

**Titre:** Étude des propriétés physiques d'alliages de nitride d'aluminium et de nitrures de terres rares  
Title: de nitrures de terres rares

**Auteur:** Patrick Daoust  
Author:

**Date:** 2021

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Daoust, P. (2021). Étude des propriétés physiques d'alliages de nitride d'aluminium et de nitrures de terres rares [Ph.D. thesis, Polytechnique Montréal].  
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/9183/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/9183/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Patrick Desjardins, & Rémo A. Masut  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Étude des propriétés physiques d'alliages de nitrule d'aluminium et de nitrures  
de terres rares**

**PATRICK DAOUST**

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*  
Génie physique

Août 2021

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Étude des propriétés physiques d'alliages de nitrure d'aluminium et de nitrures  
de terres rares**

présentée par **Patrick DAOUST**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*  
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

**Alain ROCHEFORT**, président

**Patrick DESJARDINS**, membre et directeur de recherche

**Remo MASUT**, membre et codirecteur de recherche

**Sébastien FRANCOEUR**, membre

**Jesse MAASSEN**, membre externe

*À ma famille et mes amis,  
merci pour tout... .*

## REMERCIEMENTS

L'accomplissement de ce travail aurait été impossible sans l'aide et le support de ma famille et mes amis proches. Je les remercie grandement de m'avoir aidé en temps difficiles et pour le temps que nous avons passé ensemble. Le développement de ma personne résulte de mon interaction avec vous. Ce document vous est par conséquent dédié.

Il aurait été inconcevable pour moi de terminer mon programme de doctorat sans le support de mes directeurs de recherche, Patrick Desjardins et Remo Masut. Je suis très reconnaissant de leur mentorat en recherche, de leurs encouragements et de leur très grande expertise en science des matériaux. Je tiens aussi à remercier Michel Côté de l'Université de Montréal pour son aide du côté des simulations numériques, qui a constitué la majorité de mes travaux de recherche. Je souhaite collaborer avec eux dans le futur dans d'autres projets de recherche.

Merci aussi à mes collègues de bureaux pour toutes les discussions intéressantes sur la science, la nature des connaissances et de la recherche. Ces discussions m'ont permis de mieux comprendre les particularités de la méthode scientifique et d'en apprécier ses bienfaits et ses limites. Par conséquent je pense encore à une refonte du système actuel de publication de la science. Merci à Alexandre Py, Patrick Lavoie, Julien Brodeur, Dany Chagnon, Rémi La-chaine, Thomas Dequivre, Jean-Philippe Richard, Zeinab Abboud, Pascal Newby, Benoît St-Antoine et David Rioux pour ces bons temps pendant les dernières années. Merci aussi à mon stagiaire Maxime Paul-Gendron pour son aide précieuse en laboratoire. Vous êtes bien sympathiques et j'espère pouvoir travailler avec vous dans le futur.

Je souhaite remercier Cedrik Coia et Louis Forest qui m'ont supporté pendant un stage industriel s'étant déroulé pendant la première moitié de mon projet doctoral. J'ai grandement bénéficié de leur expérience en microfabrication et en sciences des matériaux. Leur aide précieuse a permis d'avancer rapidement la phase de mon projet impliquant des dépôts de couches minces de nitrule d'aluminium et ses alliages. Il est dommage que nous n'ayons pas eu l'occasion de terminer la recherche en collaboration. J'espère pouvoir les recroiser dans d'autres aventures à l'avenir.

Merci aussi au support administratif de polytechnique Montréal et surtout Adèle El-Murr et Lyne Dénommé pour la prise en charge de la documentation et des formulaires en rapport avec mon doctorat.

Je souhaite remercier le personnel technique du LMF et de Polytechnique Montréal, en particulier Christophe Clément, Joël Bouchard, Martin Giguère et Marie-Hélène Bernier pour

leur aide avec les équipements de dépôt et de caractérisation et les formations. Je souhaite aussi reconnaître le support indispensable du personnel technique du supercalculateur MP2 de l'université de Sherbrooke que j'ai utilisé abondamment pendant ma recherche.

