant des paramètres clés tels que la fragilité, le module de compressibilité, la ductilité, l'isotropie, la rigidité, la vitesse du son, la température de fusion ainsi que la résistance aux contraintes thermiques. Par ailleurs, l'analyse des propriétés élastiques joue un rôle central dans l'évaluation de la stabilité structurale face à différents types de déformations. Cette approche est essentielle pour la conception et le développement de nouveaux matériaux solides présentant des performances mécaniques adaptées. L'étude de ce comportement permet en effet d'anticiper la capacité d'un matériau à résister à des déformations, qu'elles soient aléatoires ou imposées, assurant ainsi une fonctionnalité fiable et une durabilité optimale dans des conditions d'utilisation réelles.

Les propriétés élastiques des composés $M_xLu_{1-x}N$ ($M = Sc, Y$) sont déterminées à partir du calcul de leurs constantes élastiques indépendantes (C_{ij}), tout en maintenant constant le volume total du système. En raison de leur symétrie cubique, la matrice de rigidité élastique 6×6 se réduit à trois constantes indépendantes : (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Les valeurs obtenues pour ces constantes, évaluées pour l'ensemble des concentrations considérées, sont présentées dans le Tableau 3 pour le premier alliage correspondant à $M = Sc$ ($Sc_xLu_{1-x}N$). Elles montrent une bonne cohérence avec les données rapportées dans la littérature. Le tableau 3 montre que, pour toutes les concentrations, les constantes élastiques suivent l'ordre: $C_{11} > C_{44} > C_{12}$. La constante C_{11} est systématiquement la plus élevée, indiquant une forte résistance à la compression uniaxiale, suivie par C_{44} puis par C_{12} . Par ailleurs, les résultats obtenus satisfont les critères de stabilité mécanique de Born–Huang ($C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} - C_{12} > 0$) [35]. La constante C_{44} , intermédiaire, représente la rigidité du matériau face aux déformations de cisaillement, et sa valeur supérieure à C_{12} met révèle une bonne capacité de résistance aux contraintes de glissement. Quant à C_{12} , plus faible, elle reflète la réponse du réseau aux déformations uniformes ainsi qu'aux interactions entre les plans atomiques voisins.

Tableau IV. 3 : Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} et C_{44} (GPa), module de compressibilité B_H (GPa), module de cisaillement G_V , G_R et G_H (GPa), rapport d'indice de Pugh B/G_H pour $Sc_xLu_{1-x}N$ à différentes concentrations x comparés à d'autres résultats théoriques.

Matériaux		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_H	G_V	G_R	G_H	B_H/G_H
$Sc_xLu_{1-x}N$									
x=0	Ce travail	402.234	76.933	147.886	185.366	153.791	153.458	153.624	1.206
	Autre travail	358.43 ^a , 383.520 ^b	76.93 ^a , 205.139 ^b	143.80 ^a , 89.190 ^b				142.58 ^a , 89.190 ^b	1.20 ^a
x =0.25	Ce travail	408.444	82.075	151.242	190.865	156.018	155.802	155.910	1.224
x =0.5	Ce travail	430.229	90.773	157.266	203.924	162.251	162.025	162.138	1.253
x =0.75	Ce travail	412.882	101.231	163.363	205.115	160.347	160.262	160.304	1.279
x =1	Ce travail	435.618	105.236	172.837	215.363	169.778	169.695	169.736	1.268
	Autre travail	389.5 ^c , 453 ^d , 384.878 ^e	104.2 ^c , 99 ^d , 124.481 ^e	166.8 ^c , 185 ^d , 171.463 ^e	211.281 ^e	182 ^d , 154.957 ^e	181 ^d , 152.171 ^e	156.7 ^c , 181 ^d , 153.564 ^e	1.37 ^e

^a Ref. [36], ^b Ref. [12], ^c Ref. [37], ^d Ref. [38], ^e Ref. [39].

Le tableau 3 montre l'ordre décroissant de C_{11} comme suit : $ScN > Sc_{0.5}Lu_{0.5}N > Sc_{0.75}Lu_{0.25}N > Sc_{0.25}Lu_{0.75}N > LuN$. Une tendance similaire est observée pour C_{12} et C_{44} , avec des valeurs diminuant à mesure que la teneur en Sc augmente. Pour LuN, la valeur calculée de C_{11} dépasse les valeurs théoriques rapportées dans les Réfs. [36, 12], tandis que C_{12} et C_{44} sont en bon accord avec les études précédentes [36]. Pour ScN, la valeur de C_{11} est proche de celle de la Réf. [38], mais légèrement plus élevées que les valeurs disponibles dans la littérature existante Réfs. [37, 39], alors que C_{12} et C_{44} correspondent bien aux résultats théoriques [37, 39]. Il convient de souligner que cette étude constitue la première détermination théorique des paramètres élastiques des alliages ternaires $Sc_{0.25}Lu_{0.75}N$, $Sc_{0.5}Lu_{0.5}N$ et $Sc_{0.75}Lu_{0.25}N$, pour lesquels aucune donnée antérieure n'était disponible dans la littérature.

L'analyse des constantes élastiques montre que C_{11} , associé à une compression unidirectionnelle le long de la direction $\langle 100 \rangle$, présente une valeur plus élevée que C_{44} , lequel est associé à une déformation par cisaillement le long de la direction $\langle 010 \rangle$. Cela indique que les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ sont plus sensibles aux contraintes de cisaillement qu'aux contraintes de compression uniaxiale. Les constantes C_{12} et C_{44} caractérisent respectivement la déformation par cisaillement le long de la direction $\langle 100 \rangle$ dans le plan [40] et le long de la direction $\langle 001 \rangle$ dans le plan [010]. Comme le montre le Tableau 3, l'augmentation de C_{12} et de C_{44} avec la concentration en Sc reflète un renforcement de la résistance au cisaillement lorsque x croît. Par ailleurs, la contrainte de cisaillement est plus prononcée le long de la direction $\langle 001 \rangle$ dans le plan [010] que le long de la direction $\langle 100 \rangle$ dans le plan [40]. Les paramètres mécaniques polycristallins des alliages ont été évalués à partir des constantes élastiques C_{ij} . Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et module de Young (E) ont été déterminés en appliquant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [41–43]. Dans cette approche, Hill utilise la moyenne arithmétique entre l'approximation de Voigt, qui fournit la limite supérieure (module élastique maximal), et celle de Reuss, qui donne la limite inférieure (module élastique minimal) afin de décrire de manière réaliste les propriétés mécaniques des matériaux. Pour les systèmes cubiques, les relations suivantes sont utilisées pour calculer B et G:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad (1)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (4)$$

Où les indices R, V et H correspondent respectivement aux approximations de Reuss, Voigt et Hill. Pour les matériaux cristallins cubiques, B_H peut être exprimé comme B. Les modules de compressibilité (B) et de cisaillement (G) calculés selon l'approche Voigt-Reuss-Hill sont donnés dans le Tableau 3, accompagnés de valeurs issues de la littérature. Il ressort du Tableau 3 que les valeurs calculées du module de compressibilité sont en très bon accord avec celles obtenues à partir de l'équation d'état de Murnaghan (MEOS). Ce résultat confirme la validité de l'approche utilisée. De plus, il a été observé que B respecte le critère de stabilité mécanique $C_{12} < B < C_{11}$ pour les alliages étudiés [44]. Selon nos résultats, la rigidité décroît

dans l'ordre suivant : $\text{ScN} > \text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{N} > \text{Sc}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{N} > \text{Sc}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{N} > \text{LuN}$. Le Tableau 3 montre que la valeur du module de cisaillement obtenue pour le nitrure de lutécium ($x = 0$) dans cette étude est supérieure à celle rapportée dans des travaux antérieurs [12], tout en étant en accord raisonnable avec les autres valeurs rapportées dans la littérature [36]. Pour le nitrure de scandium ($x = 1$), les valeurs calculées sont légèrement supérieures à celles rapportées dans les références [39,39], mais un peu inférieures aux prédictions théoriques de la réf. [38]. Pugh a proposé l'indice B/G pour analyser la fragilité et la ductilité des matériaux solides. Selon ce critère, un matériau solide est considéré ductile lorsque la valeur du rapport B/G_H excède le seuil critique de 1,75 [45], et fragile lorsque ce rapport reste inférieur à cette valeur. Les valeurs obtenues de l'indice de Pugh B/G pour l'alliage ternaire $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ sont présentées dans le Tableau 3. Nos résultats indiquent que les alliages étudiés présentent un caractère fragile, en accord avec les travaux antérieurs [36,37] réalisés sur les composés binaires. La formation de microfissures dans ces matériaux peut être prédite à partir de leur nature anisotrope. Le facteur d'anisotropie de Zener (A) permet d'identifier si les propriétés mécaniques d'un matériau sont identiques dans toutes les directions. Il est défini par l'expression suivante [44]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5)$$

Lorsque le facteur d'anisotropie de Zener (A) est égal à 1, le matériau présente une isotropie parfaite. Tout écart par rapport à cette valeur traduit l'existence d'une anisotropie élastique. Ainsi, pour $A < 1$, le matériau est plus rigide le long de la direction cristallographique [100], tandis qu'un facteur $A > 1$ indique une plus grande dureté dans la direction [111]. Les valeurs de A obtenues pour les alliages ternaires étudiés sont présentées dans le Tableau 4. Celles-ci montrent que, pour toutes les concentrations, A s'écarte de l'unité, confirmant le caractère anisotrope de ces matériaux. L'anisotropie tend toutefois à diminuer lorsque A se rapproche de 1. Plus précisément, pour $x = 0, 0.25$ et 0.50 , les alliages sont plus durs dans la direction [100], tandis que pour $x = 0,75$ et 1 , la dureté maximale se manifeste le long de la diagonale [111]. Les résultats obtenus dans cette étude sont légèrement inférieurs à ceux rapportés dans la littérature pour LuN [12] et ScN [37].

Tableau IV .4 : Facteur d'anisotropie A, pression de Cauchy C'' (GPa), module d'Young E_V , E_R , E_H (GPa), coefficient de Poisson ν_V , ν_R , ν_H , et dureté de Vicker H_V (GPa) calculés pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ pour diverses compositions x.

Materials		A	C''	E _V	E _R	E _H	ν _V	ν _R	ν _H	H _V ^T	H _V ^C
Sc _x Lu _{1-x} N											
x =0	Ce travail	0.909	-70.953	361.421	360.807	361.113	0.175	0.175	0.175	24.277	23.197
	Autre travail	1.02 ^a , 0.99 ^b	-66.87 ^a			334.61 ^a , 240.543 ^b			0.348 ^b		
x =0.25	Ce travail	0.926	-69.167	367.829	367.429	367.629	0.178	0.179	0.178	24.681	23.542
x =0.5	Ce travail	0.926	-66.493	384.720	384.295	384.507	0.185	0.185	0.185	25.783	24.482
x =0.75	Ce travail	1.048	-62.132	381.602	381.442	381.521	0.189	0.190	0.189	25.458	24.205
x =1	Ce travail	1.046	-67.601	403.344	403.187	403.265	0.187	0.187	0.187	27.127	25.630
	Expt.					388±20 ^c					
	Autre travail	1.31 ^d	-46.982 ^d	373.548 ^d	368.133 ^d	370.845 ^d , 372.5 ^e , 426 ^f	0.205 ^d	0.209 ^d	0.207 ^d , 0.19 ^e	24.266 ^d	23.188 ^d

^a Ref. [36]. ^b Ref. [12]. ^c Ref. [17]. ^d Ref. [39]. ^e Ref. [37]. ^f Ref. [38].

La contrainte de Cauchy C'' constitue un paramètre classique pour évaluer la fragilité ou la ductilité d'un matériau solide. Une valeur positive de C'' traduit un comportement ductile, tandis qu'une valeur négative indique une fragilité du matériau [46]. Pour un cristal de symétrie cubique, C'' est défini par la relation suivante [44] :

$$C'' = C_{12} - C_{44} \quad (6)$$

Les valeurs calculées de C'' pour les matériaux considérés sont rassemblées dans le Tableau 4. Les résultats montrent que C'' est systématiquement négative pour toutes les compositions, ce qui confirme la nature fragile des alliages étudiés et corrobore les conclusions issues du rapport B/G. Un C'' négative indique que la liaison chimique dans ces alliages est principalement de type covalent. Le Tableau 4 révèle que les valeurs de C'' obtenues dans ce travail sont légèrement supérieures à celles rapportées dans les études théoriques précédentes [36,39] pour les concentrations $x = 0$ et $x = 1$.

Un autre paramètre mécanique essentiel est le module de Young (E), qui reflète la rigidité d'un matériau solide. Il combine à la fois le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (B). Pour les matériaux considérés, E est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$E = \frac{9BG_H}{3B + G_H} \quad (7)$$

Les valeurs calculées du module de Young (E) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ sont présentées dans le Tableau 4. On observe que les modules $E_V \approx E_R \approx E_H$ sont très proches, ce qui confirme la fiabilité de l'approche employée. Les résultats obtenus montrent que la dureté des alliages ternaires décroît selon l'ordre suivant : $ScN > Sc_{0.5}Lu_{0.5}N > Sc_{0.75}Lu_{0.25}N > Sc_{0.25}Lu_{0.75}N > LuN$. Un module de Young élevé traduit une plus grande capacité du matériau à résister aux déformations sous l'effet d'une contrainte appliquée, ce qui en fait un indicateur fondamental pour l'évaluation des performances mécaniques. L'analyse du Tableau 4 montre que le composé ScN présente la rigidité la plus élevée, tandis que LuN affiche la plus faible. Pour le nitrure de scandium, les valeurs calculées du module de Young s'accordent de manière satisfaisante avec les données expérimentales [17] et se révèlent supérieures aux prédictions théoriques rapportées dans la littérature [37, 39]. De même, pour le nitrure de lutécium, la valeur obtenue est également plus élevée que celles issues des travaux théoriques précédemment publiés [36, 12].

Par ailleurs, le coefficient de Poisson (ν) constitue un paramètre clé fournissant des indications sur la stabilité mécanique et la nature des liaisons chimiques dans un matériau solide. Ce coefficient est évalué à partir de l'équation suivante [44] :

$$\nu = \frac{3B - 2G_H}{2(3B + G_H)} \quad (8)$$

Lorsque le coefficient de Poisson ν se situe entre 0.1 et 0.25, le matériau solide est considéré avoir des liaisons de type covalent. En revanche, des valeurs de $\nu > 0.25$, indiquent une nature ionique des liaisons chimiques. Le Tableau 4 révèle que, pour toutes les concentrations étudiées, ν est inférieur à 0.25, ce qui montre une prédominance des liaisons covalentes dans ces matériaux. Cette observation est en accord avec la tendance révélée à partir de la pression de Cauchy, discutée précédemment.

La fragilité ou la ductilité d'un matériau peut également être estimée à partir du coefficient de Poisson (ν). En effet si ν dépasse 0.26, le matériau est considéré comme ductile; tandis que pour $\nu \leq 0.26$, il est classé comme fragile [47]. D'après les valeurs reportées dans le Tableau 4, Pour toutes les compositions, les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ présentent un comportement fragile. La valeur de ν_H obtenue pour le composé ScN est en bon accord avec les données de la littérature [37], tandis que pour LuN, elle est inférieure aux prédictions théoriques [12]. En outre, il convient de souligner que les résultats relatifs aux paramètres mécaniques des alliages ternaires $Sc_xLu_{1-x}N$ pour les concentrations intermédiaires $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 n'ont

pas encore été rapportés auparavant, ce qui confère un caractère original à cette étude. Ces conclusions sur les propriétés mécaniques constituent une base essentielle pour examiner la dureté et les propriétés optiques de ces alliages, car la nature fragile ou ductile ainsi que le type de liaisons chimiques influencent directement leur comportement face aux sollicitations mécaniques et leur réponse aux excitations électroniques.

Un autre paramètre mécanique intéressant étudié est la dureté, qui renseigne sur la plasticité, l'élasticité et la résistance d'un matériau face à une contrainte appliquée. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans la littérature pour l'évaluer. Dans cette étude, la dureté de Vickers a été estimée à l'aide des relations empiriques établies par Teter [48] et Chen et al. [49]. Les équations (9) et (10) sont utilisées pour estimer la dureté Vickers H_V^T à partir du module de cisaillement (G_H) obtenu selon l'approche de Hill :

$$H_V^T = 0.1769G_H - 2.899 \quad (9)$$

$$H_V^C = 0.151G_H \quad (10)$$

Ces relations empiriques traduisent efficacement la corrélation entre la résistance au cisaillement et la dureté, et se sont révélées pertinentes pour un large éventail de matériaux, ce qui justifie leur application aux alliages $Sc_xLu_{1-x}N$. Les duretés calculées HTV et HCV, présentés dans le Tableau 4, montrent que la dureté des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ diminue dans l'ordre suivant : $ScN > Sc_{0,5}Lu_{0,5}N > Sc_{0,75}Lu_{0,25}N > Sc_{0,25}Lu_{0,75}N > LuN$. Comme le montre le Tableau 4, les valeurs de dureté obtenues à partir des deux modèles sont élevées pour toutes les compositions, ce qui permet de classer ces alliages parmi les matériaux durs. Cette tendance est en accord avec la forte rigidité mise en évidence par les modules de cisaillement (G).

Comme les propriétés mécaniques et thermiques sont étroitement liées, les modules élastiques calculés sont principalement utilisés pour décrire la température caractéristique de Debye et la température de fusion. Comprendre la température caractéristique de Debye est cruciale pour décrire le comportement thermique des matériaux sous diverses conditions, ce qui facilite la conception de matériaux adaptés à des applications spécifiques. En effet, cette grandeur influence plusieurs propriétés physiques, telles que la conductivité thermique, la capacité calorifique et la température de fusion. L'expression suivante est utilisée pour calculer la température caractéristique de Debye θ_D [50]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\left(\frac{3n}{4\pi} \right) \frac{N_{AD}}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (11)$$

Ici v_m , M , ρ , N_A , n , k_B , et h représentent respectivement la vitesse moyenne du son, la masse molaire, la masse volumique, le nombre d'Avogadro, le nombre d'atomes par volume unitaire, la constante de Boltzmann et la constante de Planck. La vitesse moyenne du son v_m est donnée par l'expression suivante :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (12)$$

$$v_l = \left[\frac{3B+4G}{3\rho} \right]^{1/2} \quad (13)$$

$$v_t = \left[\frac{G}{\rho} \right]^{1/2} \quad (14)$$

où B et G représentent respectivement le module de compressibilité (moyen) et le module de cisaillement (moyen). La sensibilité thermique d'un matériau est indiquée par sa température de fusion T_m . Le point de fusion d'une substance correspond à la température à laquelle elle passe de l'état solide à l'état liquide sous pression atmosphérique standard. À cette température, les phases solide et liquide coexistent en équilibre. Pour les substances pures, la fusion se produit à une température bien définie ; cependant, pour les alliages, le comportement de fusion est souvent plus complexe et peut s'étendre sur une plage de températures. Les matériaux présentant des points de fusion élevés sont particulièrement intéressants, car ils restent stables sur une large gamme de températures. Pour estimer la température de fusion des alliages considérés, l'équation empirique suivante est utilisée [51] :

$$T_m(K) = 553K + (5.911K/GPa).C_{11} \pm 300K \quad (15)$$

Cette équation empirique a été retenue car elle établit une relation directe entre la température de fusion T_m et la constante élastique C_{11} , laquelle traduit la résistance du matériau face à une compression uniaxiale. Étant donné que les propriétés élastiques dépendent étroitement de la force des liaisons atomiques, cette approche permet une estimation fiable de la température de fusion à partir de paramètres mécaniques fondamentaux. De plus, la validité de cette relation a été confirmée pour une large variété de matériaux, montrant un bon accord avec les données expérimentales, avec une incertitude de ± 300 K.

Tableau IV. 5 : Vitesses d'ondes élastiques v_t , v_l , v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et point de fusion estimé T_{melt} (K) pour $Sc_xLu_{1-x}N$ aux différentes compositions x . Les valeurs proviennent des modules de Hill calculés.

Matériaux		v_t	v_l	v_m	θ_D	T_{melt}
$Sc_xLu_{1-x}N$						
x =0	Ce travail	3579.46	5704.66	3941.43	497.965	2930.204 \pm 300
	Autre travail	3511.36 ^a	5586.26 ^a	3865.70 ^a	482.49 ^a	
x =0.25	Ce travail	3893.56	6226.7	4288.92	548.278	2966.904 \pm 300
x =0.5	Ce travail	4378.05	7047.23	4825.99	624.686	3095.655 \pm 300
x =0.75	Ce travail	4965.89	8027.05	5476.42	718.564	2993.136 \pm 300
x =1	Ce travail	6231.83	10052.7	6871.02	914.282	3127.506 \pm 300
	Autre travail	5925.74 ^b	9753.52 ^b	6547.18 ^b	871.367 ^b	2827.630 \pm 300 ^b

^a Ref. [36], ^b Ref. [39].

Les résultats obtenus pour la vitesse longitudinale (v_l), transversale (v_t), moyenne (v_m), ainsi que pour la température de Debye (θ_D) et la température de fusion (T_m) des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$, pour l'ensemble des concentrations considérées de x , sont rassemblés dans le Tableau 5. Il ressort de ces données que v_l , v_t , v_m , et θ_D décroissent selon l'ordre : $ScN > Sc_{0,75}Lu_{0,25}N > Sc_{0,5}Lu_{0,5}N > Sc_{0,25}Lu_{0,75}N > LuN$. De plus, la température de fusion suit la tendance décroissante suivante: $ScN > Sc_{0,5}Lu_{0,5}N > Sc_{0,75}Lu_{0,25}N > Sc_{0,25}Lu_{0,75}N > LuN$, comme détaillé dans le Tableau 5. Il est à noter que les valeurs de θ_D obtenues pour les deux composés binaires LuN et ScN sont légèrement supérieures à celles rapportées théoriquement dans la littérature [36,39]. Par ailleurs, le Tableau 1 montre que le module de compressibilité B des compositions étudiées des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ est relativement élevé, ce qui confirme la tendance bien connue selon laquelle les matériaux plus durs présentent des températures de Debye plus importantes (valeurs élevées de θ_D). Enfin, rappelons que la température de Debye est inversement proportionnelle à la masse atomique ($\theta_D \propto 1/\sqrt{M}$) [52,53], ce qui signifie que l'augmentation de la masse atomique entraîne une diminution de la température de Debye, et vice versa. Dans les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$, le scandium (Sc), dont la masse atomique est de 44,96 u, est plus léger que le lutécium (Lu), dont la masse atomique est de 174,97 u. Ainsi, lorsque des atomes de Lu sont remplacés par des atomes de Sc, la masse

atomique moyenne de l'alliage diminue, ce qui se traduit par une élévation de la température de Debye.