Mes expériences ont aussi profité de l'expertise des membres du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (*CM<sup>2</sup>*). Merci à Philippe Plamondon, Jean-Philippe Massé, et Gilles L'Espérance pour leurs leçons et leur aide avec la caractérisation de mes couches minces. J'ai en particulier beaucoup apprécié le cours de microscopie électronique avancée donné par Gilles, qui m'a permis de mieux saisir les applications et les limites de la microscopie électronique en général. Les connaissances acquises pendant mon travail avec eux me seront très certainement utiles dans ma carrière.

Je souhaite aussi remercier les membres du jury d'avoir pris le temps de lire ma thèse, de faire les évaluations et d'émettre des suggestions sur le document.

Je souhaite finalement remercier le Conseil de Recherche en Science Naturelle et en Génie du Canada (CRSNG), le Fond Québécois de Recherche Nature et Technologie (FQRNT), Polytechniques Montréal ainsi que le partenaire industriel Teledyne-DALSA pour leur support financier pendant mes études via l'attribution de bourses de recherche. Je n'oublie pas Calcul Canada ainsi que Calcul Québec pour l'attribution d'un temps de calcul informatique et l'organisme CMC microélectronique pour l'accès à des licences de simulation. Merci à tous.

Grâce à vous, j'ai été capable de compléter un des objectifs majeurs de ma carrière en recherche et développement et je souhaite toujours contribuer à l'essor des sciences et des technologies, moteurs du développement de notre bien-être collectif.



## RÉSUMÉ

Le développement de nouveaux matériaux piézoélectriques (PÉ) pour les applications de microsystèmes électromécaniques (MSEM) a mené à la découverte des alliages substitutifs en phase wurtzite de nitrure d'aluminium et de nitrure de scandium ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) de forte activité PÉ. Les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sont des exemples d'alliage en phase wurtzite de nitrure d'aluminium et de nitrure de terre rare ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). La recherche scientifique sur les matériaux hautement PÉ compatibles avec les procédés MSEM est encore d'actualité.

Dans une perspective d'ingénierie des matériaux, cette thèse établie l'impact de la configuration du sous-réseau métallique et d'une contrainte résiduelle biaxiale sur les propriétés PÉ, élastiques et diélectriques d'alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . De plus, ces mêmes propriétés sont rapportées pour d'autres alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  où TR sont l'yttrium et sept lanthanides.

La modélisation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité et son extension en perturbation est privilégiée dans les travaux. Les alliages sont représentés avec des supermailles de structures quasi aléatoires spéciales. De plus, les éléments de lanthanides sont représentés en incluant la couche électronique 4f de leur ion +3 dans le cœur des pseudopotentiels. Les calculs sont effectués avec le logiciel ABINIT.

Une dépendance significative des coefficients de rigidité  $c_{33}^E$  et PÉ  $e_{33}$  sur la configuration du sous-réseau métallique du  $w\text{-Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  est retrouvée et le coefficient PÉ  $d_{33,f}$  est estimé varier entre 9.3 et 41.4 pm V<sup>-1</sup> pour les alliages modélisés. L'analyse des résultats démontre que ceci est consistant avec le modèle établi du comportement PÉ des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

Il est démontré qu'une contrainte biaxiale en tension améliore les facteurs de mérite  $e_{31,f}$ ,  $d_{33,f}$  et  $k_{33,f}^2$  d'alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  d'une façon analogue à l'augmentation de la fraction  $x$  de nitrure de scandium. La modification du caractère hexagonal de l'alliage par la contrainte est suggérée.

L'étude comparative des propriétés d'alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  mène à la conclusion que ces matériaux possèdent des propriétés PÉ, élastiques et diélectriques similaires. L'impact négatif de la taille importante des ions TR +3 sur le coefficient PÉ  $e_{33}$  est aussi suggéré. Le calcul des facteurs de mérite  $d_{33,f}$  et  $k_{33,f}^2$  démontre que de nombreux  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sont avantageux par rapport au nitrure d'aluminium pour les microdispositifs PÉ.

Ces travaux améliorent la compréhension des propriétés physiques des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . De plus, ils mettent en évidence la possibilité d'optimiser la performance des  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  avec les variables de contrainte biaxiale et de configuration du sous-réseau métallique. Finalement, des alternatives aux alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  pour les applications de microdispositifs PÉ, comme les  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , sont suggérées.

## ABSTRACT

Wurtzite-like substitutional alloys of aluminum nitride and scandium nitride ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) with high piezoelectric (PE) activity have been discovered following research and development work on new PE materials for microelectromechanical systems (MEMS). The  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys are part of the family of wurtzite-like substitutional alloys of aluminum nitride and rare earth nitride ( $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). Research on high performance PE materials compatible with MEMS processes remains active today as a consequence of industrial demand.

In a perspective of material engineering, this thesis established the impact of the metallic sub-lattice configuration and biaxial residual stress on the PE, elastic and dielectric properties of  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. In addition, these same properties are reported for other  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, where RE are yttrium and seven lanthanides.

A theoretical methodology based on density functional theory and density functional perturbation theory is utilized to calculate the alloy properties. Alloys are represented with superlattices and special quasi-random structures. In addition, the lanthanide elements are represented by including the 4f electronic shell of their +3 ion in the core of pseudopotentials. The calculations are performed with the ABINIT software package.

A significant dependence of the stiffness  $c_{33}^E$  and PE  $e_{33}$  coefficients on the configuration of the metal sub-lattice of  $w\text{-Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  is found and the thin film coefficient  $d_{33,f}$  is estimated to vary between 9.3 and 41.4 pm V<sup>-1</sup> for the considered alloys. Analysis of the results demonstrates that this is consistent with the established PE behavior model of  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

Also, the thin film figures of merit  $e_{31,f}$ ,  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  of  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys are found to be sensitive to a residual in-plane biaxial stress in a manner analogous to the increase of the fraction of scandium nitride  $x$ . It is suggested that a tensile biaxial stress promotes the hexagonal character of the alloy, leading to an increase of its PE activity.

The comparative study of the properties of  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys demonstrates that these materials have similar PE, elastic and dielectric properties. The negative impact of the large size of +3 RE ions on the  $e_{33}$  coefficient is also established. The calculation of their figures of merit  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  suggests that many  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys are preferable to aluminum nitride for PE microdevices.

This work improves our understanding of the physical properties of  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. In addition, it demonstrates that the metal sub-lattice configuration and biaxial residual stress can be optimization variables for the performance of  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. Finally, alternatives to  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys for PE microelectromechanical systems applications, such as  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , are suggested.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iii
REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	vi
ABSTRACT . . . . .	vii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	viii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xii
LISTE DES FIGURES . . . . .	xiv
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xx
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Présentation du projet de thèse . . . . .	1
1.2 Formulation des objectifs . . . . .	2
1.3 Structure de la thèse . . . . .	4
CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES DE LA PIEZOÉLECTRICITÉ . . . . .	5
2.1 Notation tensorielle d'Einstein et de Voigt . . . . .	5
2.2 Définition du système thermodynamique . . . . .	6
2.3 Équations constitutives de la piézoélectricité . . . . .	7
2.4 Symétrie et structure des tenseurs pour la wurtzite et le nitrate d'aluminium	11
2.5 Relation entre les différents coefficients piézoélectriques . . . . .	12
2.6 Calcul des coefficients effectifs pour des couches minces . . . . .	13
2.7 Calcul des coefficients de couplage électromécaniques . . . . .	15
2.8 Concept de résonance et de facteur de qualité Q . . . . .	17
2.9 Note sur les systèmes sous contrainte . . . . .	17
CHAPITRE 3 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE . . . . .	20
3.1 Historique et applications de la piézoélectricité . . . . .	20