Ces matériaux offrent un fort potentiel d'application dans les dispositifs à LED, l'électronique de forte puissance ainsi que dans les technologies optiques. Leurs températures caractéristiques élevées traduisent une remarquable stabilité thermique, permettant de conserver l'intégrité structurale même sous des conditions de température extrêmes. Afin de mettre en évidence l'anisotropie élastique des alliages étudiés, des représentations tridimensionnelles (3D) ont été générés, illustrant la variation des modules polycristallins selon les principales orientations cristallographiques. Dans le cas d'une symétrie cubique, les variations directionnelles des modules de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) sont obtenues à partir des relations suivantes [54,55]:

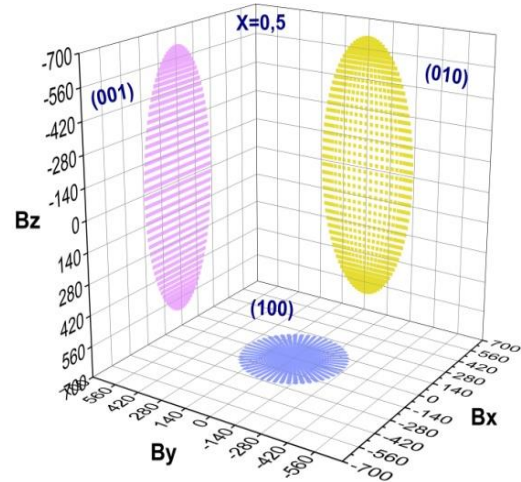
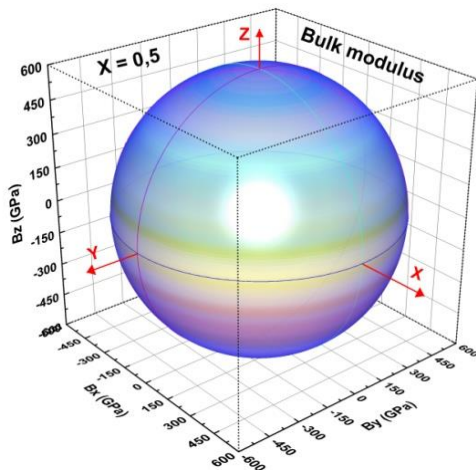
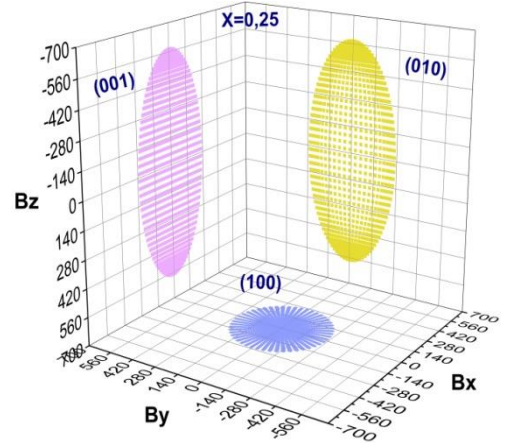
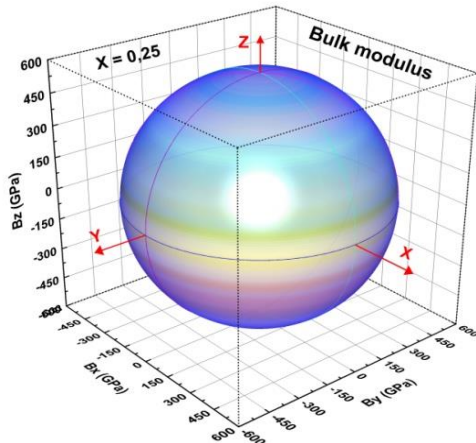
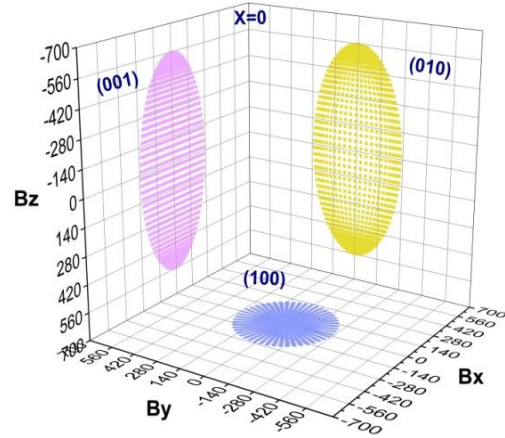
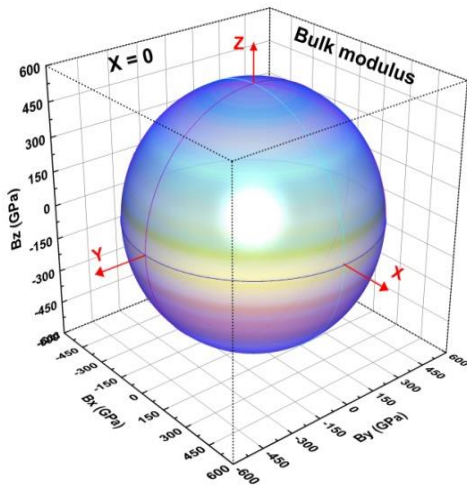
$$\frac{1}{B} = (S_{11} + 2S_{12})(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (16)$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (17)$$

$$\frac{1}{G} = S_{44} - 4 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + 0.125 \sin^4 \theta) (1 - \cos 4\phi) \quad (18)$$

Dans ces expressions, S_{11} , S_{12} et S_{44} correspondent aux constantes de compliance élastique, obtenues à partir de l'inverse de la matrice des constantes élastiques ($S_{ij} = C_{ij}^{-1}$). Les termes l_1 , l_2 et l_3 désignent les cosinus directeurs selon les axes x, y et z respectivement, tandis que θ et ϕ représentent les angles d'Euler. Dans la représentation tridimensionnelle de la dépendance directionnelle, une sphère parfaite traduit un comportement isotrope du matériau, tandis que toute déviation ou déformation par rapport à cette sphère indique la présence d'anisotropie. Les Figures 9 à 11 présentent les surfaces tridimensionnelles ainsi que leurs projections bidimensionnelles sur différents plans cristallographiques (010) et (001) [40], correspondant aux modules de compressibilité (B), de cisaillement (G) et de Young (E) des alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1). Comme le montre la Figure 7, la représentation 3D du module de compressibilité conserve une sphère parfaite pour toutes les concentrations, ce qui confirme son caractère isotrope. En revanche, les Figures 8 et 9 montrent de légères déviations sphériques pour les modules de cisaillement et de Young, révélant un faible degré d'anisotropie pour ces grandeurs mécaniques. Les projections bidimensionnelles 2D (Figures 9 à 11) confirment l'isotropie du module de compressibilité et en révèlent une anisotropie modérée pour G et E. Les paramètres d'anisotropie élastique listés

dans le Tableau 4 corroborent les observations issues des représentations 3D et 2D concernant le comportement élastique des alliages étudiés.



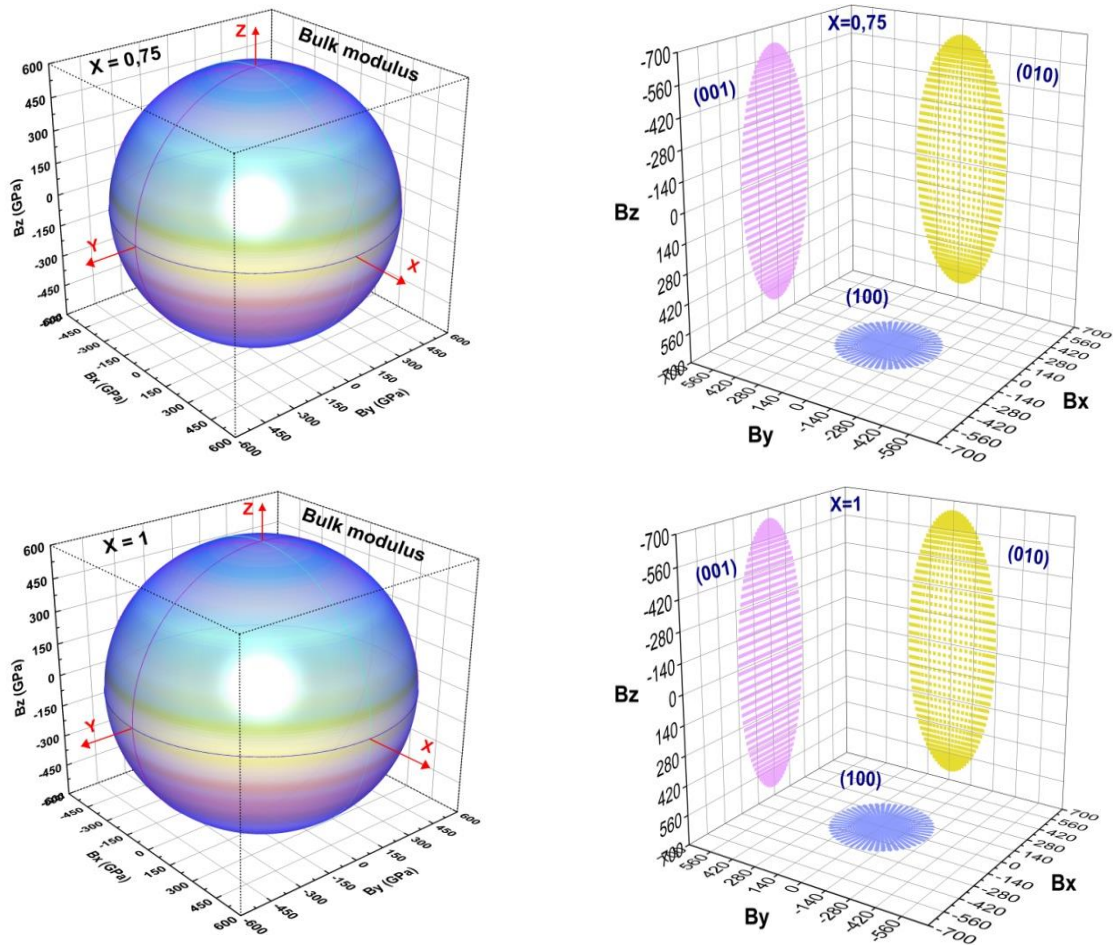
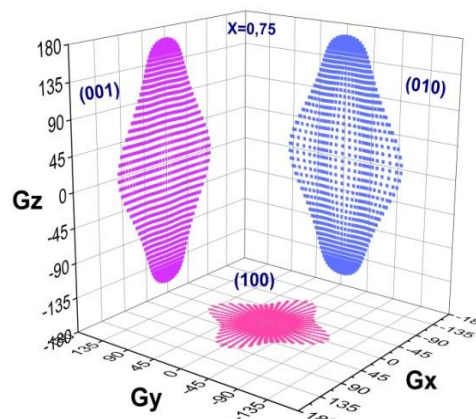
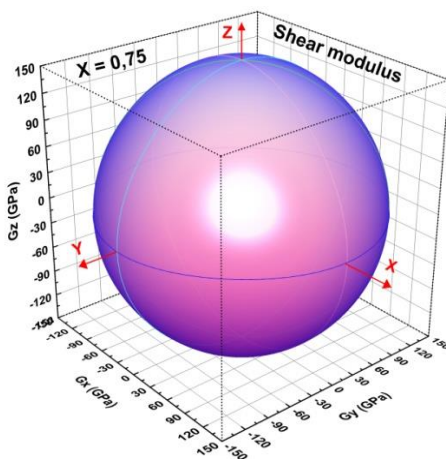
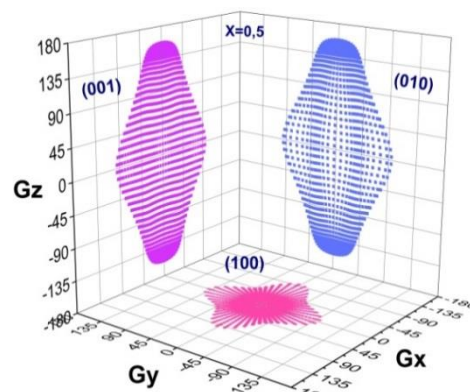
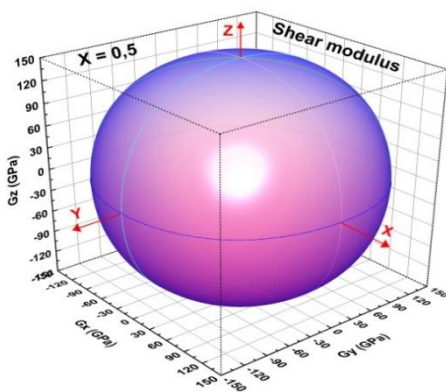
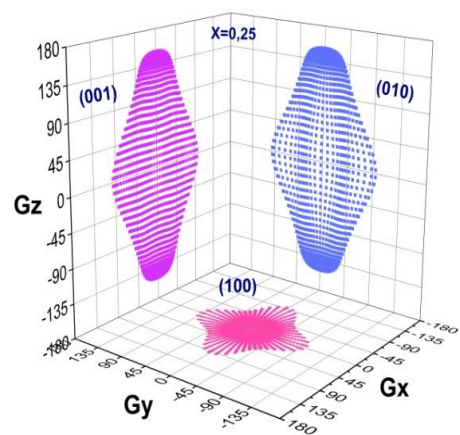
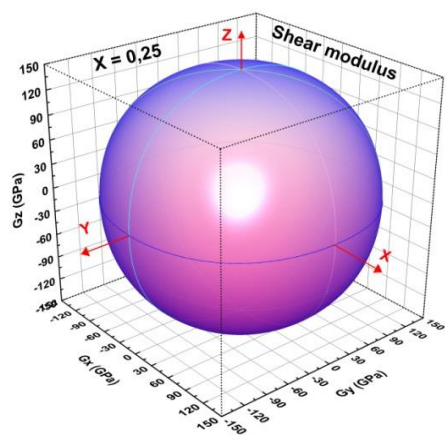
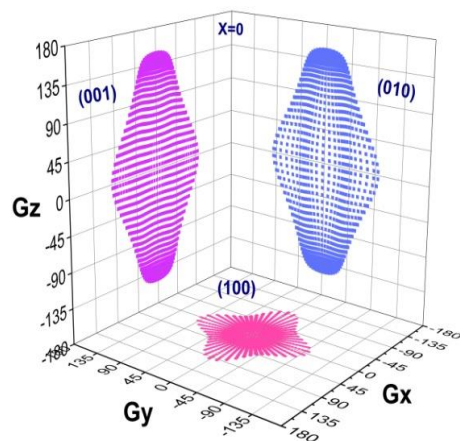
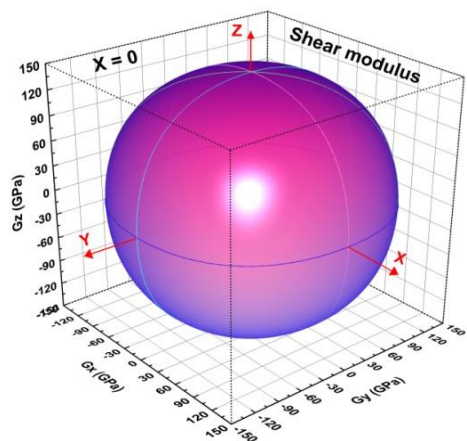


Figure IV 9: Dépendance directionnelle 3D du module de compressibilité (B, en GPa) et de ses projections dans différents plans pour $Sc_xLu_{1-x}N$.



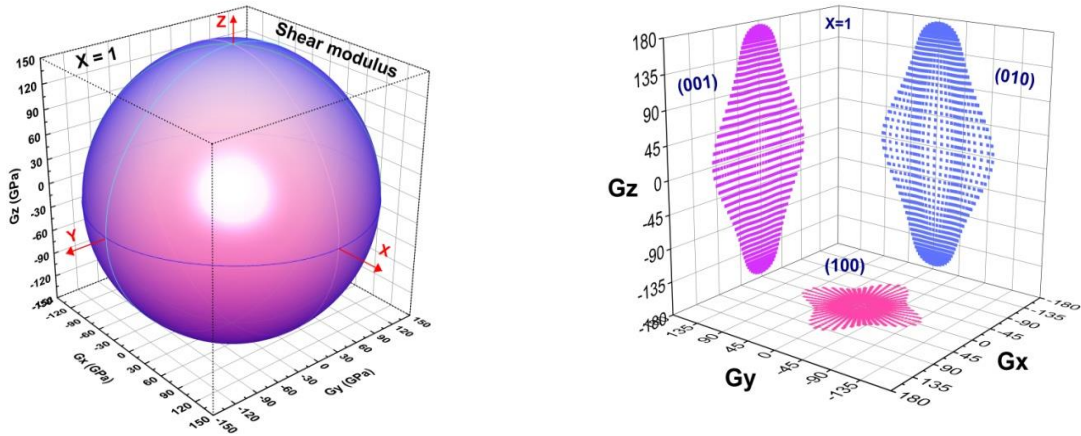
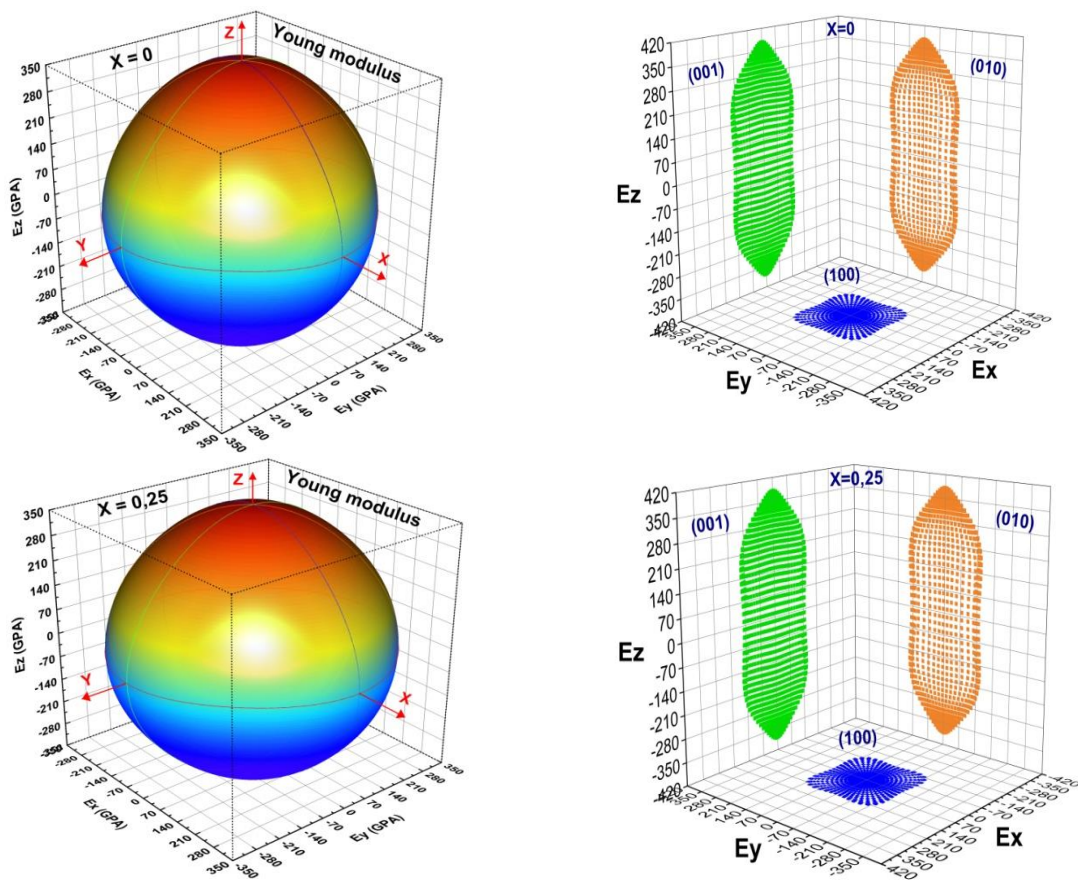


Figure IV 10: Dépendance directionnelle 3D du module de cisaillement (G, en GPa) et de ses projections dans différents plans pour $Sc_xLu_{1-x}N$.



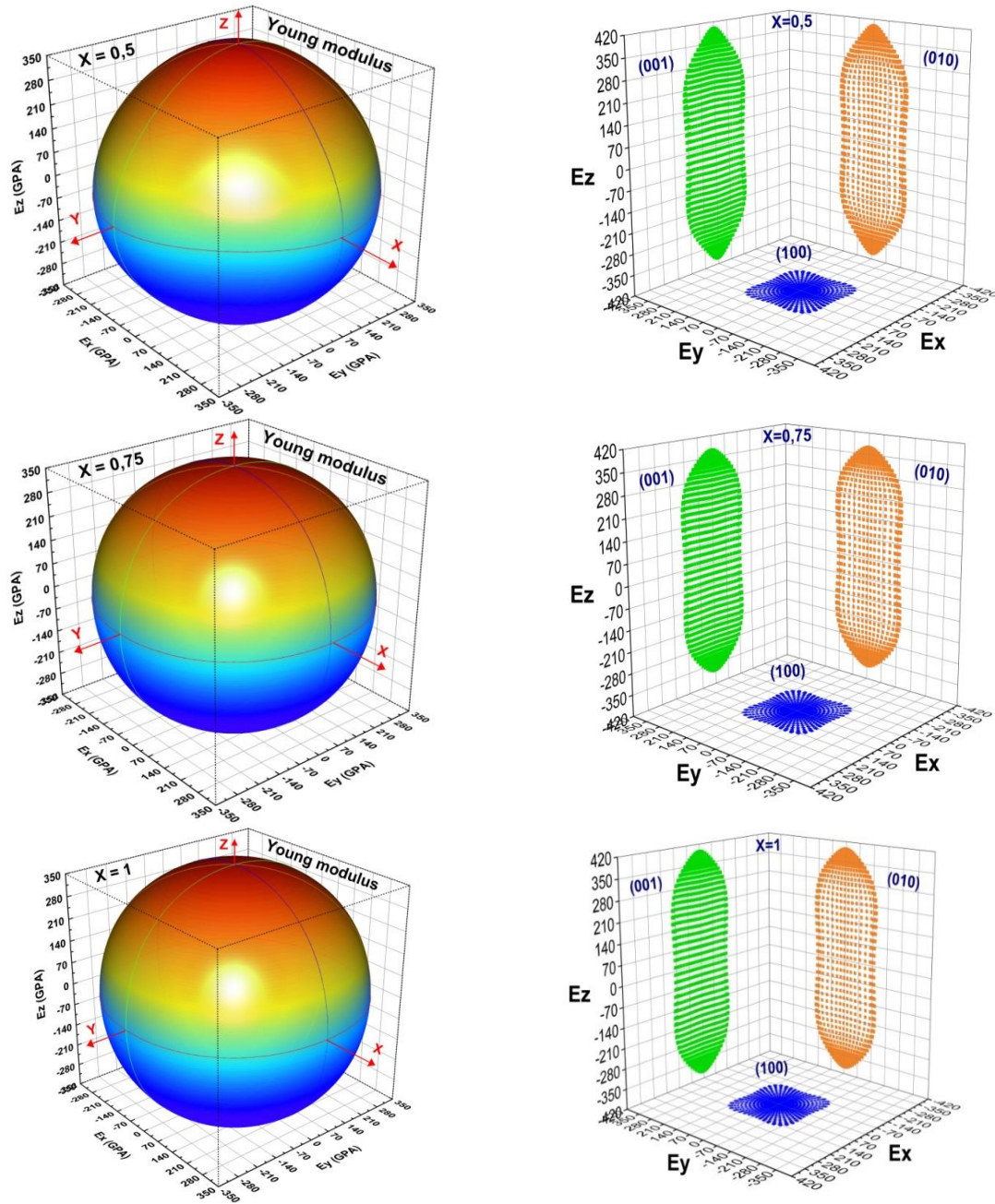


Figure IV. 11: Dépendance directionnelle 3D du module de Young (G, en GPa) et de ses projections dans différents plans pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

Concernant l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$, les constantes élastiques calculées sont données dans le tableau 6. Elles présentent les mêmes caractéristiques obtenues pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$, c'est-à-dire obéissant aux critères de stabilité mécanique ($C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} - C_{12} > 0$), $C_{11} > C_{44} > C_{12}$, et C_{11} ayant la valeur la plus élevée. Pour cet alliage la croissance ou la décroissance n'est pas monotone. Pour le composé YN , les constantes élastiques déterminées dans notre étude sont inférieures à celles de la littérature [56, 57], probablement cela est dû aux méthodes et approximations utilisées qui diffèrent d'un travail à un autre. Pour les concentrations intermédiaires $x = 0.25, 0.5$ et 1 , aucune étude antérieure est disponible pour comparaison. A partir de ce tableau, les valeurs calculées du module de compressibilité sont en accord raisonnable avec celles obtenues à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Par ailleurs, selon le critère de Pough, et à partir du tableau 6, le rapport B/G calculé pour toutes les concentrations est inférieur à la valeur critique de 1.75, classifiant ainsi les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ comme matériaux fragiles.

Tableau IV. 6 : Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} , et C_{44} (GPa) pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$: en phase B1

Matériaux		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_H	G_V	G_R	G_H	B_H/G_H
$Y_xLu_{1-x}N$									
$x=0$	Ce travail	402.234	76.933	147.886	185.366	153.791	153.458	153.624	1.206
	Autre travail	358.43 ^a , 383.520 ^b	76.93 ^a , 205.139 ^b	143.80 ^a , 89.190 ^b				142.58 ^a , 89.190 ^b	1.20 ^a
$x=0.25$	Ce travail	405.418	73.433	142.724	184.0946	152.0314	92.4420	122.2367	1.5056
$x=0.5$	Ce travail	360.215	92.933	145.041	182.027	140.481	140.2553	140.3681	1.2967
$x=0.75$	Ce travail	348.059	89.805	132.629	175.8896	131.2282	131.2056	131.2169	1.3404
$x=1$	Ce travail	268.230	79.909	125.545	142.6826	112.9912	110.8040	111.8976	1.2751
	Autre travail	289 ^c	91 ^c 52 ^d	128 ^c		150 ^e	149 ^e	99 ^c 196 ^d	
		445 ^d 405 ^e	93 ^e	137 ^d 145 ^e					

^a Ref. [36], ^b Ref. [12] ^{c,d} Ref. [56]. ^e Ref. [57]

^c utilise GGA. ^d utilise LDA

Le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ est présenté dans le tableau 7. Il ressort de ce tableau, que pour toutes les concentrations considérées, la valeur de A diffère de l'unité, ce qui confirme le caractère anisotrope de ces matériaux. Pour $x = 0$ et $x = 0.25$, les alliages sont rigides le long de la direction [100], tandis que pour les concentrations

$x=0, 0.5, 0.75$ et 1 , les alliages sont durs dans la direction $[111]$. La dureté suivant cette direction est plus prononcée pour le composé binaire YN. Pour ce composé, notre valeur obtenue est légèrement supérieure à celle rapportée dans la référence [58]. Toutefois, la fragilité ou la ductilité d'un matériau solide, peut être estimée en utilisant la pression de Cauchy ; au vu du tableau 7, les valeurs de C'' sont toutes négatives indiquant que pour toutes les concentrations considérées le matériau présente un caractère fragile, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec le rapport B/G. De même, ces valeurs négatives reflètent une liaison covalente dans ces alliages, présentant ainsi un comportement analogue à celui des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$.

Tableau IV. 7 : Facteur d'anisotropie A , pression de Cauchy C'' (GPa), module d'Young E_V , E_R , E_H (GPa), coefficient de Poisson ν_V , ν_R , ν_H , et dureté de Vicker H_V (GPa) en utilisant les données HILL pour $Y_xLu_{1-x}N$ pour diverses compositions x .

Materials		A	C''	E_V	E_R	E_H	ν_V	ν_R	ν_H	H_V^T	H_V^C
Y _x Lu _{1-x} N											
x =0	Ce travail	0.909	-70.953	361.421	360.807	361.113	0.175	0.175	0.175	24.277	23.197
	Autre travail	1.02 ^a , 0.99 ^b	-66.87 ^a			334.61 ^a , 240.543 ^b			0.348 ^b		
x =0.25	Ce travail	0.8598	-69.291	357.642	356.111	356.876	0.176	0.177	0.176	21.6236	18.4577
x =0.5	Ce travail	1.085	-52.108	335.207	334.780	334.992	0.193	0.193	0.193	21.9321	21.1955
x =0.75	Ce travail	1.027	-42.824	315.274	315.232	315.253	0.201	0.201	0.201	20.3132	19.8137
x =1	Ce travail	1.333	-45.636	268.181	264.005	266.096	0.186	0.191	0.189	16.8956	16.8965
	Expt.										
	Autre travail	1.12 ^c	-32.139 ^c	296.123 ^c	295.334 ^c	295.729 ^c , 290.7 ^d , 246 ^e	0.212 ^c	0.212 ^c	0.212 ^c , .0.19 ^d	18.673 ^c	18.414 ^c

^a Ref. [12]. ^b Ref. [37]. ^c Ref. [58]. ^d Ref. [37]. ^e Ref. [56].

Cette caractéristique chimique est confirmée par l'analyse du coefficient de poisson où nous avons observé que toutes les concentrations présentent un coefficient de Poisson compris entre 0.1 et 0.25. Le module de Young, caractérisant la rigidité a été également évalué, comme il a été montré pour $Sc_xLu_{1-x}N$, $E_V \approx E_R \approx E_H$, les différentes estimations de ce module sont très proches, confirmant la cohérence des résultats. L'analyse montre que

l'augmentation de la teneur en yttrium entraîne une diminution de la rigidité; le composé LuN présente la rigidité la plus élevée, tandis qu'YN affiche la plus faible. Par ailleurs Pour cet alliage, la dureté a été estimée à partir des relations proposées par Teter et Cohen, les résultats montrent que ces alliages peuvent être classés parmi les matériaux durs. Toutefois, comme le montre le tableau 7, la dureté décroît lorsque la concentration x augmente, en cohérence avec la tendance observée pour le module de Young.

Les résultats obtenus pour la vitesse longitudinale (v_l), transversale (v_t), moyenne (v_m), ainsi que pour la température de Debye (θ_D) et la température de fusion (T_m) des alliages $Y_xLu_{1-x}N$, pour l'ensemble des concentrations considérées de x , sont regroupées dans le tableau 8. A partir de ce tableau, on remarque que v_l , v_t , v_m , et θ_D décroissent selon l'ordre : $YN > Y_{0.75}Lu_{0.25}N > Y_{0.5}Lu_{0.5}N > Y_{0.25}Lu_{0.75}N > LuN$. Concernant la température de fusion, elle augmente de façon non linéaire, elle croît de $x = 0$ à $x = 0.25$ puis décroît d lorsque la concentration x augmente de $x=0.25$ à $x = 1$. Ce comportement peut être expliqué par les modifications de la cohésion atomique et de la stabilité structurale de l'alliage. En effet, Cette tendance peut être attribuée aux modifications de la cohésion atomique et de la stabilité structurale de l'alliage. En effet, l'ajout d'atomes de YN modifie les liaisons interatomiques, renforçant temporairement la stabilité jusqu'à $x = 0.25$, avant que l'augmentation supplémentaire en YN n'affaiblisse l'ensemble de la cohésion du réseau, ce qui conduit à une baisse de la température de fusion. Par confrontation de nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, nous constatons dans le tableau 8 que pour les composés binaires LuN et YN, les valeurs obtenues pour v_l , v_t , v_m , et θ_D sont légèrement inférieures à celles rapportées dans les références [36] et [58], susceptible cet écart peut être attribué aux approximations et méthodes utilisées dans chaque travail.

Tableau IV. 8 : Calcul des vitesses transversale v_t (m/s), longitudinale v_l (m/s), moyenne des ondes élastiques v_m (m/s), de la température de Debye θ_D (K) et du point de fusion T_{melt} (K) en appliquant les données HILL pour $Y_xLu_{1-x}N$ à diverses compositions x .

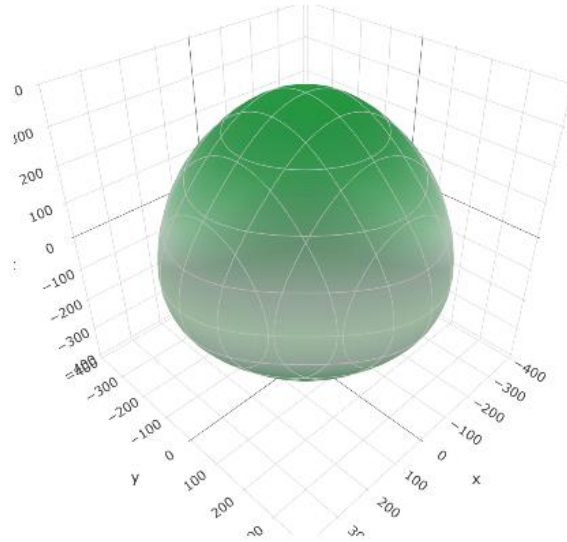
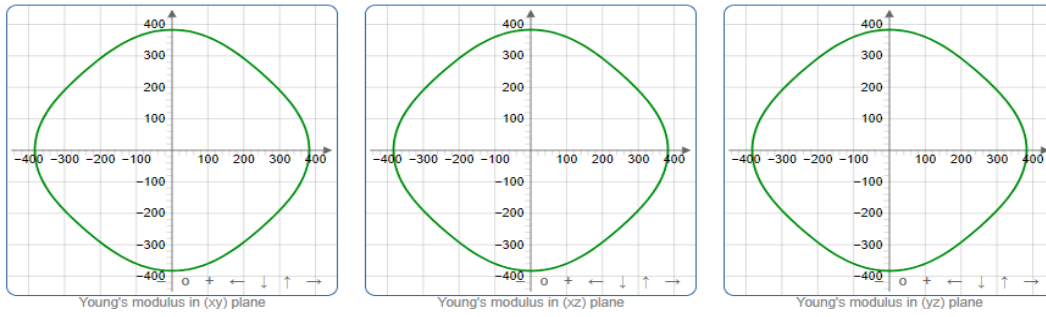
Matériaux		v_t	v_l	v_m	θ_D	T_{melt}
$Y_xLu_{1-x}N$						
$x = 0$	Ce travail	3362.54	5505.24	3713.17	469.096	2574.2395 ± 300
	Autre travail	3511.36 ^a	5586.26 ^a	3865.70 ^a	482.49 ^a	
$x = 0.25$	Ce travail	3826.44	6107.39	4214.08	527.865	2949.0227 ± 300
$x = 0.5$	Ce travail	3991.07	6472.59	4402.92	547.156	2681.8724 ± 300
$x = 0.75$	Ce travail	4228.79	6914.8	4669.15	575.688	2610.0292 ± 300
$x = 1$	Ce travail	4340.04	7009.69	4785.82	585.863	2138.2434 ± 300
	Autre travail	4530.93 ^b	7498.93 ^b	5008.86 ^b	613.18 ^b	2461.901 ± 300^b

^a Ref. [36], ^b Ref. [58].

Les Figures 12 à 13 illustrent les représentations tridimensionnelles ainsi que leurs projections bidimensionnelles sur les plans cristallographiques xy , xz et yz représentant les modules de Young, de compressibilité, de cisaillement et le coefficient de Poisson pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$. Vu que les alliages aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 présentent des profils presque identiques pour les différents paramètres élastiques, nous avons présenté uniquement les schémas correspondant à la concentration $x = 0.25$. Ces illustrations ont été réalisées par le code ELATE [59]. Comme le montre la Figure 12-a, la représentation 3D du module de compressibilité pour l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$ garde une sphère parfaite, ce qui confirme son caractère isotrope. Cependant, une légère anisotropie est observée pour le module de Young, indiquée par la petite déviation par rapport à la forme sphérique. En revanche, on note une anisotropie prononcée pour le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Les projections bidimensionnelles 2D confirment l'isotropie du module de compressibilité et en révèlent une anisotropie pour les autres paramètres élastiques considérés. Pour le composé binaire YN , le même comportement que celui de l'alliage est observé.

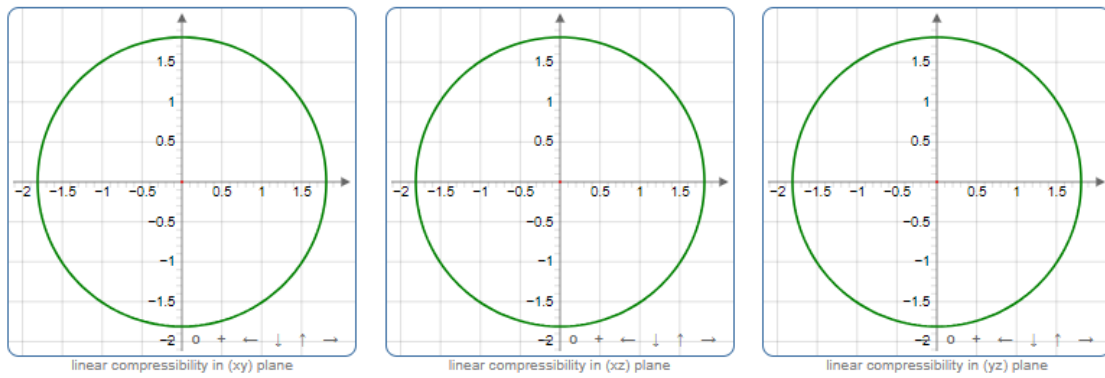
(a)

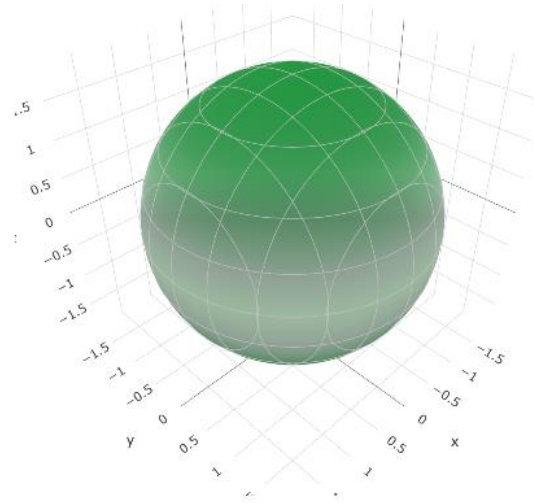
Visualize in 3D



(b)

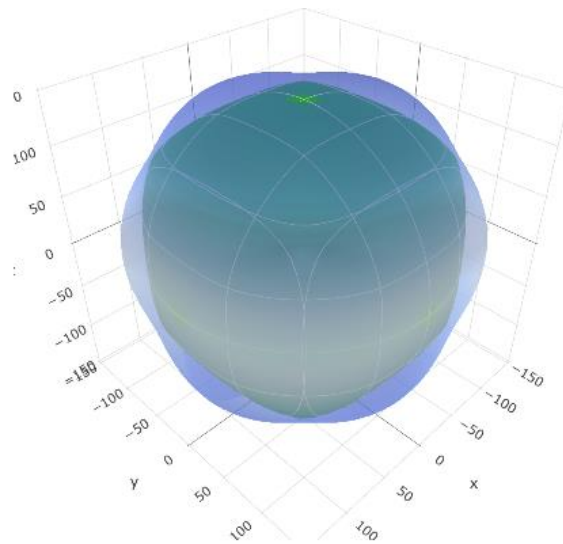
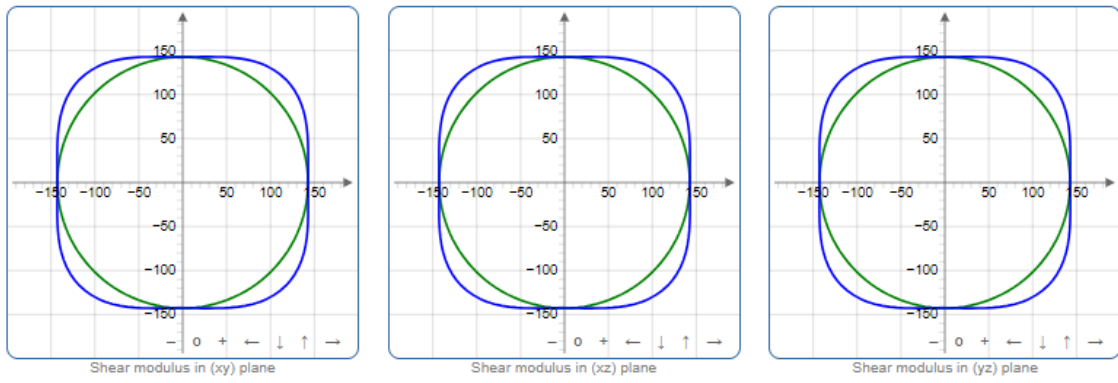
Visualize in 3D





(c)

Visualize in 3D



(d)

Visualize in 3D

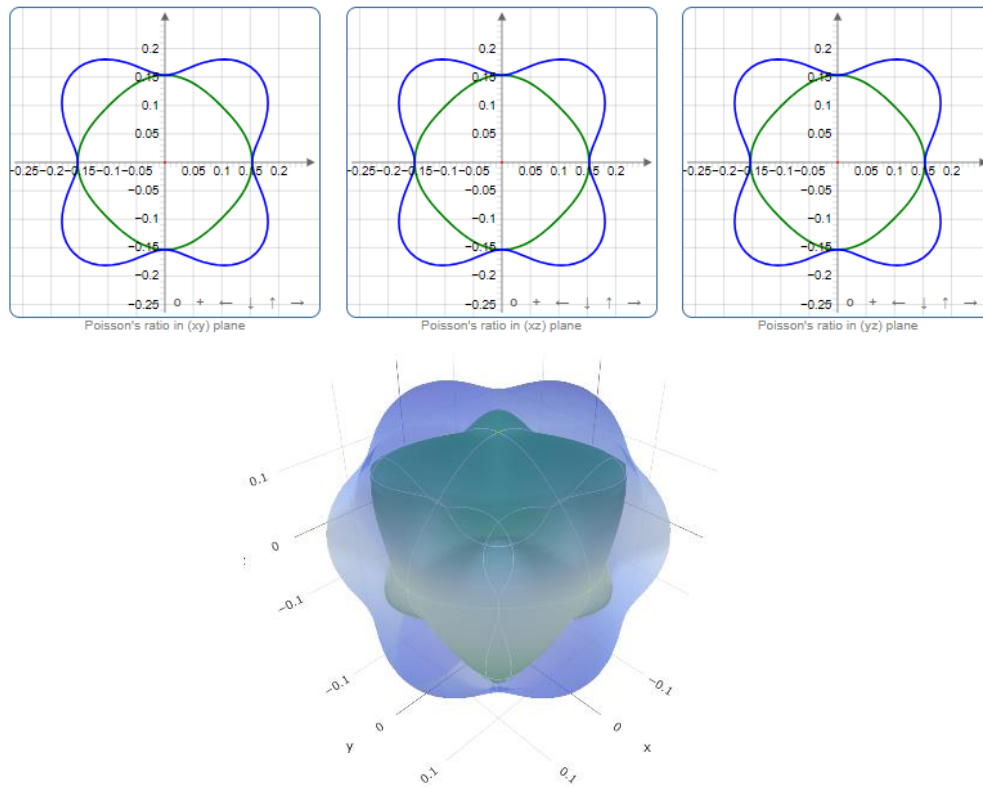
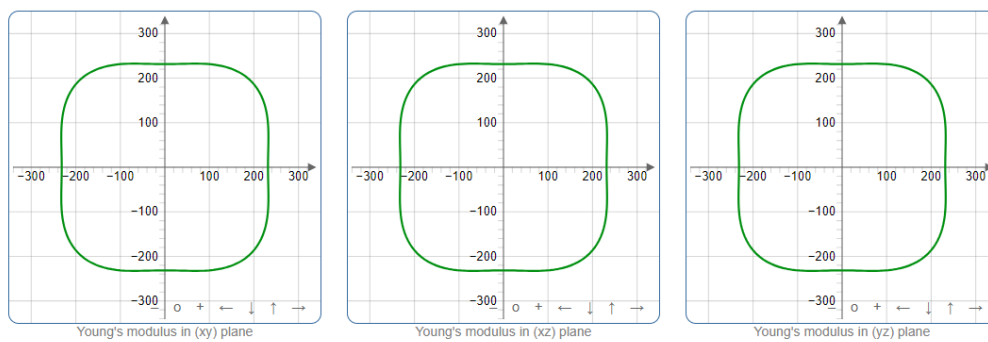
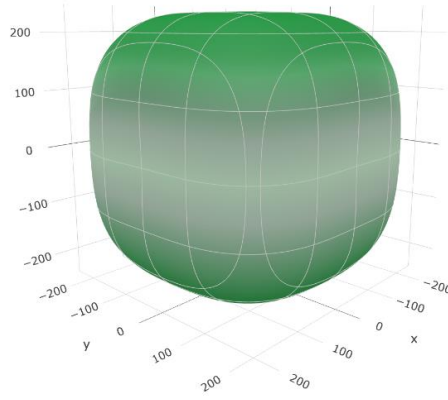


Figure IV. 12 : Dépendance spatiale du module (a) de Young, (b) de compressibilité, (c) de cisaillement et (d) du coefficient de Poisson pour l'alliage $Y_{0.25}Lu_{0.75}N$.