3.2	Matériaux piézoélectriques pour les microsystèmes électromécaniques . . . . .	21
3.3	Propriétés du nitride d'aluminium en phase wurtzite . . . . .	22
3.4	État de l'art des alliages de nitride d'aluminium et de nitride de scandium .	25
3.4.1	Origine de l'amélioration de l'activité piézoélectrique des alliages w- Sc <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N . . . . .	27
3.4.2	Applications bénéfiques des alliages w-Sc <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N [002] . . . . .	32
3.4.3	Processus de fabrication des alliages w-Sc <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N [002] . . . . .	33
3.5	Alliages de nitride d'aluminium et de nitrures excluant ceux de terres rares .	35
3.6	Configuration du sous-réseau métallique des alliages w-Sc <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N . . . . .	35
3.7	Impact d'une contrainte biaxiale sur les propriétés des alliages w-Sc <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N .	37
3.8	Alliages substitutifs de nitride d'aluminium et de nitrures de terres rares autres que le scandium . . . . .	40
3.9	Conclusion sur les manquements dans la littérature . . . . .	44
<b>CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE . . . . .</b>		<b>46</b>
4.1	Simulations numériques par la théorie de la fonctionnelle de densité . . . . .	46
4.1.1	Implémentation des calculs et logiciels utilisés . . . . .	46
4.1.2	Problème fondamental et théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . . .	47
4.1.3	<i>Ansatz</i> de Kohn-Sham . . . . .	48
4.1.4	Énergies et potentiels d'échange-corrélation . . . . .	51
4.1.5	Forces et tenseur de contrainte d'un cristal en TFD . . . . .	52
4.1.6	Théorie moderne de la polarisation électrique et phase de Berry . . . . .	52
4.1.7	Théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité . . . . .	53
4.1.8	Calcul des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques d'un cristal . . . . .	55
4.1.9	Détails des calculs TFD et TPFD dans ABINIT . . . . .	57
<b>CHAPITRE 5 ARTICLE 1 : <i>AB INITIO</i> PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF Al<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>N :</b>		
<b>IMPACT OF ALLOY CONFIGURATION ON THE <math>d_{33,f}</math> PIEZOELECTRIC STRAIN COEFFICIENT . . . . .</b>		<b>61</b>
5.1	Présentation de l'article 1 . . . . .	61
5.2	Article 1 . . . . .	62
5.2.1	ABSTRACT . . . . .	62
5.2.2	INTRODUCTION . . . . .	63
5.2.3	METHOD . . . . .	64
5.2.4	RESULTS AND DISCUSSION . . . . .	65
5.2.5	CONCLUDING REMARKS . . . . .	69

5.2.6 REFERENCES . . . . .	70
5.3 Notes supplémentaires pour l'article 1 . . . . .	74
5.3.1 Bris de symétrie causé par l'ordonnancement . . . . .	74
5.3.2 Approximation de la réduction à une cellule primitive . . . . .	74
 CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : IMPACT OF APPLIED BIAXIAL STRESS ON THE PIEZOELECTRIC, ELASTIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SCANDIUM ALUMINUM NITRIDE ALLOYS DETERMINED BY DENSITY FUNCTIONAL PERTURBATION THEORY . . . . .	77
6.1 Présentation de l'article 2 . . . . .	77
6.2 Article 2 . . . . .	78
6.2.1 ABSTRACT . . . . .	78
6.2.2 INTRODUCTION . . . . .	79
6.2.3 THEORETICAL APPROACH . . . . .	81
6.2.4 RESULTS . . . . .	87
6.2.5 DISCUSSION . . . . .	95
6.2.6 CONCLUDING REMARKS . . . . .	105
6.2.7 SUPPLEMENTARY MATERIAL . . . . .	106
6.2.8 ACKNOWLEDGMENT . . . . .	106
6.2.9 DATA AVAILABILITY . . . . .	106
6.2.10 REFERENCES . . . . .	106
 CHAPITRE 7 ARTICLE 3 : LONGITUDINAL PIEZOELECTRIC, ELASTIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF RARE EARTH ALUMINUM NITRIDE ALLOYS DETERMINED BY DENSITY FUNCTIONAL PERTURBATION THEORY . .	112
7.1 Présentation de l'article 3 . . . . .	112
7.2 Article 3 . . . . .	113
7.2.1 ABSTRACT . . . . .	113
7.2.2 INTRODUCTION . . . . .	114
7.2.3 THEORETICAL APPROACH . . . . .	117
7.2.4 RESULTS . . . . .	123
7.2.5 DISCUSSION . . . . .	128
7.2.6 CONCLUDING REMARKS . . . . .	137
7.2.7 ACKNOWLEDGEMENT . . . . .	138
7.2.8 REFERENCES . . . . .	139
7.3 Introduction des résultats expérimentaux . . . . .	145