(a)

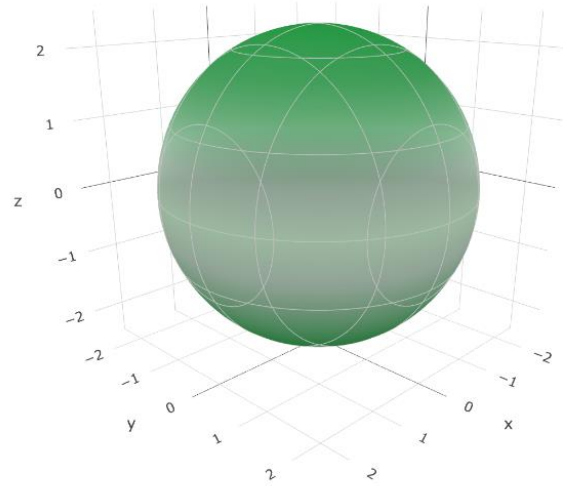
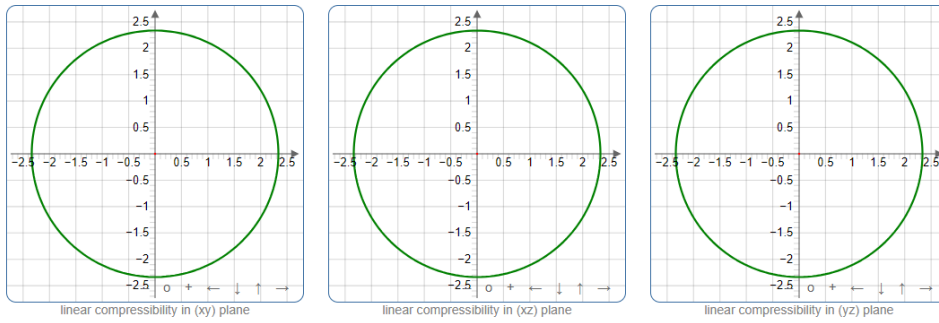
Visualize in 3D





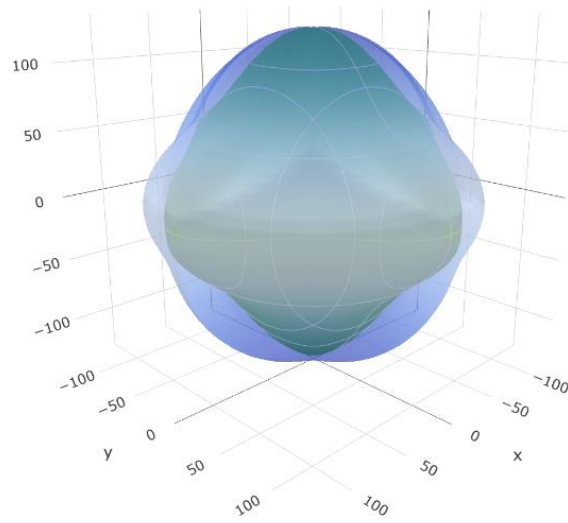
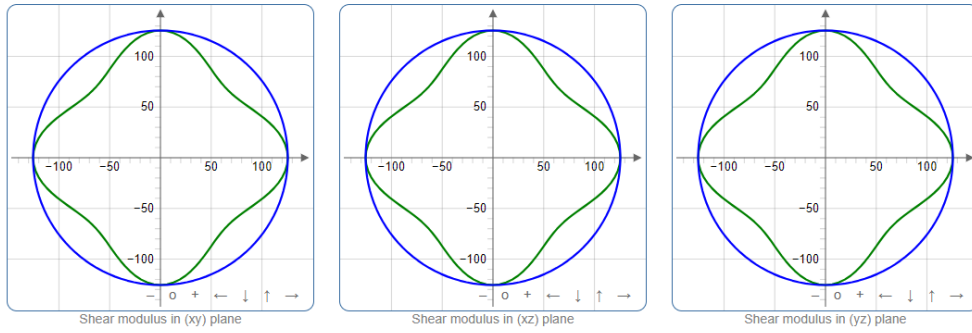
(b)

Visualize in 3D



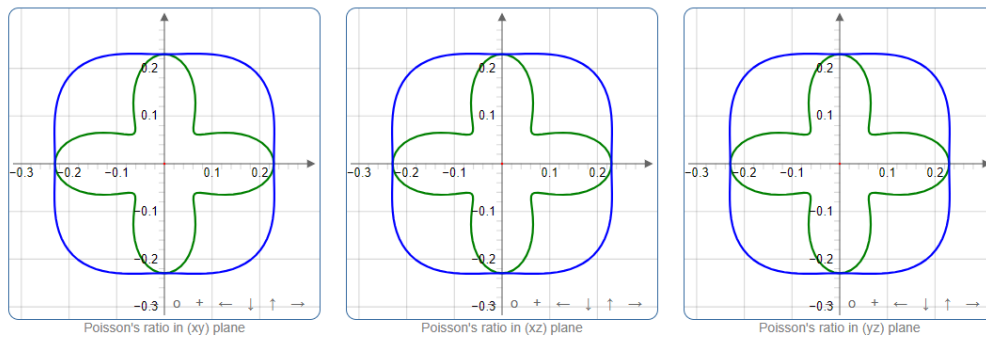
(c)

Visualize in 3D



(d)

Visualize in 3D



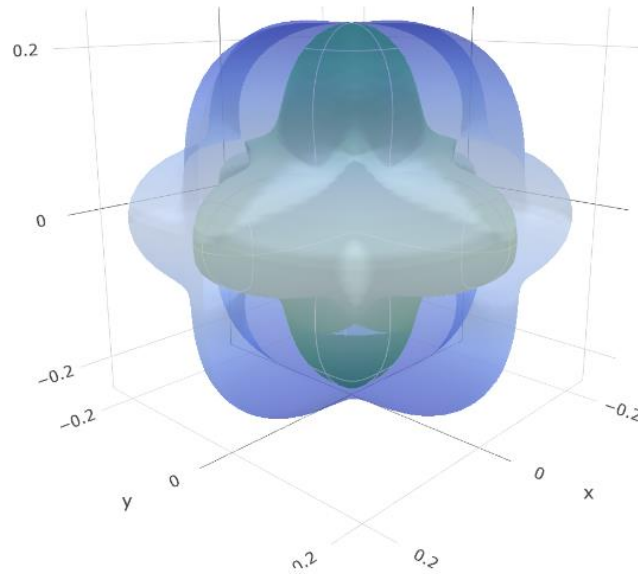


Figure IV .13 : Dépendance spatiale du module (a) de Young, (b) de compressibilité, (c) de cisaillement et (d) du coefficient de Poisson pour le composé YN

IV.III.2. Propriétés électroniques

IV.III.2.1. Structures de bande

La conception de semi-conducteurs performants pour les dispositifs optoélectroniques nécessite une compréhension détaillée de la structure des bandes d'énergie, de la largeur de gap et de la nature des transitions interdites. Dans ce contexte, les structures de bandes ont été calculées en utilisant les paramètres de maille à l'équilibre pour différentes compositions de $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$. Les résultats obtenus par la méthode mBJ pour chaque composition sont représentés dans la Figure 14. Il ressort de ces calculs que les composés binaires LuN et ScN possèdent un gap indirect, avec le maximum de la bande de valence situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X (transition $\Gamma \rightarrow X$). En revanche, pour toutes les compositions intermédiaires de l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ étudiées, la structure de bandes révèle un gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvant tous deux au point Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Le Tableau 9 résume les valeurs calculées des énergies de gap direct et indirect obtenues à l'aide du potentiel mBJ, aussi bien pour les composés binaires que pour les alliages ternaires, et les compare aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Si des données expérimentales et théoriques existent pour les composés binaires initiaux LuN et ScN, aucune information n'a encore été rapportée pour les compositions intermédiaires ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Ainsi, les résultats

présentés dans ce travail ont un caractère prédictif et pourraient constituer une référence précieuse pour de futures investigations sur ces matériaux.

D'après le Tableau 9, la valeur calculée pour LuN ($x = 0$) est légèrement inférieure à la valeur expérimentale, mais demeure en bon accord avec les résultats théoriques obtenus à l'aide du potentiel mBJ [61, 62] ainsi que du potentiel hybride HSE06 [63], reconnu pour fournir des estimations du gap proches des mesures expérimentales. De même, la valeur du gap obtenue pour ScN concorde bien avec la valeur expérimentale [64], ainsi qu'avec les résultats théoriques issus de la GGA [38], de la GGA+U [67] et du potentiel HSE06 [68]. Cette cohérence entre nos résultats et les données disponibles dans la littérature pour les composés binaires confirme la fiabilité des prédictions réalisées dans le cas des alliages ternaires étudiés.

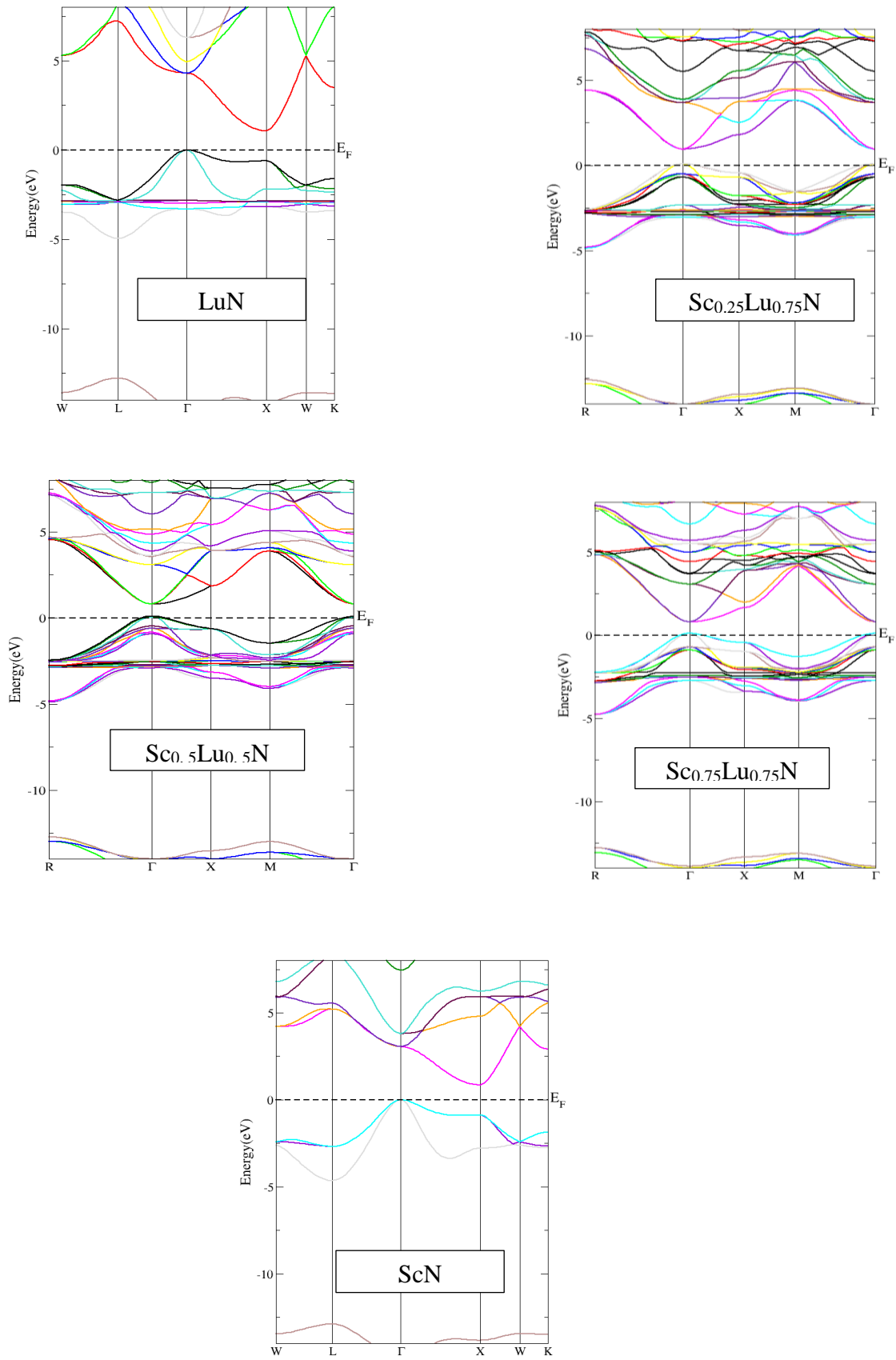


Figure IV.14: Structure de bandes calculées à l'aide de la mBJ pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

Tableau IV.9: Gaps énergétiques E_g (eV) déterminés à l'aide de l'approximation mBJ pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ comparés avec les résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques.

$Sc_xLu_{1-x}N$	Ce travail	Exp.	Autre travail
x =0	1.073	1.55 ^a	1.08 ^b , 1.173 ^c , 1.14 ^d , 0.24 ^e
x =0.25	0.846		
x =0.5	0.701		
x =0.75	0.685		
x =1	0.859	0.9 ± 0.1^f , 1.3 ± 0.3^g	0.95 ^h , 0.99 ⁱ , 0.88 ^j , 0.89 ^k , 0.92 ^l

^a Ref. [60] Exp. ^b Ref. [61] mBJ. ^c Ref. [62] mBJ. ^d Ref. [63] HSE06. ^e Ref. [63] GGA. ^f Ref. [64] Exp. ^g Ref. [65] Exp. ^h Ref. [21] mBJ. ⁱ Ref. [66] GW. ^j Ref. [38]GGA. ^k Ref. [67] GGA + U. ^l Ref. [68] HSE06

La Figure 15 illustre l'évolution du gap énergétique en fonction de la teneur en scandium. On constate que la valeur du gap décroît progressivement avec l'augmentation de la teneur en Sc, atteint un minimum pour $x = 0.75$, puis remonte légèrement delà de cette composition. Le Tableau 7 indique également que les valeurs du gap pour les alliages correspondant à $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont inférieures à celles des composés binaires ScN et LuN. Cette diminution peut être attribuée aux effets d'alliage, qui altèrent la structure électronique des matériaux. En effet, le mélange de ScN et de LuN en différentes proportions génère des états électroniques intermédiaires, qui modifient les propriétés électroniques, conduisant ainsi à un gap plus faible pour les compositions mixtes que pour les composés purs.

L'énergie du gap des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ peut être exprimée à partir de celle des composés binaires ScN et LuN au moyen de la relation semi-empirique quadratique suivante [26, 69] :

$$E_g^{ScLuN}(x) = x E_g^{ScN} + (1 - x) E_g^{LuN} - x(1 - x)b \quad (19)$$

Dans cette équation, E_g^{ScN} et E_g^{LuN} représentent respectivement les gaps des composés binaires ScN et LuN, tandis que E_g^{ScLuN} correspond au gap des alliages ternaires $Sc_xLu_{1-x}N$. Le paramètre b , appelé paramètre de courbure du gap (bowing parameter), caractérise la déviation par rapport

à une variation linéaire et peut être déterminé en ajustant la variation non linéaire du gap calculé

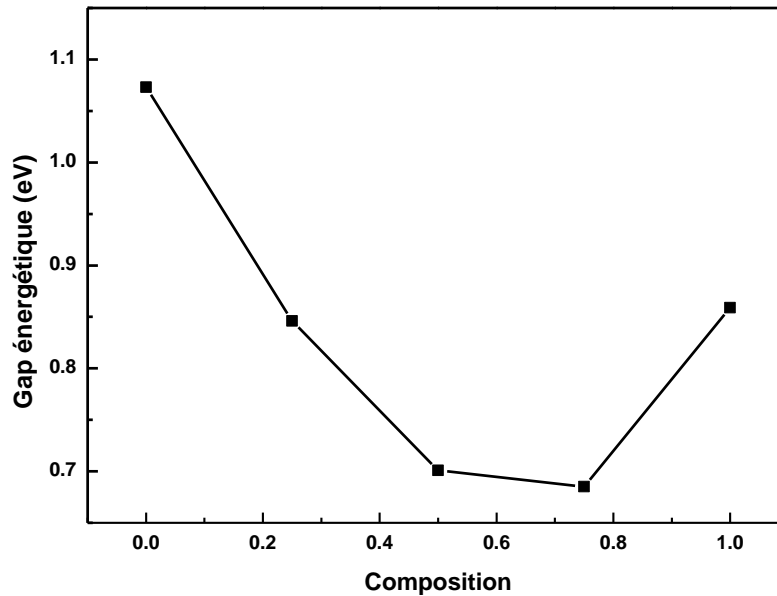


Figure IV.15: Variation de la bande interdite pour les alliages ternaires $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la concentration

en fonction de x à l'aide de la formule présentée dans l'équation (19). Ainsi, l'évolution de l'énergie du gap en fonction de la concentration atomique en scandium est bien décrite par une fonction quadratique, comme indiqué dans l'équation (20) :

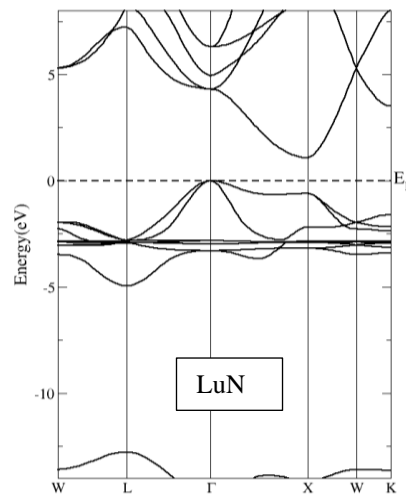
$$E_g(x) = 1.083 - 1.299x + 1.064x^2 \quad (20)$$

Le coefficient du terme quadratique x^2 dans l'équation (20) correspond au paramètre de courbure b ; celui-ci traduit l'écart à la relation linéaire entre le gap et la composition.

Cette section examine les propriétés électroniques de l'alliage $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la concentration Y . Les calculs sont effectués en utilisant les paramètres de maille optimisés précédemment. Les structures de bandes électroniques des matériaux étudiés dans la phase B1 sont présentées sur la Figure 14. Les résultats obtenus à l'aide de l'approximation mBJ indiquent que le composé YN possède un gap indirect relativement faible de valeur de 1.159 eV où le sommet de la bande de valence (VB) est situé au point Γ et le bas de la bande de conduction (CB) au point X ($\Gamma \rightarrow X$). La valeur du gap obtenue dans cette étude est en bonne concordance avec les valeurs rapportées dans les travaux des références [70,71,57] utilisant la même fonctionnelle d'échange corrélation. À notre connaissance, aucune mesure expérimentale du gap de YN n'est actuellement disponible pour confronter nos résultats théoriques. Par ailleurs, selon nos calculs fondés sur l'approximation mBJ, les alliages

$Y_{0.25}Lu_{0.75}N$, $Y_{0.5}Lu_{0.5}N$ et $Y_{0.75}Lu_{0.25}N$ sont des semiconducteurs à gap direct, avec des gaps énergétiques égaux à 1.385 eV, 1.398 eV et 1.409 eV respectivement. Ces résultats sont montrés dans le tableau 10. Ils mettent en évidence la capacité prédictive de la méthode mBJ, souvent quantitativement comparable à celle de méthodes plus établies telles que la méthode GW [72].

Nous pouvons ainsi conclure que l'introduction d'atomes d'yttrium a un impact notable sur la nature du gap fondamental : alors que YN et LuN présentent initialement un gap indirect, la formation des alliages $Y_{0.25}Lu_{0.75}N$, $Y_{0.5}Lu_{0.5}N$ et $Y_{0.75}Lu_{0.25}N$ conduit à un passage vers un gap direct et à une augmentation des valeurs du gap, comme illustré à la figure 16. Le caractère indirect du gap dans LuN a également été confirmé par Sreeparvathy P. C. et al. (Ref. 62), qui ont rapporté une valeur de 1,173 eV pour LuN. Il est à noter que les précédents travaux basés sur l'Approximation de Densité Locale (LDA) concluaient à un caractère métallique ou semi-métallique, alors que nos calculs mettent en évidence une ouverture claire du gap. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles, qui indiquent que le gap indirect $E_g^{\Gamma-X}$ est 0,9 à 1,3 eV dans les composés (Sc, Y, Lu)N 1,3 eV [65,73].



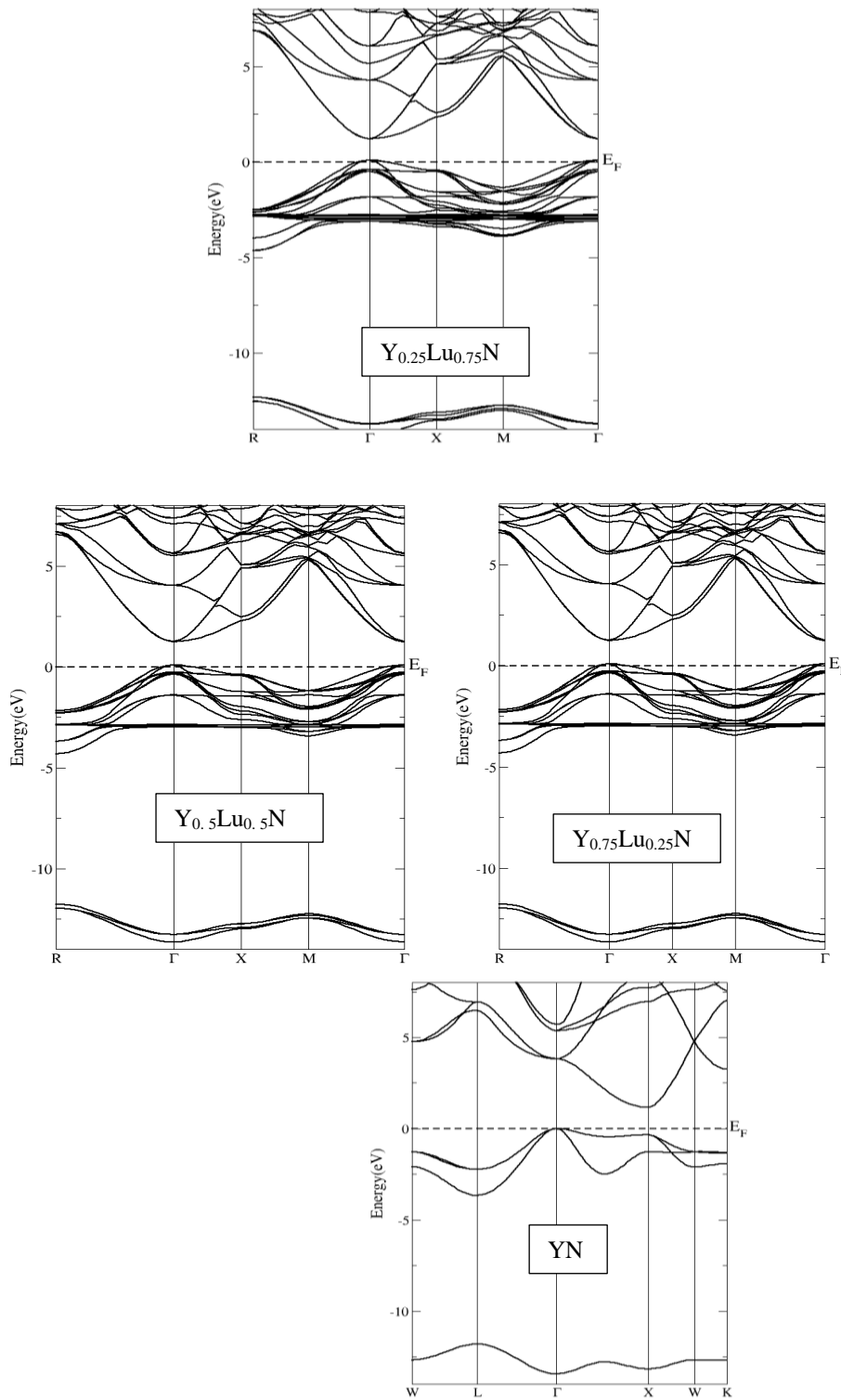


Figure IV.16 : Structure de bande électronique des alliages $Y_xLu_{1-x}N$ pour $x = 0,25, 0,75$ et 1.

Tableau IV.10: Gaps énergétiques E_g (eV) déterminés à l'aide de l'approximation mBJ pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ comparés avec les résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques.

$Y_xLu_{1-x}N$	Ce travail	Exp.	Autre travail
x =0	1.073	1.55 ^a	1.08 ^b , 1.173 ^c , 1.14 ^d , 0.24 ^e
x =0.25	1.385		
x =0.5	1.398		
x =0.75	1.409		
x =1	1.159		1.12 ^f 1.15 ^g 0.97 ^h

a Ref. [60] Exp. b Ref. [61] mBJ. c Ref. [62] mBJ. d Ref. [63] HSE06. e Ref. [63] GGA.

^f Ref. [70] , ^g Ref. [57]mBJ ^h Ref. [71]

La Figure 17 illustre l'évolution du gap énergétique en fonction de la concentration en yttrium dans l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$. Contrairement au comportement observé dans le premier alliage, le gap de $Y_xLu_{1-x}N$ augmente progressivement avec la concentration en yttrium jusqu'à $x = 0,75$, puis diminue au-delà de cette valeur. Cette tendance non linéaire peut être analysée relativement à l'évolution du paramètre cristallin. En effet, dans l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$, le paramètre du réseau décroît avec l'augmentation de la concentration en scandium, tandis que dans l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$, il croît avec la teneur en yttrium. L'augmentation du paramètre cristallin entraîne généralement une diminution des recouvrements orbitaux entre les atomes voisins, ce qui favorise l'élargissement du gap énergétique. Inversement, au-delà d'une certaine concentration, la distorsion du réseau et les effets de désordre induisent un rapprochement des bandes de conduction et de valence, conduisant à une réduction du gap.

De la même manière que précédemment, le paramètre de désordre (bowing) a été évalué pour cet alliage et a été trouvé égal à $-1,286$ eV. Le signe négatif de ce paramètre s'explique par l'évolution opposée observée entre les deux alliages.

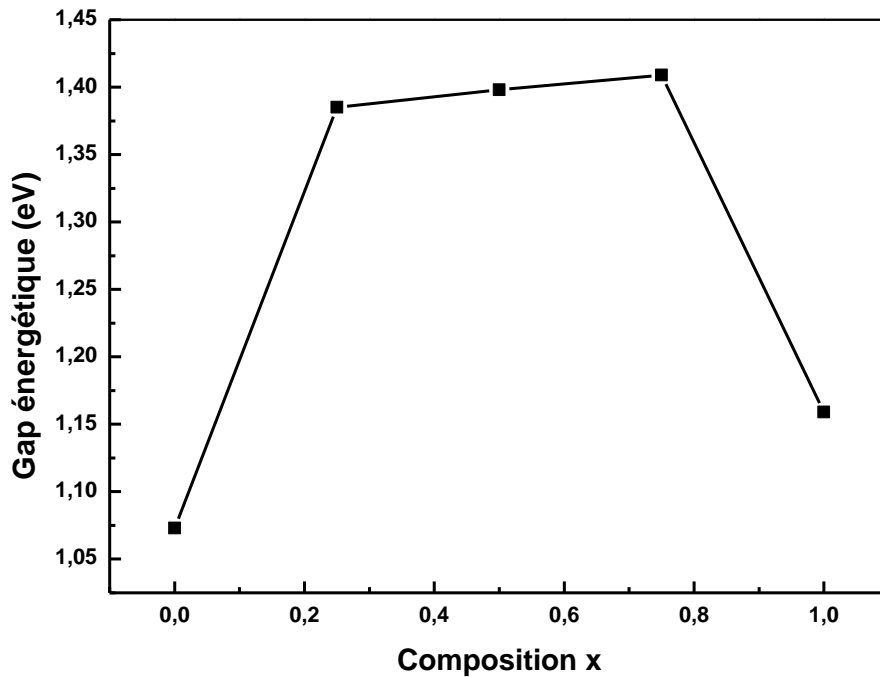


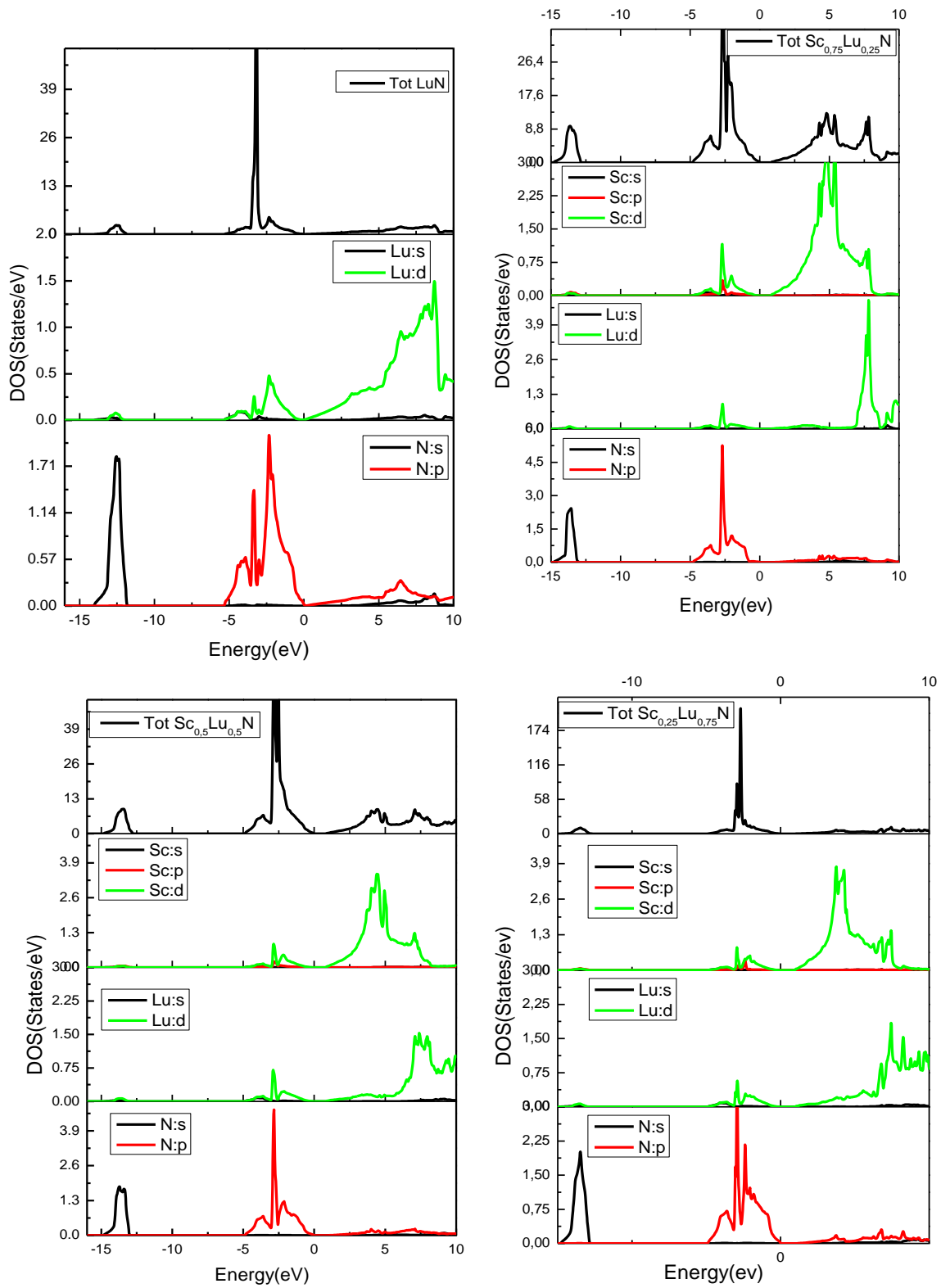
Figure IV. 17: Variation de la bande interdite pour les alliages ternaires $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction de la concentration

IV.III.2.2 Densité d'états

La densité d'états (DOS) constitue un outil essentiel pour identifier l'origine atomique et orbitale des différents états électroniques d'un matériau. Afin d'approfondir l'analyse des propriétés électroniques, nous avons calculé, à l'aide de l'approximation mBJ, les densités d'états partielles

(PDOS) ainsi que la densité d'états totale (TDOS) pour les composés binaires et les alliages ternaires. Les résultats obtenus pour $Sc_xLu_{1-x}N$ sont présentés à la Figure 18. Pour tous les matériaux étudiés, la densité d'états totale (TDOS) se répartit en trois grandes régions au sein de la bande de valence : une bande de basse énergie, une bande de haute énergie, et la bande de conduction (CB). Dans le cas du composé binaire ScN, la partie inférieure de la bande de valence, comprise entre $-14,11$ et $-11,96$ eV, est exclusivement dominée par les états s de l'azote. La partie supérieure, s'étendant de $-5,03$ eV jusqu'au niveau de Fermi, est principalement constituée des états p de l'azote, avec une contribution marginale des états d du scandium. Dans la bande de conduction, les états d du scandium prédominent, tandis que la contribution des états p de l'azote reste minoritaire. La comparaison de ces résultats avec les données DOS rapportées dans la littérature met en évidence des courbes de formes similaires à celles obtenues par Ekum et al. [38], ainsi qu'une bonne concordance avec les valeurs publiées par Gagui et al. [39].

Dans le composé LuN, la bande de valence se divise en deux zones. La partie basse (de -14,04 à -11,83 eV) est principalement constituée des orbitales s de l'azote. La partie haute (de -5,35 eV jusqu'au niveau de Fermi) est, elle, dominée par les orbitales p de l'azote, avec une faible contribution des orbitales d du lutécium. La bande de conduction est quant à elle majoritairement formée des orbitales d du lutécium, les orbitales p de l'azote n'y participant que marginalement.. Les spectres DOS obtenus dans cette étude pour LuN sont en bon accord avec les résultats théoriques antérieurs [62]. Les TDOS et PDOS des alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ présentent des caractéristiques similaires pour l'ensemble des concentrations x . Par souci de clarté, seules les courbes correspondant à l'alliage $\text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{N}$ sont analysées, en tant qu'exemple représentatif. La bande de valence de cet alliage présente une double origine : sa région basse (-14,69 à -13,00 eV) est dominée par les orbitales s de l'azote, tandis que sa région haute (-4,79 eV à E_F) est principalement formée des états p de l'azote, auxquels se mêlent les états d du scandium et du lutécium. En revanche, la bande de conduction est presque exclusivement formée par les états d du scandium et du lutécium, avec une faible contribution des orbitales p de l'azote. La nature covalente-ionique de ScN et LuN ressort clairement de l'analyse des PDOS : dans ScN, la forte hybridation entre les orbitales p de l'azote et les orbitales d du scandium révèle un caractère covalent prononcé, tandis que dans LuN, la faible hybridation et la prédominance des états d du lutécium traduisent une tendance plus marquée vers le caractère ionique. Les calculs de densité d'états offrent une compréhension approfondie de la structure électronique des matériaux, ce qui est essentiel pour prédire et optimiser leurs propriétés en vue de diverses applications.



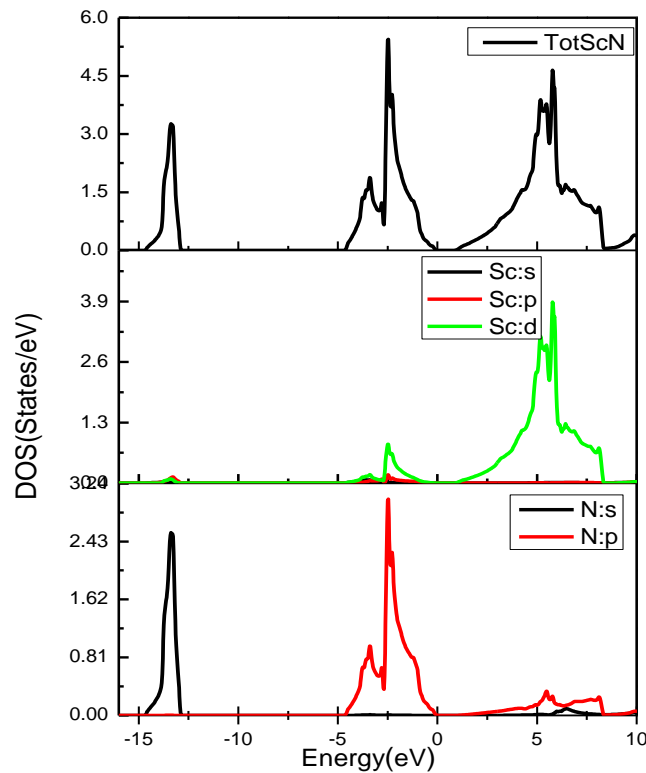
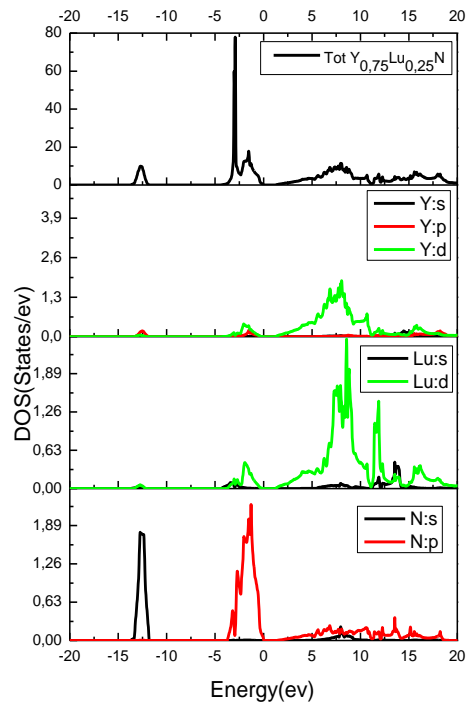
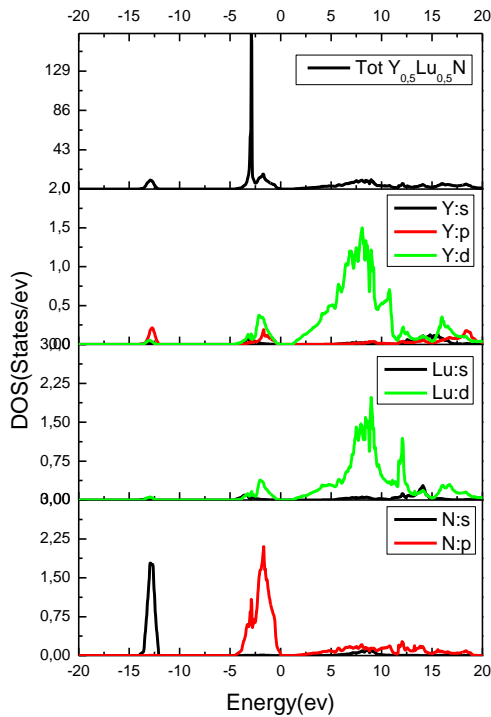
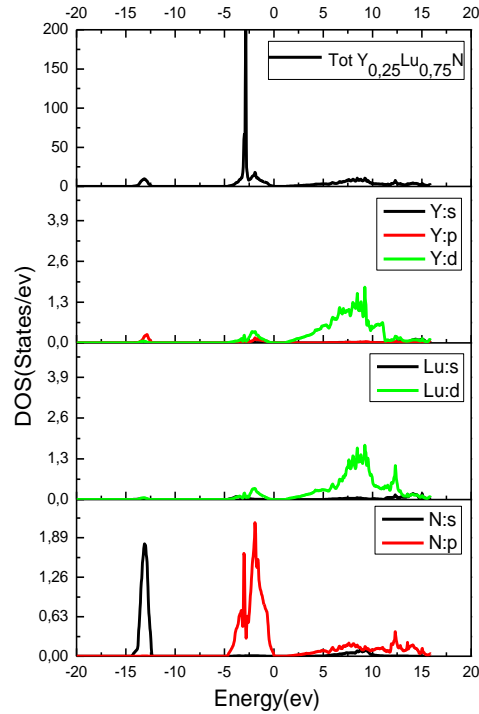
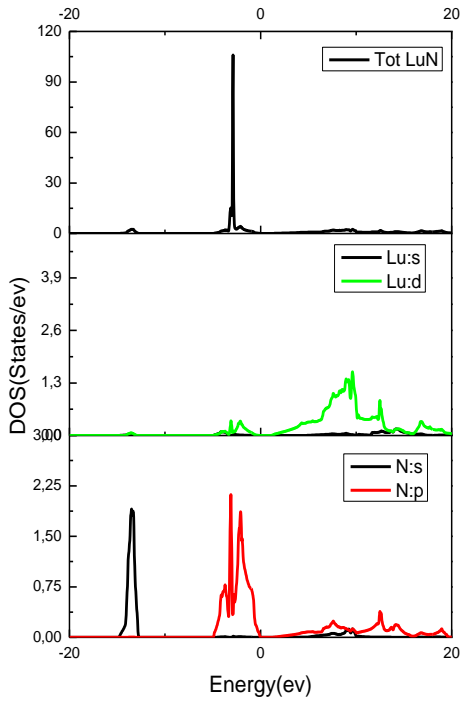


Figure IV.18: Calcul de la densité d'état totale et partielle du composé binaire ScN, du composé binaire LuN et de l'alliage ternaire $\text{Sc}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{N}$, $\text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{N}$, $\text{Sc}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{N}$.

La densité d'états totale et partielle de l'alliage $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, obtenue à partir des calculs mBJ, est présentée à la Figure 19. Pour le composé binaire LuN, la répartition des états électroniques apparaît similaire à celle observée dans l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$. Pour le composé binaire YN, la bande de valence la plus basse, comprise entre -14 et -10 eV, est entièrement dominée par les états s de l'azote. En revanche, la partie juste inférieure au niveau de Fermi, est constituée majoritairement des états p de l'azote, avec une faible contribution des états d de l'yttrium. Dans la bande de conduction, les états d d'yttrium sont prédominants, tandis que la contribution des états p de l'azote demeure marginale.

Les TDOS et PDOS des alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ présentent des caractéristiques globalement similaires pour toutes les concentrations x . Pour des raisons de clarté, l'analyse détaillée est limitée aux courbes de l'alliage $\text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{N}$. La bande de valence de cet alliage présente une structure en deux parties : la région inférieure, comprise entre $-14,62$ et $-12,36$ eV, est dominée par les orbitales s de l'azote, tandis que la région supérieure, s'étendant de $-4,93$ eV jusqu'au niveau de Fermi (E_F), est principalement constituée des états p de l'azote, avec une contribution significative des états d de l'Y et du Lu. La bande de conduction, quant à elle,

présente un caractère métallique marqué, étant largement dominée par les états *d* des métaux, les orbitales *p* de l'azote n'y participant que marginalement.



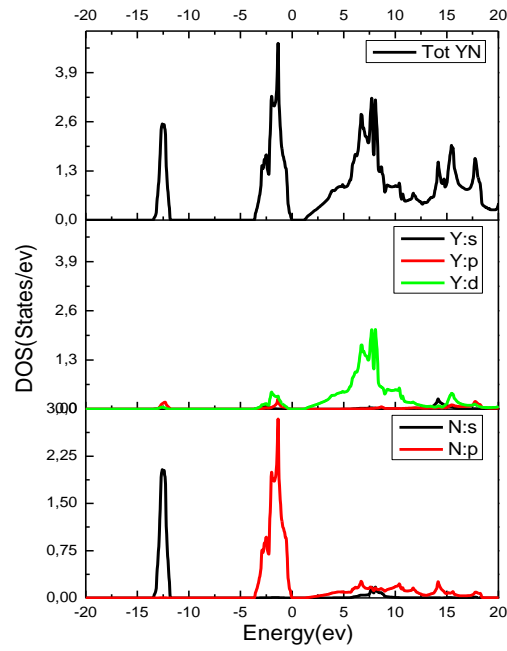


Figure IV.19: Calcul de la densité d'état totale et partielle du composé binaire YN, du composé binaire LuN et de l'alliage ternaire $Y_{0.25}Lu_{0.75}N$, $Y_{0.5}Lu_{0.5}N$, $Y_{0.75}Lu_{0.25}N$.

IV.IV. 1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux solides, intimement liées à leur structure électronique, résultent des excitations électroniques induites dans le cristal sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Elles traduisent la réponse des différents paramètres optiques à la fréquence des photons incidents, un aspect déterminant dans le choix des matériaux destinés aux dispositifs optoélectroniques. Au cœur de l'analyse optique se trouve la fonction diélectrique complexe dépendante de la fréquence, définie par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (21)$$

Les parties réelle et imaginaire, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement obtenues à partir de l'équation (22) et de la relation de Kramers–Kronig (équation 23) [74] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn'\rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (22)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (23)$$

où p représente l'opérateur quantité de mouvement et $\hbar\omega$ désigne l'énergie du photon incident.

À partir de ces composantes, il est possible de déduire d'autres grandeurs optiques importantes, telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, conformément aux équations (24) à (27) [75–77].

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (24)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (25)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (26)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (27)$$

Afin de calculer l'indice de réfraction statique, $\omega = 0$ est substitué à l'équation (25), ce qui donne l'expression suivante :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (28)$$

Pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ croît à partir de sa valeur statique $\varepsilon_1(0)$ et atteint un maximum de 8.724 (à 1.945 eV), 9.703 (à 1.646 eV), 9.972 (à 1.755 eV), 10.585 (à 1.727 eV) et 10.952 (à 2.027 eV) pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1, respectivement. Au-delà de ces valeurs maximales, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ devient négative dans les gammes d'énergie suivantes: (10.925–17.755 eV), (10.462–16.068 eV), (10.979–14.299 eV), (8.149–13.918 eV) et (7.932–11.823 eV) respectivement pour ces mêmes concentrations. Cependant pour l'alliage $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, les valeurs maximales de $\varepsilon_1(\omega)$ sont 8.722 (à 1.945 eV), 8.885 (à 1.782 eV), 8.915 (à 1.755 eV), 8.980 (à 1.700 eV) et 8.916 (à 1.727 eV) pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1, respectivement. $\varepsilon_1(\omega)$ devient négatif dans les domaines énergétiques suivants: (10.925–17.755 eV), (10.353–16.911 eV), (9.619–14.217 eV), (9.292–13.401 eV) et (9.020–12.911 eV), Nous remarquons un comportement similaire pour ces deux alliages.

Il est bien établi que lorsque $\varepsilon_1(\omega)$ devient négatif, les ondes électromagnétiques ne peuvent plus se propager dans le matériau, ce qui entraîne une forte réflexion dans ces régions

spectrales, cela indique que le matériau réfléchit plutôt qu'il ne transmet les ondes électromagnétiques dans ces domaines. Dans ce cas, il agit comme un miroir en réfléchissant les ondes incidentes plutôt qu'en les transmettant. Par conséquent, les composés présentent des caractéristiques métalliques, car dans les métaux les électrons libres interagissent avec le champ électromagnétique et induisent une réponse diélectrique négative, empêchant la transmission de la lumière. Cette propriété peut être avantageuse pour certaines applications optoélectroniques notamment pour la conception de filtres optiques capables de transmettre ou de réfléchir sélectivement certaines longueurs d'onde.

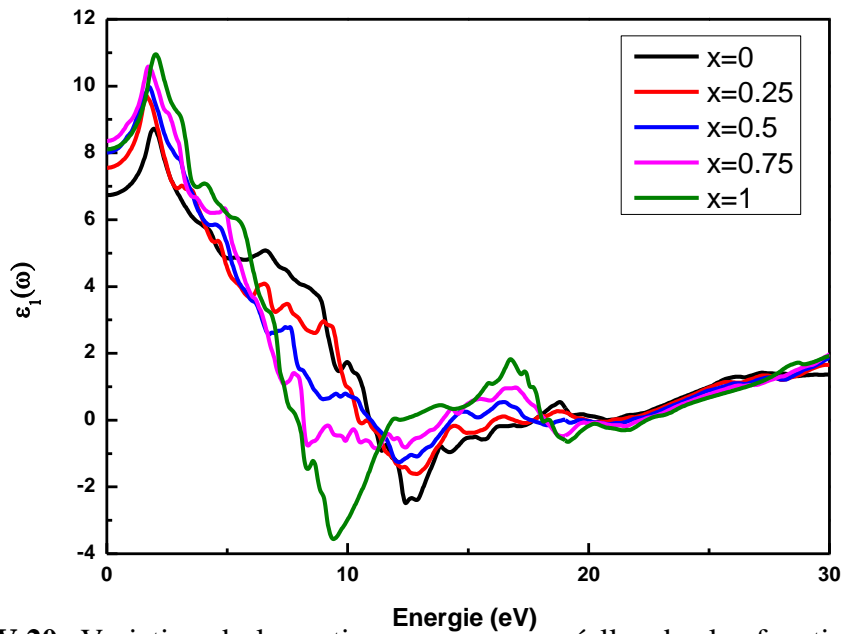


Figure IV.20: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

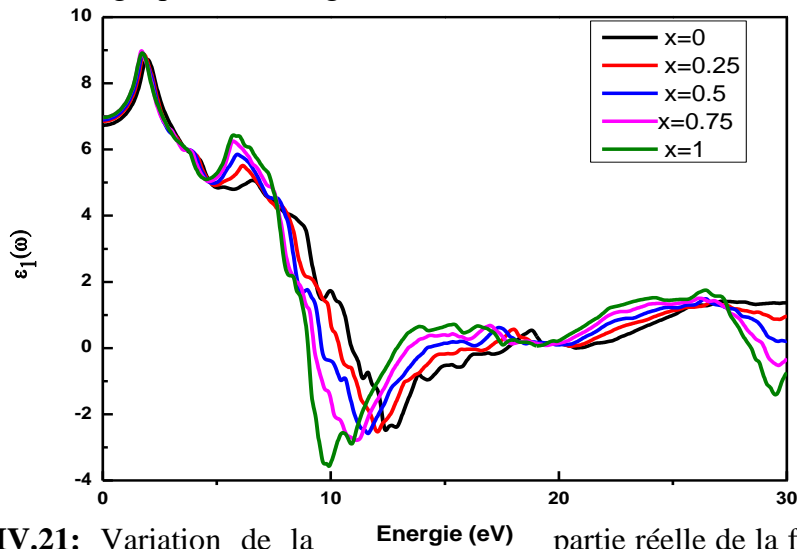


Figure IV.21: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

En outre, ces matériaux peuvent également être utilisés comme écrans de protection contre les rayonnements électromagnétiques de haute énergie. Par ailleurs, pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, $\epsilon_1(\omega)$ s'annule aux énergies de 10,898 eV, 10,435 eV, 10,952 eV, 8,149 eV et 7,904 eV pour $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1, respectivement. Dans le cas de $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, cette grandeur devient nulle aux énergies de 10,818 eV, 10,381 eV, 9,619 eV, 9,265 eV et 9,020 eV. L'annulation de $\epsilon_1(\omega)$ explique une absence de dispersion, associée à une absorption maximale à ces énergies. Au-delà, $\epsilon_1(\omega)$ croît progressivement pour atteindre de faibles valeurs positives dans les domaines de haute énergie. En outre, les valeurs obtenues de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ pour $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ sont présentées dans les tableaux 11 et 12, respectivement et sont comparées à d'autres données théoriques. Il existe par ailleurs une relation entre la bande interdite E_g et $\epsilon_1(0)$, proposée Penn [78], selon laquelle $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle au carré du gap énergétique E_g :

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (29)$$

où $\hbar\omega_p$ désigne la fréquence plasmon des électrons de valence. Par conséquent, une augmentation de la largeur de bande interdite conduit à une diminution de la constante diélectrique statique, et inversement. Cette relation confirme nos observations issues des calculs de bandes interdites. Pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, notre valeur obtenue $\epsilon_1(0)$ pour ScN concorde bien avec celle rapportée dans la Réf [37] utilisant le même schéma mBJ, et elle est inférieure à celle de la Réf [74] qui repose sur l'approximation GGA. Ce résultat est cohérent avec la tendance connue de la GGA à sous-estimer la largeur de bande interdite. Concernant l'autre composé binaire, LuN, ainsi que les ternaires $\text{Sc}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{N}$, $\text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{N}$, et $\text{Sc}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{N}$, aucun résultat comparatif n'est disponible dans la littérature à notre connaissance. Par conséquent, les valeurs obtenues sont prédictives et peuvent servir de base pour de futures recherches sur ces matériaux. Pour le deuxième alliage $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, la seule valeur disponible pour comparaison concerne le composé YN, rapportée par Gagui et al. [58], et elle présente une bonne concordance avec notre résultat.