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE . . . . .	146
8.1 Modélisation à plus grande échelle du comportement PÉ des alliages w-TR <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N146	
8.2 Raffinements possibles de la TFD pour les alliages w-TR <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N . . . . .	150
CHAPITRE 9 CONCLUSION ET PERSPECTIVES . . . . .	154
9.1 Synthèse des travaux et contribution . . . . .	154
9.2 Améliorations futures et propositions de recherche . . . . .	155
RÉFÉRENCES . . . . .	157
ANNEXES . . . . .	173

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Propriétés physiques du w-AlN [002] pertinentes pour les MSEM. . .	23
Tableau 3.2 Numéro atomique Z, configuration électronique, rayons et électronégativité des TR et de leurs ions en fonction de leur état d'oxydation ÉO [99, 97, 101]. L'aluminium est inclus pour fins de comparaisons. Ici, le nombre de coordination des ions +3 est de 6. . . . . .	40
Table 5.1 Calculated values for the ordered structures. The numerical error on $e_{33}$ , $c_{33}$ and $d_{33,f}$ values are estimated to be $\leq 1\%$ . $\Delta E$ is the difference in ground state energy per mole of $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$ for a given structure with respect to that of the SQS structure. A structure with a $\Delta E < 0$ is energetically favored compared to the SQS. . . . . .	65
Table 5.2 Site averaged calculated components of the proper PE coefficient $e_{33}$ for the ordered structures. $e_{33} = e_{33c} + \frac{4e}{\sqrt{3}a_0^2} Z^* \frac{du}{d\epsilon}$ . . . . . .	68
Tableau 5.3 Moyennes ( $\bar{x}$ ) et écart-types ( $\sigma$ ) pour $du/d\eta_3$ et $Z_{33,N,TPFD}^*$ dans le cadre de l'approximation de la réduction à une cellule primitive. . .	76
Table 6.1 Structural properties and decomposition of $e_{33}$ , $c_{33}^E$ and $\epsilon_{r,33}^\eta$ according to equations 6.16-6.18 for selected w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloy fractions for three values of $\sigma_R$ . Atomic units (Bohr $a_0$ and Hartree Ha) are used when specified. $e$ is the elementary electric charge. $\mu()$ and $s()$ denote the average and standard deviation respectively. . . . . .	102
Table 7.1 Calculated lattice parameters $a$ and bulk moduli $B$ of rock-salt lanthanide nitride compounds, compared to experimental and theoretical results found in the literature. The considered error of our results is below 1% and stated explicitly in parentheses or related to the last significant digit for the literature data. . . . . .	120
Table 7.2 Comparison of experimental (xp) and theoretical (th) results from the literature with those of the present work (pw). The estimated error for the values is of 1% (pw) or is related to the last significant digit. . . . . .	129

Table 7.3	Structural properties and decomposition of $e_{33}$ , $c_{33}^E$ and $\epsilon_{r,33}^\eta$ for the investigated w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ alloys according to Eqs. (7.6)-(7.8). Å and $e$ are the angstrom and the elementary charge respectively. $\mu()$ and $s()$ denote the average and standard deviation respectively. The error for all values is estimated to be of the last significant figure (e.g. $\pm 0.001$ Å for $a_1$ ). The +3 ion radius data corresponds to a coordination number of 6 to enable comparisons. . . . .	132
Table A.1	Statistical parameter analysis of the relaxed structures. The coupled information ([...]) contains the population mean, standard deviation, skewness and kurtosis in that order. The mixture represents the average of the type of atoms around the nitrogen centers (Sc = -1, Al = 1). . . . .	173
Table A.2	Statistical parameter analysis of the differences in B1 and B2 bond lengths and angles brought by applying strains $\pm 1\%$ to the studied ordered alloys. The coupled information ([...]) contains the population mean, standard deviation, skewness and kurtosis in that order. . . . .	173
Table A.3	Average cell parameters $a$ and $c$ of the simulated wurtzite $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$ ordered alloy systems. . . . .	174
Table A.4	Statistical parameter analysis of the sensitivity to strain $ du/d\epsilon $ at Al and Sc sites for the different simulated alloy structures. The coupled information ([...]) contains the population mean, standard deviation, skewness and kurtosis in that order. . . . .	181
Tableau D.1	Paramètres de pulvérisation réactive pour les dépôts de w-AlN ainsi que d'alliages w- $\text{Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . . . . .	201
Tableau D.2	Identification des pics DRX pour $S_{Substrat}$ , $S_{AlN}$ et $S_{YbAlN}$ . Les distances interplanaires $d_{hkl}$ pour les plans $hkl$ sont calculées avec la loi de Bragg. . . . .	205