La composante imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ pour les matériaux étudiés est représentée aux figures 22 et 23. Pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, nos résultats montrent que les premiers points critiques, également appelés seuils d'absorption fondamentale, apparaissent aux énergies de 1.102 eV, 0.884 eV, 0.775 eV, 0.723 eV, 0.951 eV pour LuN, $\text{Sc}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{N}$, $\text{Sc}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{N}$, $\text{Sc}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{N}$ et ScN, respectivement.

Tableau IV.11: Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$ des alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, confrontés à d'autres travaux théoriques.

Matériaux		$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
$\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$			
x=0	Ce travail	6.734	2.595
x =0.25	Ce travail	7.555	2.748
x =0.5	Ce travail	8.015	2.831
x =0.75	Ce travail	8.354	2.891
x =1	Ce travail	8.107	2.847
	Autre travail	8.067 ^a , 12.66 ^b	3.56 ^b

^a Ref [39] mBJ, ^b Ref [40] GGA

Tableau IV.12: Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et indice de réfraction $n(0)$ des alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, confrontés à d'autres travaux théoriques.

Matériaux		$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
$\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$			
x=0	Ce travail	6.734	2.594
x =0.25	Ce travail	6.852	2.617
x =0.5	Ce travail	6.898	2.626
x =0.75	Ce travail	6.965	2.639
x =1	Ce travail	6.965	2.639
	Autre travail	6.920 ^a	

^a Ref [58] mBJ

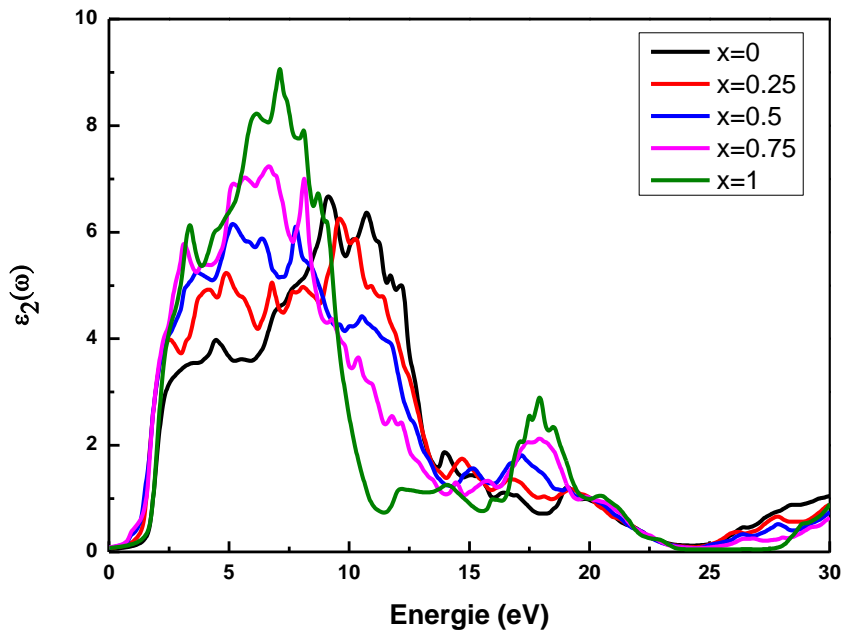


Figure IV.22: Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$

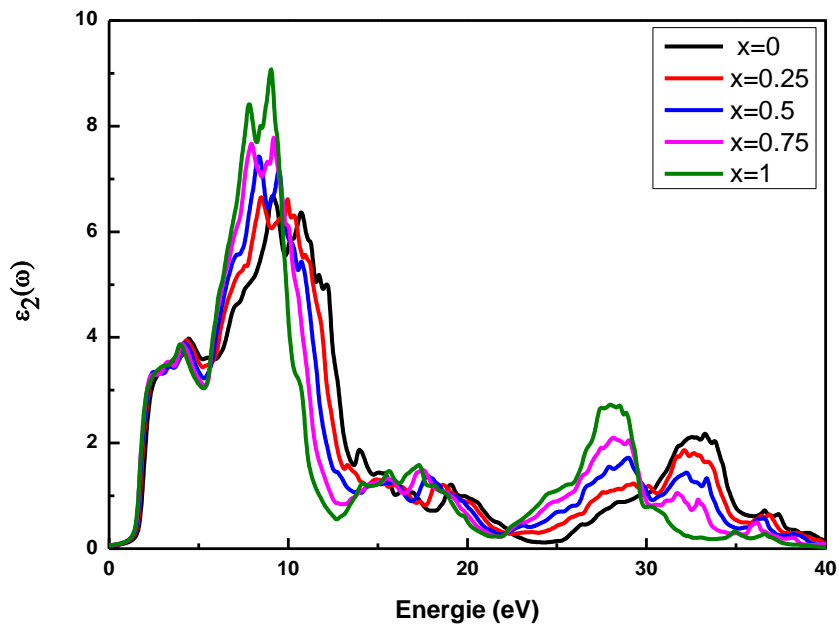


Figure IV.23 : Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

Concernant $Y_xLu_{1-x}N$, ces points critiques apparaissent aux énergies, 1.102 eV, 1.346 eV, 1.374 eV, 1.375 eV et 1.183 eV pour LuN , $Y_{0,25}Lu_{0,75}N$, $Y_{0,5}Lu_{0,5}N$, $Y_{0,75}Lu_{0,25}N$ et YN . Ces valeurs correspondent au seuil des transitions optiques directes entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM). Elles sont en bon accord avec les largeurs de bande interdite obtenues par nos calculs mBJ, confirmant ainsi la cohérence entre l'analyse de la structure électronique et la réponse optique. Ce résultat souligne que l'absorption optique dans ces composés est fortement déterminée par la nature de la transition fondamentale, et qu'elle peut être ajustée par l'ingénierie de composition dans les alliages étudiés. Au-delà de ce seuil, et pour toutes les compositions considérées dans les deux alliages, $\epsilon_2(\omega)$ croît rapidement et atteint un maximum marqué dans la région de l'ultraviolet, ce qui rend ces matériaux particulièrement intéressants pour le développement de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans le domaine UV, tels que les détecteurs, filtres et émetteurs. Par ailleurs, la présence de plusieurs pics secondaires de $\epsilon_2(\omega)$, situés entre 3 et 15 eV, traduit l'existence de transitions électroniques interbandes plus complexes impliquant différents états des bandes de valence et de conduction. Finalement, pour des hautes énergies $\epsilon_2(\omega)$ tend progressivement vers zéro, montrant ainsi que le matériau devient transparent dans ces régions spectrales. Cette évolution caractéristique conforte le potentiel des alliages étudiés pour des applications optiques sélectives.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un paramètre optique crucial, il est lié aux interactions atomiques microscopiques. Sa connaissance permet l'interprétation de diverses données spectroscopiques. La capacité à évaluer la transparence des matériaux selon le spectre lumineux fait de ce paramètre un facteur clé pour les propriétés optiques des technologies optoélectroniques, photoniques et photovoltaïques.. Les figures 24 et 25 illustrent l'évolution de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les matériaux considérés. Pour la majorité des compositions, les valeurs maximales de $n(\omega)$ apparaissent dans le domaine du visible, à l'exception de l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$ pour $x = 0,25$, où le maximum est observé dans l'infrarouge. Pour $Sc_xLu_{1-x}N$, les valeurs maximales atteignent 2,966 (à 1,972 eV), 3,125 (à 1,646 eV), 3,178 (à 1,782 eV), 3,269 (à 1,782 eV) et 3,326 (à 2,054 eV) pour $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et $1,0$, respectivement. Dans le cas de $Y_xLu_{1-x}N$, les maxima sont de

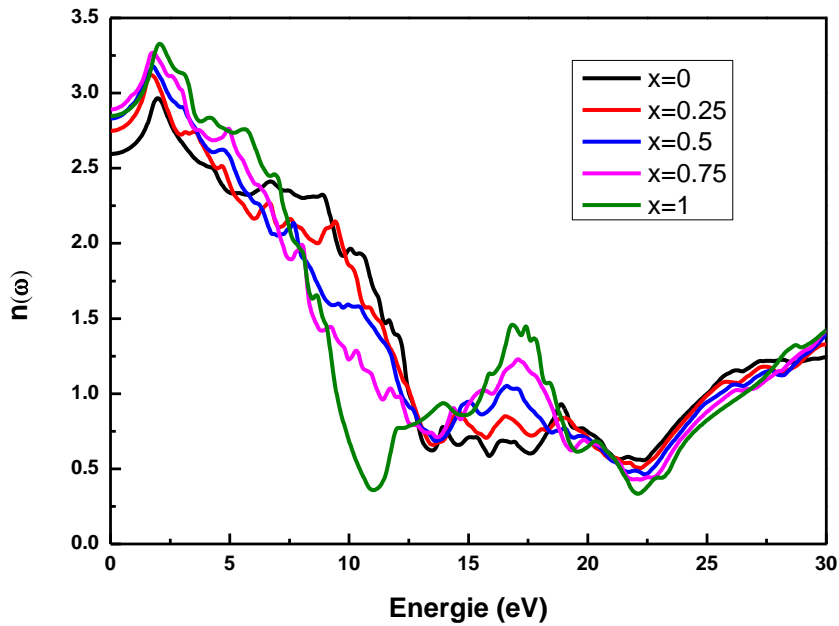


Figure IV.24 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

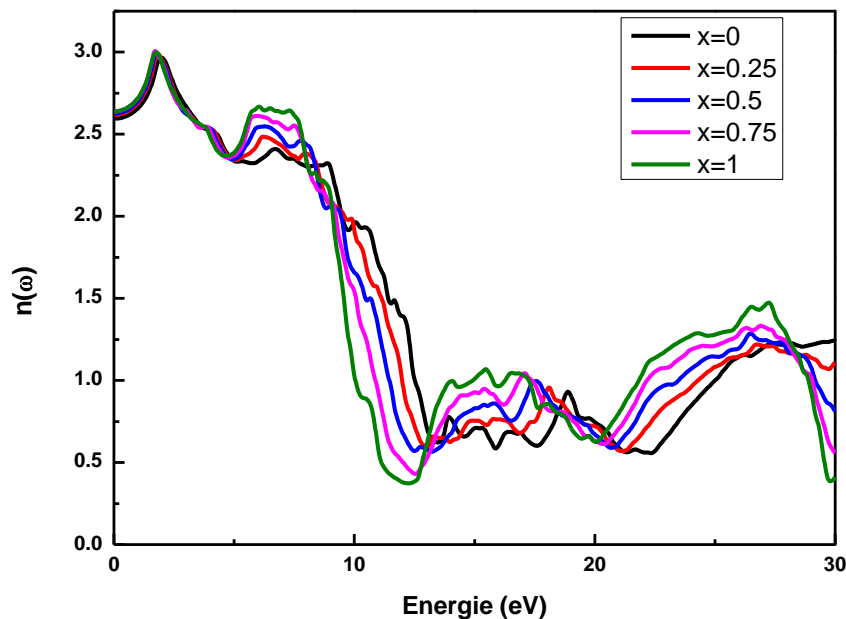


Figure IV.25: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

2,966 (à 1,972 eV), 2,990 (à 1,809 eV), 2,995 (à 1,755 eV), 3,005 (à 1,700 eV) et 2,998 (à 1,782 eV) pour $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.0 , respectivement.

Les valeurs statiques, présentées dans le Tableau 9, pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ augmentent avec la composition x jusqu'à $x=0.75$ puis diminuent en s'approchant de $x=1$. Cette évolution suit la tendance observée pour $\epsilon_1(\omega)$, ceci n'est pas surprenant puisque $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$. Pour ScN ,

le résultat concorde avec la valeur rapportée par Gagui et al.[58]. Concernant l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$, la valeur statique de l'indice de réfraction augmente avec la croissance de la composition. Nous remarquons que pour $x = 0.75$ et $x = 1$, les indices statiques sont égales. Dans la région ultraviolette (correspondant aux énergies élevées des photons), l'indice de réfraction $n(\omega)$ demeure faible.

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des paramètres fondamentaux pour la conception et l'évaluation des dispositifs optoélectroniques, en particulier ceux destinés aux applications photovoltaïques. En effet, il permet de déterminer la capacité d'un matériau à absorber la lumière incidente et à convertir l'énergie photonique en énergie électronique. Les spectres d'absorption des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ et $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction de l'énergie des photons sont présentés dans les figures 26 et 27, respectivement. D'après ces courbes, pour les deux alliages considérés, l'absorption lumineuse commence dans la région infrarouge, ce qui s'explique par leur nature semi-conductrice et la faible largeur de leur bande interdite. Il est à noter que le seuil d'absorption correspond à la valeur du gap énergétique du matériau semi-conducteur. Pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$, le coefficient d'absorption augmente rapidement et atteint sa valeur maximale dans la région ultraviolette avec une absorption maximale aux énergies de 12,340 eV, 12,612 eV, 11,959 eV, 18,598 eV et 18,680 eV pour $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et $1,00$, respectivement. Pour l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$, l'absorption maximale se produit aux énergies 34.299 eV, 33.959 eV, 33.483 eV, 29.211 eV et 29.102 eV pour $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et $1,00$, respectivement. Lorsque x augmente, l'absorption maximale tend à se produire aux basses énergies. Pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$, l'absorption est importante jusqu'à une énergie de 23 eV, en revanche, pour l'autre alliage, l'absorption est importante à partir de l'énergie de 25 eV. Ces pics d'énergie proviennent directement de la transition électronique interbande qui se produit de la bande de valence à la bande de conduction. Plusieurs pics d'intensité

légèrement inférieure.

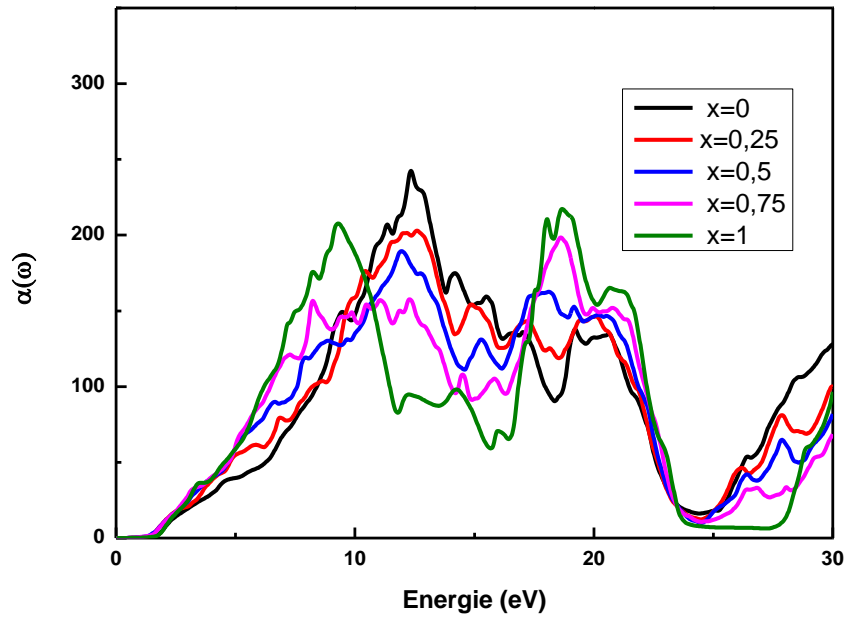


Figure IV.26: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$

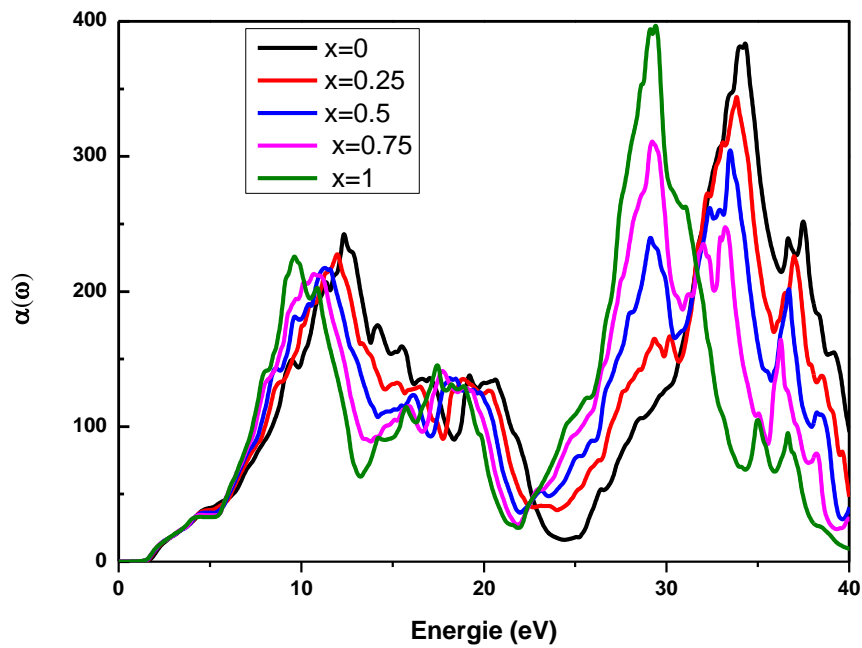


Figure IV. 27 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$

sont proches du pic principal, ce qui indique la présence d'une forte région d'absorption dans une large gamme d'énergie proche du pic principal.

La fonction de perte d'énergie représente l'énergie perdue lors de l'interaction inélastique entre les électrons rapides et le milieu. Elle nous informe sur les transitions interbandes ainsi que sur les excitations électroniques collectives, telles que les plasmons. Les pics observés dans le spectre de la fonction de perte d'énergie correspondent généralement aux fréquences plasmoniques qui caractérisent le matériau. Ainsi, l'analyse de cette fonction est cruciale pour comprendre les propriétés optiques des matériaux. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ est illustrée à la figure 28. Elle présente un pic principal situé autour de 22 eV pour l'ensemble des compositions étudiées. Ce pic correspond à la fréquence plasmonique caractéristique, c'est-à-dire à la fréquence plasma pour laquelle la partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_2(\omega)$, atteint un minimum tandis que la partie réelle, $\varepsilon_1(\omega)$, s'annule. Ce comportement explique la résonance collective des électrons de valence, marquant ainsi la principale perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau. La position de ce pic renseigne sur la densité électronique du système, paramètre essentiel pour la compréhension des propriétés optiques et électroniques des matériaux. La variation de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ est montrée sur la figure 29. Le pic principal pour ces alliages est situé autour de 40 eV. Les différents taux de substitution (x) influencent nettement l'intensité et la position des pics principaux, qui sont liés aux résonances plasmoniques dans le matériau. L'augmentation de x fait apparaître des pics plus marqués, notamment dans la région de 30 à 40 eV. Cette optimisation de la réponse plasmonique par modification de la composition chimique offre un potentiel intéressant dans la conception de dispositifs optoélectroniques avancés.

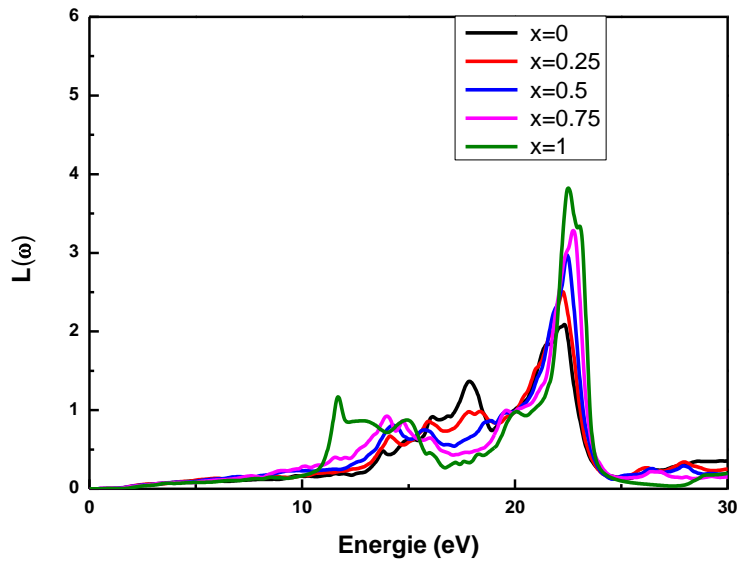


Figure IV.28: Comportement de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

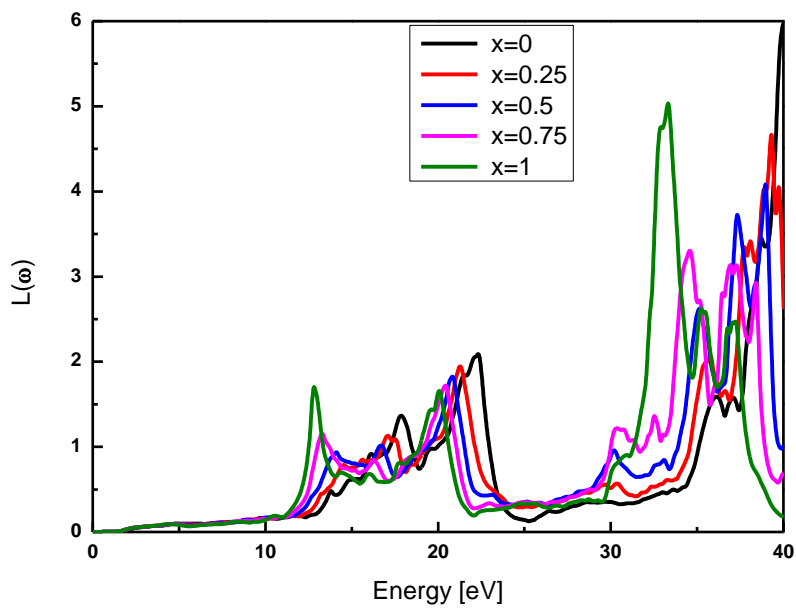


Figure IV.29: Comportement de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$.

IV.V Les propriétés Thermoélectriques

Les matériaux à effet thermoélectrique (TE) font l'objet d'une attention particulière du fait de leur aptitude à assurer la conversion réversible chaleur-électricité. Ils offrent la possibilité de transformer l'énergie thermique perdue en énergie électrique utile. Le rendement de conversion est caractérisé par le facteur de mérite $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ du matériau, avec S le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique, κ la conductivité thermique globale et T la température d'évaluation des propriétés physiques.

Les propriétés thermoélectriques ont été calculées à l'aide du code BoltzTraP dans l'approximation du temps de relaxation constant. Les propriétés calculées ont été représentées graphiquement en fonction du potentiel chimique aux températures de 300 K. Avant de présenter les résultats de nos calculs, il est utile de rappeler brièvement la signification du potentiel chimique et les facteurs qui déterminent sa valeur. Le potentiel chimique (μ) détermine la position du centre de la distribution de Fermi-Dirac. Pour les électrons, la probabilité d'occupation d'un état quantique d'énergie E est régie par la statistique de Fermi-Dirac : $f(E) = 1/(1+\exp((E-\mu)/kT))$, où μ est le potentiel chimique. Le nombre total d'électrons par unité de volume dans un cristal s'obtient par l'intégrale : $n = \int_0^\infty f(E, T, \mu)D(E)dE$, où $D(E)$ est la densité d'états et $f(E, T, \mu)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac. La position du potentiel chimique joue un rôle crucial dans les propriétés de transport : elle détermine quels électrons des bandes de valence ou de conduction participent au transport électronique, influençant ainsi la conductivité et le coefficient Seebeck.. Le dopage ou la substitution sont utilisés pour manipuler le potentiel chimique en variant le nombre d'électrons de valence dans les composés et alliages [79]. La figure 30 illustre la dépendance du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique ($\mu-E_f$) pour l'alliage $Sc_xLu_{1-x}N$ à 300 K, pour différentes concentrations de scandium ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). Les valeurs maximales positives du coefficient Seebeck atteignent environ 3.446×10^{-5} V/K pour $x = 0$ et 6.814×10^{-5} V/K pour $x = 0.25$. 3.787×10^{-5} V/K pour $x = 0.5$ et 8.133×10^{-5} V/K pour $x = 0.75$ et 5.540×10^{-5} V/K pour $x = 1$. Les valeurs minimales négatives sont d'environ $-2,815 \times 10^{-5}$ V/K pour $x = 0$, -6.984×10^{-5} V/K pour $x = 0.25$, -3.819×10^{-5} V/K pour $x = 0.5$, -7.671×10^{-5} V/K pour $x = 0.75$, et -5.816×10^{-5} V/K pour $x = 1$. Toutes les compositions manifestent le profil en cuvette distinctif des semiconducteurs, avec un changement de signe du coefficient Seebeck au niveau de Fermi ($\mu-E_f = 0$), marquant la transition entre conduction de type p ($S > 0$) et type n ($S < 0$). La concentration optimale $x = 0.75$ présente les amplitudes les plus

importantes tant pour les valeurs positives que négatives, confirmant son potentiel supérieur pour les applications thermoélectriques. Donc, cette investigation souligne l'importance cruciale de la formulation chimique sur les phénomènes de transport des charges, un dosage approprié du scandium conduisant à une maximisation des performances thermoélectriques grâce à l'enhancement du coefficient Seebeck. Parcontre, Le graphe 31 montre l'évolution du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_f$) pour l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$ selon différentes concentrations de yttrium (x : 0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1). On constate que le coefficient Seebeck change de signe autour du niveau de Fermi, traduisant une transition entre conduction de type p et de type n. L'amplitude maximale de S est atteinte pour la composition pure en yttrium ($x = 1$), où les valeurs extrêmes dépassent $\pm 2,0 \times 10^{-4}$ V/K. Par ailleurs, l'augmentation du taux de yttrium dans l'alliage accentue la réponse thermoelectrique, avec des pics plus prononcés. Cette tendance met en évidence le rôle majeur de la composition dans l'optimisation des performances thermoelectriques, et souligne l'intérêt des alliages riches en yttrium pour des applications nécessitant une efficacité accrue.

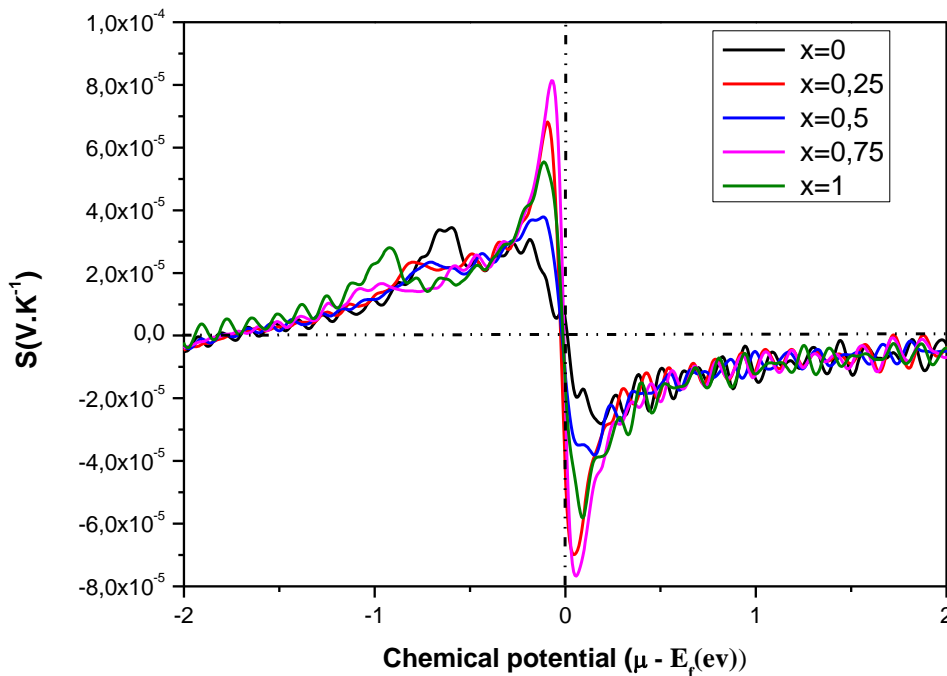


Figure IV.30 : Dépendance du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique pour $Sc_xLu_{1-x}N$.

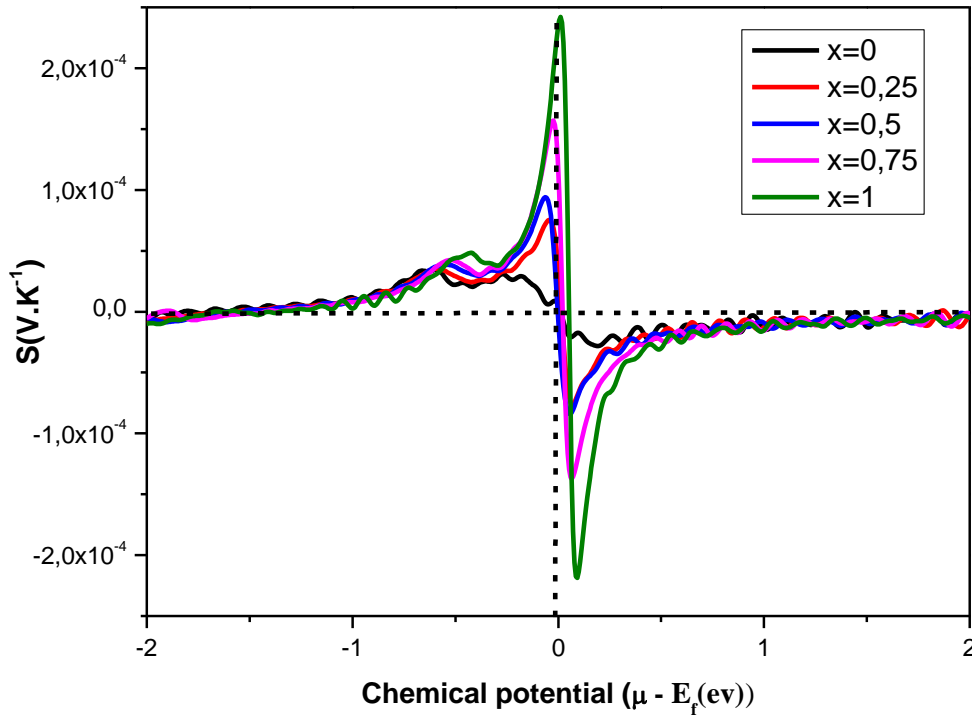


Figure IV.31 : Dépendance du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique pour l'alliage $Y_xLu_{1-x}N$

La dépendance du facteur de puissance (PF) en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_f$) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ à 300 K (figure 32), pour différentes concentrations de scandium ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Pour toutes les compositions, le facteur de puissance présente des pics prononcés lorsque le potentiel chimique s'éloigne du niveau de Fermi dans la région négative. Le maximum absolu est atteint pour le composé pur ScN ($x=1$), avec une valeur d'environ $3,5 \times 10^{11} \text{ W} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ autour de $\mu - E_f \approx -0,8 \text{ eV}$. Le composé pur LuN ($x=0$) présente également des pics comparables à des positions similaires, avec des valeurs légèrement inférieures. Les compositions intermédiaires ($x = 0,25, 0,5, 0,75$) montrent des performances nettement inférieures, avec des valeurs maximales ne dépassant généralement pas $2 \times 10^{11} \text{ W} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le facteur de puissance diminue drastiquement près du niveau de Fermi ($\mu - E_f = 0 \text{ eV}$) et reste faible dans la région positive du potentiel chimique pour toutes les compositions. Ces résultats indiquent que la performance thermoélectrique est optimale pour les compositions pures, particulièrement ScN , et peut être maximisée en ajustant le potentiel chimique vers la région $\mu - E_f \approx -0,8 \text{ eV}$. La maîtrise précise du dopage et de la concentration des porteurs est donc essentielle pour positionner le niveau de Fermi dans cette région optimale et maximiser les performances thermoélectriques des alliages $Sc_xLu_{1-x}N$.

Pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ l'évolution du facteur de puissance (PF) en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_f$) illustre dans la Figure 33 à différentes concentrations de yttrium ($x=0,0,25,0,5,0,75, 1$). Toutes les courbes montrent un pic marqué de PF dans la région comprise entre $-0,5$ et $-1,0$ eV du potentiel chimique. La valeur maximale la plus élevée est observée pour le composé pur YN ($x=1$), avec des valeurs dépassant $4 \times 10^{11} \text{ W} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, indiquant une efficacité thermoelectrique supérieure pour ce matériau. Les autres compositions présentent également des pics significatifs, bien que moins prononcés. Autour du niveau de Fermi, toutes les valeurs de PF chutent fortement. Ces oscillations traduisent la sensibilité du facteur de puissance aux variations de la structure électronique des alliages. Ces résultats montrent que l'optimisation des performances thermoelectriques passe par un enrichissement en yttrium ainsi qu'un ajustement précis de la concentration en porteurs afin de positionner le potentiel chimique au niveau du pic de PF. Ainsi, la maîtrise de la composition et des conditions électroniques est essentielle pour maximiser l'efficacité des alliages nitrurés $Y_xLu_{1-x}N$ dans des applications thermoelectriques.

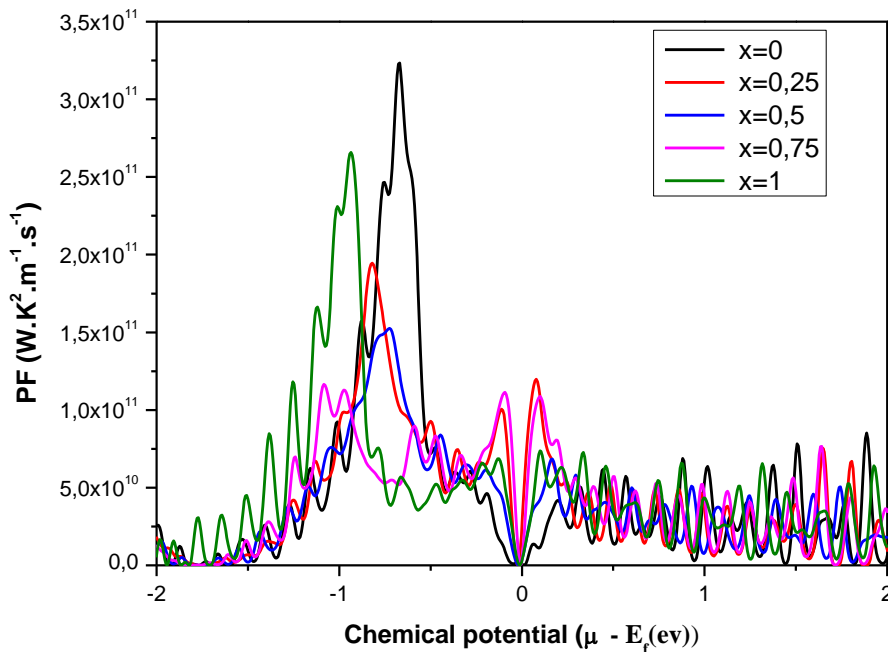


Figure IV.32 : Facteur de puissance (PF) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique .

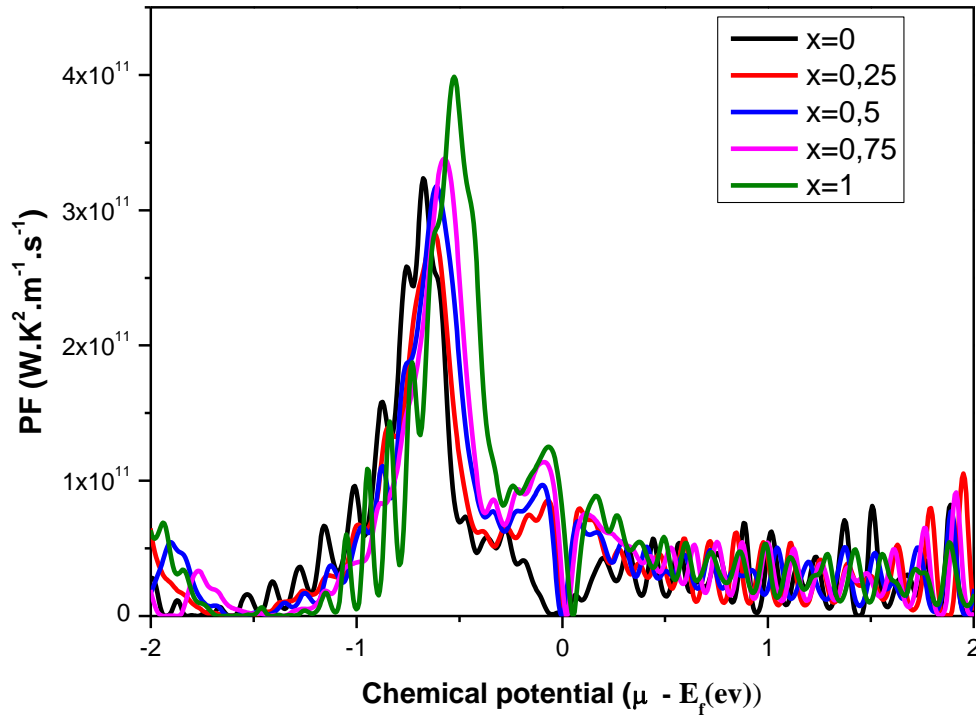


Figure IV.33: Facteur de Pauer pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.

L'évolution du facteur de mérite thermoelectrique (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ à 300K, selon différentes concentrations en scandium ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) présente dans figure 34. On observe que le facteur ZT atteint des valeurs maximales nettement marquées à proximité du niveau de Fermi, avec un sommet pour la composition $x = 0,75$ (courbe rose), où ZT avoisine 0,20. Les compositions intermédiaires ($x = 0,25$ et $0,5$) montrent également des pics importants, mais inférieurs à celui obtenu pour $x = 0,75$. Les composés purs, LuN ($x = 0$) et ScN ($x = 1$), présentent des valeurs de ZT plus faibles. Cette forte sensibilité des performances autour du niveau de Fermi souligne l'importance d'un ajustement précis de la concentration en scandium et du potentiel chimique pour optimiser l'efficacité thermoelectrique du matériau. Ainsi, l'alliage $Sc_{0,75}Lu_{0,25}N$ se révèle le plus efficace à 300K, ce qui en fait un candidat privilégié pour les applications thermoelectriques. Pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ à différentes concentrations de yttrium ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Le facteur ZT (figure 35) atteint un maximum marqué à proximité du niveau de Fermi pour toutes les compositions, avec un pic particulièrement prononcé pour le nitrure de yttrium pur ($x = 1$), où ZT approche 0,65. Les compositions intermédiaires et le nitrure de lutétium pur ($x = 0$) présentent également des maxima significatifs, quoique moins

élevés. Cette tendance indique que l'efficacité thermoelectrique augmente avec la teneur en yttrium. La forte sensibilité de ZT autour du niveau de Fermi souligne l'importance d'un contrôle précis de la concentration en porteurs et de la composition pour optimiser les performances thermoelectriques. Ainsi, les alliages riches en yttrium constituent des candidats particulièrement prometteurs pour des applications thermoelectriques performantes.

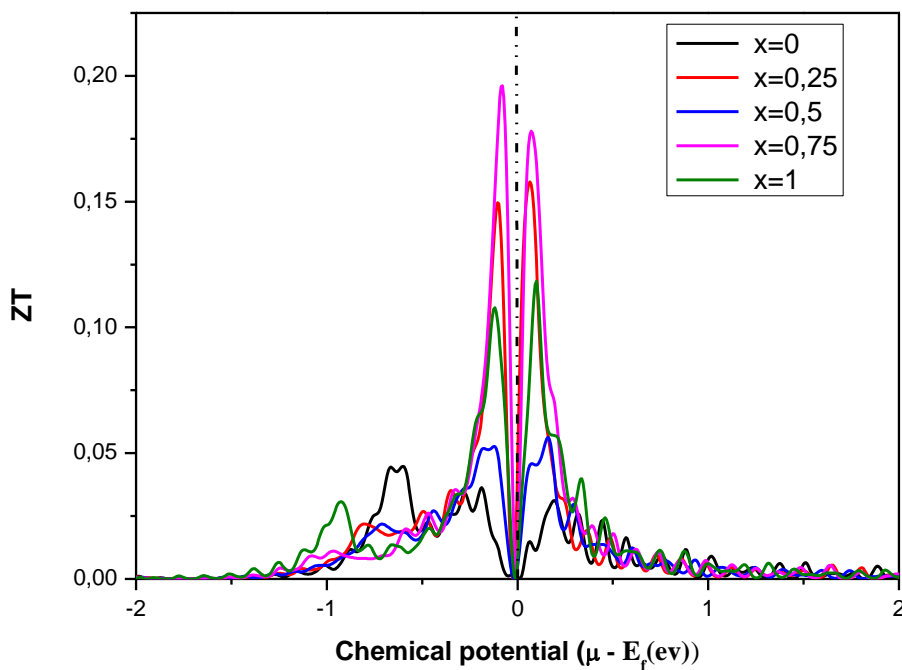


Figure IV.34 Figure de mérite thermoélectrique (ZT) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.

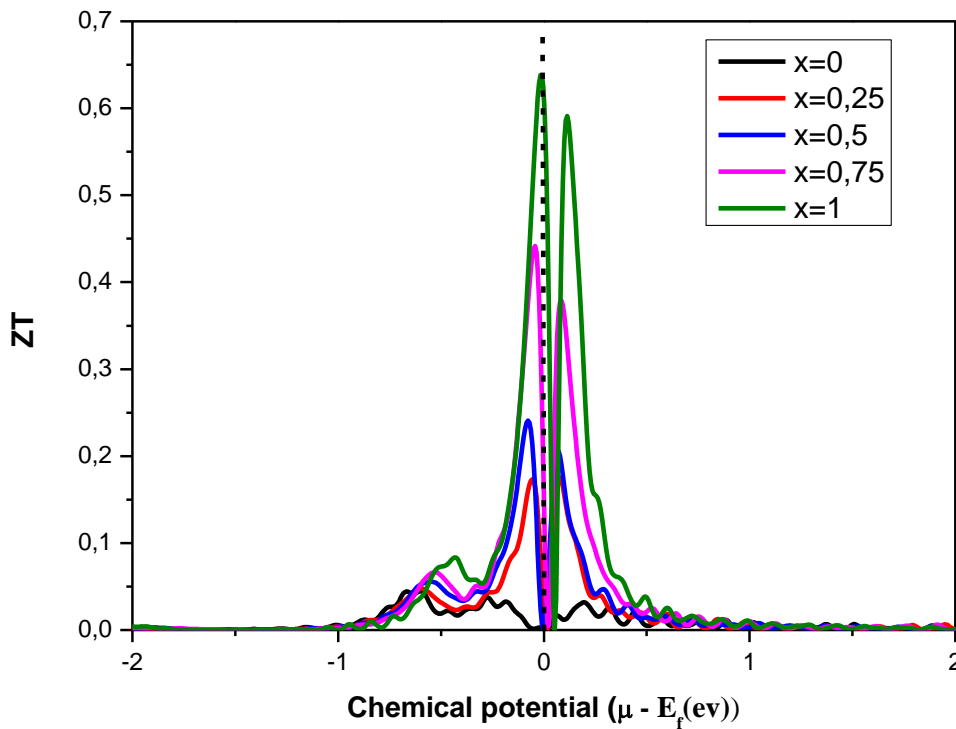


Figure 35 :Figure de mérite thermoélectrique (ZT) pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.

L'évolution de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) pour les alliages $Sc_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique à différentes concentrations de scandium ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) à 300 K présente dans la figure 36 montre que l'ensemble des courbes présente le profil caractéristique en forme de U des matériaux semiconducteurs, avec un minimum prononcé au niveau de Fermi. Le nitrure de lutétium pur ($x = 0$) affiche la conductivité thermique électronique la plus élevée, atteignant environ $8 \times 10^{15} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la région de potentiel chimique négatif, correspondant à la conduction par les trous. L'augmentation progressive de la teneur en scandium entraîne une diminution des valeurs maximales, les compositions intermédiaires présentant des pics d'environ $6-7 \times 10^{15} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Toutes les courbes convergent vers une conductivité thermique quasi-nulle au niveau de Fermi, confirmant le comportement semiconducteur intrinsèque du matériau. Cette dépendance de la conductivité thermique électronique à la composition en scandium est cruciale pour l'optimisation des performances thermoélectriques, car la réduction de la conductivité thermique, tout en maintenant une conductivité électrique adéquate, contribue à améliorer le facteur de mérite ZT des dispositifs thermoélectriques basés sur ces alliages nitrurés.

Pour la conductivité électrique (σ/τ) montré dans la figure 37 L'ensemble des profils suit la tendance en U typiquement associée aux propriétés des semiconducteurs, avec un minimum prononcé au niveau de Fermi. Le nitrure de lutétium pur ($x = 0$) affiche la conductivité électrique la plus élevée, atteignant environ $1,2 \times 10^{21} \Omega^{-1} \mu^{-1} \sigma^{-1}$ dans la région de potentiel chimique négatif, correspondant à une conduction de type p dominée par les trous. L'augmentation progressive de la teneur en scandium entraîne une diminution des valeurs maximales de conductivité, les compositions intermédiaires présentant des pics d'environ $8-9 \times 10^{20} \Omega^{-1} \mu^{-1} \sigma^{-1}$. Toutes les courbes convergent vers une conductivité quasi-nulle au niveau de Fermi, confirmant le comportement semiconducteur intrinsèque du matériau. Cette dépendance de la conductivité électrique à la composition en scandium est essentielle pour l'optimisation des propriétés de transport électronique dans les applications thermoelectriques, le nitrure de lutétium pur s'avérant particulièrement avantageux pour les dispositifs nécessitant une conductivité électrique élevée, notamment dans les configurations de type p.

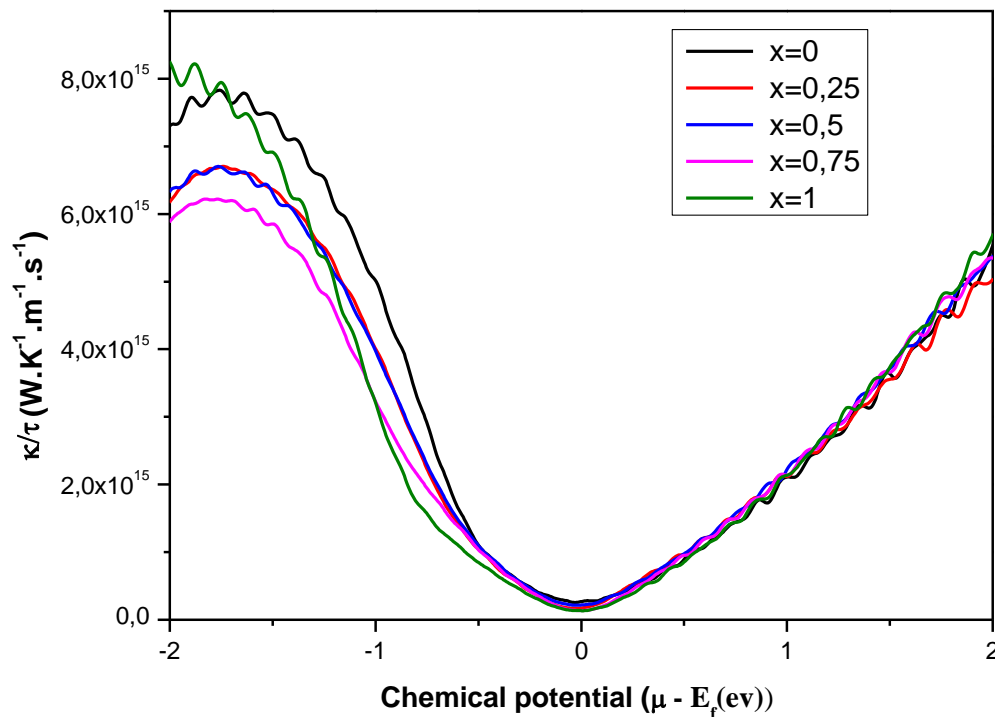


Figure IV.36 : Conductivité thermique électronique (κ/τ) pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ en fonction du potentiel chimique.

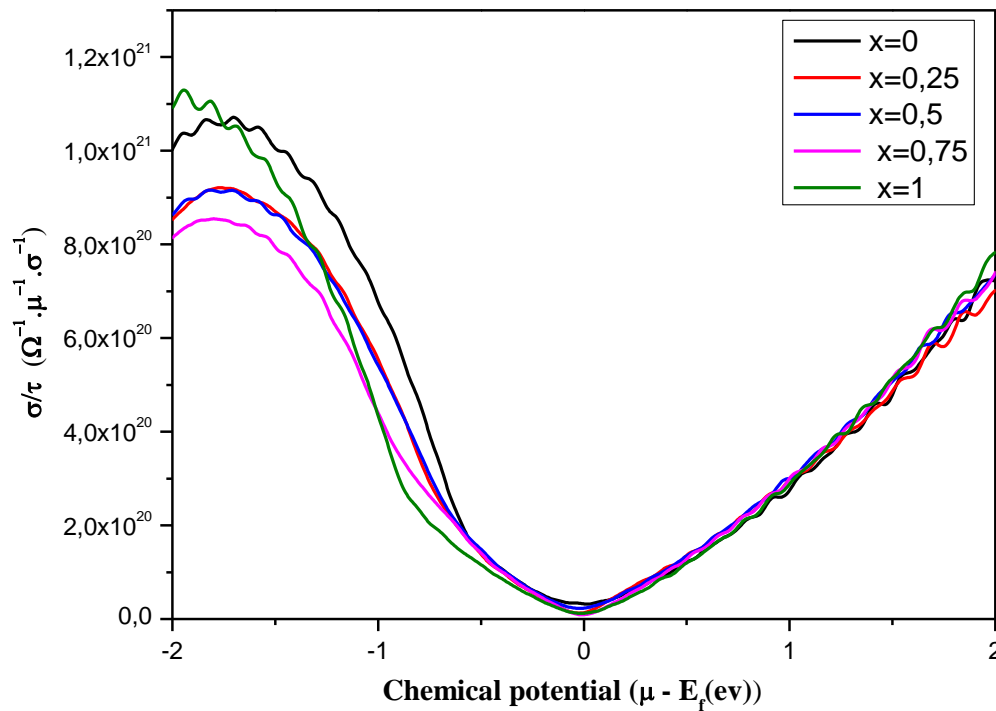


Figure IV. 37: Conductivité électrique (σ/τ) pour les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ en fonction du potentiel chimique.

Le graphe 38 présente l'évolution de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) pour les alliages $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ en fonction du potentiel chimique à différentes concentrations de yttrium ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Chaque courbe reproduit la morphologie en U caractéristique observée dans les matériaux semiconducteurs, avec un minimum au niveau de Fermi. Le nitrure de lutétium pur ($x = 0$) affiche la conductivité thermique électronique la plus élevée, atteignant environ $8 \times 10^{15} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la région de potentiel chimique négatif, correspondant à la conduction par les trous. Les compositions enrichies en yttrium montrent des valeurs progressivement décroissantes, avec des maxima d'environ $6 \times 10^{15} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les alliages intermédiaires et le nitrure de yttrium pur. Toutes les courbes convergent vers une conductivité thermique quasi-nulle au niveau de Fermi, confirmant le caractère intrinsèque du matériau dans cette région. Cette dépendance de la conductivité thermique électronique à la composition est fondamentale pour l'optimisation des performances thermoelectriques, car une faible conductivité thermique combinée à une conductivité électrique élevée améliore le facteur de mérite ZT des dispositifs thermoelectriques. D'ailleurs le graphe 39 illustre l'évolution de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ/τ) pour $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ en fonction du potentiel chimique. Toutes les compositions manifestent le profil en

cuvette distinctif des semiconducteurs intrinsèque. Le nitrure de lutétium pur ($x = 0$) affiche les valeurs de conductivité les plus élevées, atteignant environ $1,1 \times 10^{21} \Omega^{-1} \mu^{-1} \sigma^{-1}$ dans la région de potentiel chimique négatif, correspondant à une conduction de type p. Les compositions intermédiaires ($x = 0,25, 0,5, 0,75$) montrent des valeurs maximales progressivement décroissantes, tandis que le nitrure de yttrium pur ($x = 1$) présente des niveaux de conductivité comparables aux alliages intermédiaires. Toutes les courbes convergent vers une conductivité quasi-nulle au niveau de Fermi, confirmant le caractère semiconducteur du matériau dans cette région. Cette dépendance de la conductivité électrique à la composition et au potentiel chimique est cruciale pour l'optimisation des propriétés de transport dans les applications thermoelectriques, le LuN pur s'avérant particulièrement avantageux pour les dispositifs nécessitant une conductivité électrique élevée.

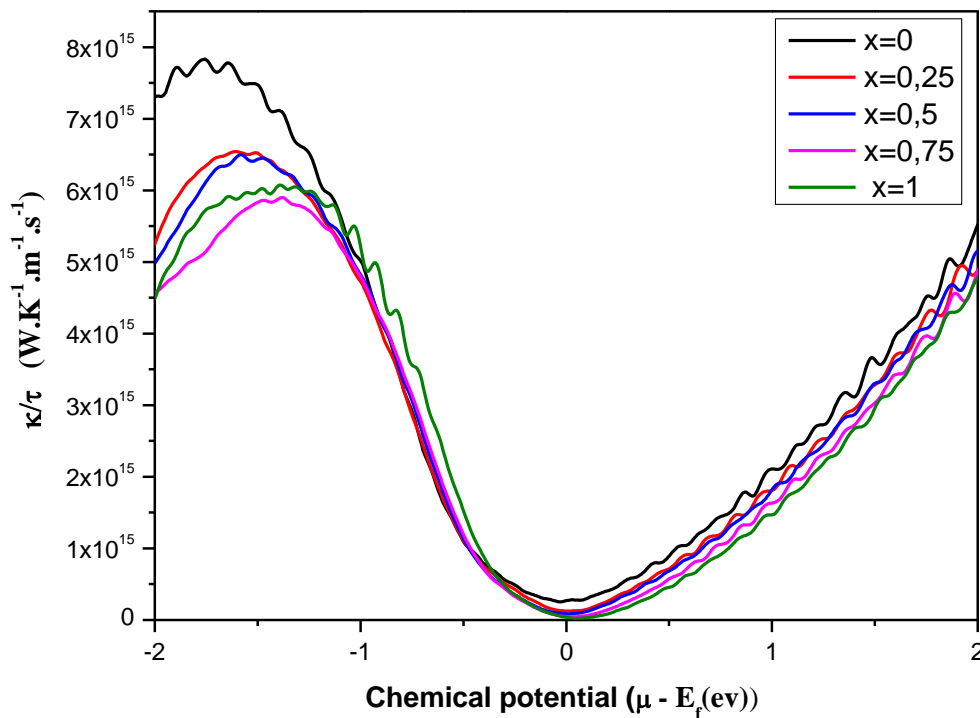


Figure IV.38 : Conductivité thermique électronique (κ/τ) pour les alliages $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique.

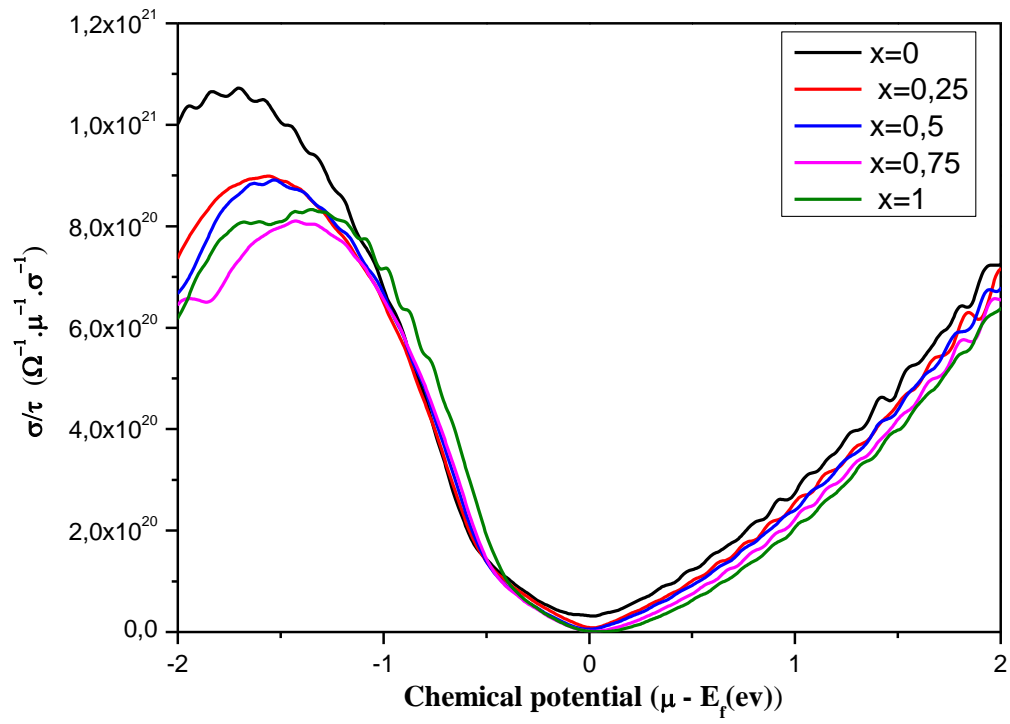


Figure IV.39: Conductivité électrique (σ/τ) de $Y_xLu_{1-x}N$ en fonction du potentiel chimique .

Référence :

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42 (1975) 3060.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2008. Vienna.
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [6] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 75 (2007) 115131.
- [7] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [9] W. Klemm, G. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 288 (1956) 87.
- [10] Maciej J. Winiarski, Materials 13 (2020) 4997.
- [11] M. Ameri, F. Bennar, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney, Phase Transit 89 (2016) 1236.
- [12] A. Oualdine, A. Bentouaf, A. Chebli, B. Nouamane, A.Z. Bouyakoub, B. Aïssa, J. Supercond. Nov. Magnetism 31 (2018) 3323.
- [13] S. Kumar Singh, U.P. Verma, J. Phys. Conf. Ser. 640 (2015) 012029.
- [14] J. Yang, F. Gao, WangH, H. Gou, X. Hao, Z. Li, Mate, Chem. Phys. 119 (2010) 499.
- [15] P. Larson, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 75 (2007) 045114.
- [16] K. Niwa, M. Hasegawa, T. Yagi, J. Alloys Compd. 477 (2009) 493
- [17] D. Gall, I. Petrov, N. Hellgren, L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6034.
- [18] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A. Freeman, Phys. Rev. B 63 (2001) 155106.
- [19] M.S. Abu Jafar, A.M. Abu Labdeh, M. El Hasan, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 269.
- [20] R. Yagoub, A. Hadjfatah, S.L. Fasla, S. Daoud, S. Bahlouli, A. Haichour, C. Zegadi, J. Nano- Electron. Phys. 12 (2020) 05009.
- [21] Haq B. Ul, A. Afaq, G. Abdellatif, R. Ahmed, S. Naseem, R. Khenata, Superlattice. Microst. 85 (2015) 24.
- [22] A.T.A. Meenaatci, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, Phase Transit 86 (2013) 570.
- [23] R. Mohammad, S. Katircioglu, ~ Condens, Matter Phys. 14 (2011) 23701.
- [24] H. Berkok, A. Tebboune, M.N. Belkaid, Physica B 406 (2011) 3836.
- [25] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988.
- [26] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [27] E. Clementi, D.L. Raimond, W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 47 (1967) 1300

- [28] H. Meradji, S. Ghemid, S. Drablia, B. Bouhafis, Phys. Procedia 2 (2009) 933.
- [29] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Ghemid, E.B. Hannech, F. El Haj Hassan, J. Alloys Compd. 485 (2009) 642.
- [30] ICSD, Inorganic Crystal Structure Database(ICSD), National Institute of Standards and Technology (NIST) Release 2011/1, vol. 1 (NIST, 2011)
- [31] Luis Mancera, Jairo A. Rodrigueuez, and NoboruTakeuchi, J Phys: Condens. Matter**15** (2003)2625.
- [32] experimental P. Villars and L.D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (~American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985).
- [33] simulation B. Amrani and F. El Hadj Hassan, Computat. Mat. Sci. **39** (2007) 563.
- [34] C. Stampfl, W. Mannstardt, R.Asahi, and A.J. Freeman, Phys. Rev. B **62** (2000) 1660.
- [35] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [36] D.C. Gupta, I.H. Bhat, J. Mol. Model. 19 (2013) 5343.
- [37] V. Adhikari, N.J. Szymanski, I. Khatri, D. Gall, S.V. Khare, Thin Solid Films 688 (2019) 137284.
- [38] C.E. Ekuma, D. Bagayoko, M. Jarrell, J. Moreno, AIP Adv. 2 (2012) 032163.
- [39] S. Gagui, H. Meradji, S. Ghemid, S. Naeem, B. Ul Haq, R. Ahmed, A.K. Kushwaha, J. Mol. Model. 29 (2023) 14.
- [40] A. Azouaoui, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, Mater. Sci. Semicond. Process. 135 (2021) 106090.
- [41] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [42] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [43] R. Hill, J. Mech. Phys. Solid. 11 (1963) 357
- [44] M. Jamal, S.J. Asadabadi, AhmadI, H.A.R. Aliabad, Comput. Mater. Sci. 95 (2014) 592.
- [45] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, London, Edinburgh Dublin Phil. Mag. J. Sci. 45 (1954) 823.
- [46] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.
- [47] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, Elastic Constants, and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook (Kiev, Ukraine: NaukovaDumka, 1983, 1983, p. 60.
- [48] D. Teter, MRS Bull. 23 (1998) 22.
- [49] X.Q. Chen, H.Y. Niu, D.Z. Li, Y.Y. Li, Intermetallics 19 (2011) 1275.
- [50] O.L. Anderson, Jr.H.H. Demarest, J. Geophys. Res. 76 (1971) 1349.
- [51] M. Fine, L. Brown, H. Marcus, Scripta Metall, vol. 18, 1984, p. 951.

- [52] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, eighth ed., Wiley, 2004.
- [53] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.
- [54] B. Huang, Y.H. Duan, W.C. Hu, Y. Sun, S. Chen, Ceram. Int. 41 (2015) 6831.
- [55] Q. Wu, S. Li, Comput. Mater. Sci. 53 (2012) 436.
- [56] Gueddim A, Bouarissa N, Gacem L, Villesuzanne A (2018) Chin J Phys 56:1816–1825
- [57] E.Chinedu Ekuma, Diola Bagayoko, Mark Jarrell and Juana Moreno, AIP ADVANCES 2, 032163 (2012).
- [58] S.Gagui, H.Meradji., S.Ghemid, , S.Naeem, B.Ul Haq , R.Ahmed, &A.K. Kushwaha, Eur. Phys. J. B,95 (12), 209. (2022).
- [59] D.K.Dasa,P. Patnaik, S.K.Nayak., &M. Barala, (2022). Orissa Journal of Physics, 29(2), 1–8
- [60] F.Hulliger, in: K.A. Gschneidner, L.R. Eyring (Eds.), Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1979, pp. 153–236.
- [61] J. Maciej . Winiarski, Dorota A. Kowalska, J. Alloys Compd. 824 (2020) 153961.
- [62] P.C. Sreeparvathy, Vijay Kumar Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, N.E. Christensen, Solid State Phys. AIP Conf. Proc. 1665 (2015) 110008.
- [63] Li.Chunhua , David Broido, Phys. Rev. B 95 (2017) 205203.
- [64] S. Tamleh, G. Rezaei, J. Jalilian, Phys. Lett. A 382 (2018) 339.
- [65] D. Gall, M. Stadelé, Petrov I. JarrendahlK, " P. Desjardins, R.T. Haasch, T.Y. Lee, J. E. Greene, Phys. Rev. B 63 (2001) 125119.
- [66] A. Qteish, P. Rinke, M. Scheffler, J. Neugebauer, Phys. Rev. B 74 (2006) 245208.
- [67] B. Saha, J. Acharya, T. Sands, U.V. Waghmare, J. Appl. Phys. 107 (2010) 033715.
- [68] R. Deng, B.D. Ozsdolay, P.Y. Zheng, S.V. Khare, D. Gall, Phys. Rev. B 91 (2015) 045104.
- [69] S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 37 (1988) 8958
- [70] J.Maciej Winiarski, Dorota A. Kowalska, , Materials Chemistry and Physics. 292 (2022) 126794.
- [71] B. Saha, T.D. Sands, U.V. Waghmare, , J. Appl. Phys. 109 (7) (2011) 073720.
- [72] Y.Cherschab , M. Azzouz , R.González-Hernández , K.Talbi , Computational Materials Science 95 (2014) 509-516
- [73] M.J. Winiarski, D. Kowalska, Mater. Res. Express 6 (2019), 095910
- [74] G. Harbeke, in: F. Abel'es (Ed.), Optical Properties of Solids, 1972. North-Holland, Amsterdam.

- [75] W.G. Witteman, A.L. Giorgi, D.T. Vier, J. Phys. Chem. 64 (1960) 434.
- [76] L. Shi, L. Wu, Y. Duan, L. Hao, J. Hu, X. Yang, G. Tang, Solid State Commun. 152 (2012) 2058.
- [77] D. Singh, V. Bhalla, J. Bala, S. Wadhwa, Z.Naturforsch .A (2017) 217
- [78] D.R. Penn, Phys. Rev. 128 (1962) 2093.
- [79] A. Jayaraman, et al. *Indian Journal of Materials Science*, (2016) 7296847.

CONCLUSON GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, notre travail porte sur une étude exhaustive en examinant les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages semi-conducteurs $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, ainsi que de leurs composés binaires LuN , ScN et YN , dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisant la méthode FP-LAPW. A travers une exploration systématique sur l'ensemble de la gamme de compositions ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), les résultats démontrent que les paramètres du réseau des deux systèmes d'alliages obéissent à la loi de Vegard, confirmant une dépendance linéaire à la composition et renforçant la fiabilité de l'approche computationnelle. Une analyse détaillée des propriétés élastiques révèle que les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ conservent leur stabilité mécanique pour toutes les compositions étudiées, comme en témoignent leurs constantes élastiques. Le coefficient de Poisson et le rapport de Pugh calculés pour ces deux alliages révèlent un comportement fragile. En revanche, la faible anisotropie élastique, mise en évidence par le facteur de Zener ainsi que par l'analyse tridimensionnelle des modules, suggère une stabilité mécanique satisfaisante et une performance fiable sous contraintes multidirectionnelles. Les investigations de la structure électronique, réalisées avec le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ), révèlent que les alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ présentent un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour toutes les compositions intermédiaires, alors que leurs composés binaires parents possèdent des gaps indirects ($\Gamma-X$). Les calculs détaillés de la densité d'états et de la structure de bande montrent que l'énergie des bandes interdites électroniques varie de manière non linéaire selon la composition, offrant une flexibilité accrue pour adapter ces matériaux aux besoins spécifiques des dispositifs. Les analyses des propriétés optiques, notamment à partir des spectres d'absorption, confirment que le gap optique concorde avec celui obtenu dans les calculs des structures de bandes ce qui positionne ces alliages comme des candidats prometteurs pour des applications optoélectroniques et photoniques dans le domaine ultraviolet. Nous avons également calculé les propriétés thermoélectriques des deux alliages, $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ afin d'évaluer leur performance dans ce domaine clé. Nos analyses montrent que, pour l'alliage $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, une concentration de $x=0.75$ offre les résultats les plus prometteurs en termes d'efficacité thermoélectrique. En revanche, pour l'alliage $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$, la composition $x=1$ présente les meilleures performances thermoélectriques. Ces observations révèlent l'importance de la composition dans l'optimisation de ces propriétés et suggèrent des voies pertinentes pour le développement de matériaux avancés adaptés aux applications de conversion d'énergie thermique. En résumé, en comblant des lacunes significatives des données expérimentales, cette étude fournit des points

CONCLUSION GENERALE

de référence essentiels et des paramètres de référence pour les systèmes d'alliages $\text{Sc}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{N}$. Ces résultats approfondissent non seulement la compréhension de leurs propriétés fondamentales, mais établissent également les bases pour leur mise en œuvre potentielle dans les dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération, où des caractéristiques électroniques et mécaniques sur mesure sont indispensables pour garantir performance et fiabilité.