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Système de coordonnées représentant un élément de matériau PÉ pour des conditions thermodynamiques ( $E_i, D_i, S, T, \sigma_\alpha, \eta_\alpha$ ). Les composantes 4,5,6 des tenseurs de déformation $\eta_\alpha$ et de contrainte $\sigma_\alpha$ font référence aux composantes de cisaillement et de torsion respectivement. Ici la direction 1 est selon l'axe x, 2 est selon y et 3 selon z. Les longueurs $a, b, c$ peuvent faciliter la discussion sur un solide piézoélectrique macroscopique en forme de prisme et sont souvent associés aux paramètres de maille. . . . .	6
Figure 2.2	Diagramme de Heckmann montrant les interactions entre les phénomènes électriques, mécaniques et thermiques pour un matériau PÉ. $E_k, \sigma_\beta$ et T en périphérie du triangle sont des propriétés physiques intensives ne dépendant pas de la taille du système. $D_i, \eta_\alpha$ et S sont représentées au centre du triangle. Ici $\rho$ est la densité massique, $\alpha$ est le coefficient d'expansion thermique et $\pi$ est lié à l'effet pyroélectrique. Inspiré de la littérature [11, 10, 12]. . . . .	10
Figure 2.3	Représentation du concept de résonance PÉ et du facteur de qualité $Q$ . a) Résonateur PÉ FOAM b) circuit électrique équivalent d'un résonateur PÉ de type barreau. c) Atténuation de l'énergie contenue dans un résonateur PÉ. d) Réponse à un signal électrique d'un filtre PÉ pour le facteur de qualité de résonance $Q_r$ . . . . .	18
Figure 3.1	Nitrure d'aluminium : a) Schéma de la structure wurtzite de l'AlN, avec $c$ selon l'axe <b>z</b> . b) Observation en microscopie électronique en transmission de la coupe transversale d'une couche mince w-AlN [002] déposée sur du platine. c) Patron de diffraction électronique de cette même couche mince mettant en évidence sa qualité cristalline et l'orientation de ses grains. Les figures b) et c) sont reproduites de [15] avec la permission de Springer ©2008. . . . .	24
Figure 3.2	Coefficient piézoélectrique $d_{33,f}$ déterminé avec un piézomètre à effet Berlincourt pour l'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ [002] à plusieurs fractions de ScN $x$ . Notons que $1 \text{ pC N}^{-1} = 1 \text{ pm V}^{-1}$ . Reproduit de [45] avec la permission de AIP Publishing ©2009. . . . .	26

Figure 3.3	Coefficients théoriques $e_{33}$ et $c_{33}^E$ obtenus avec des calculs <i>ab initio</i> pour l'alliage substitutif w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Reproduit de [8] avec la permission de la American Physical Society ©2010. . . . .	28
Figure 3.4	Décomposition des contributions à $e_{33}$ obtenue par des calculs <i>ab initio</i> avec une réduction sur une cellule primitive pour l'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . La correspondance entre les coefficients est $e_{33}^{\text{clamped-ion}} = e_{33}^u$ et $du/d\delta = du/d\eta_3$ . Reproduit de [8] avec la permission de la American Physical Society ©2010. . . . .	29
Figure 3.5	Énergie totale de l'alliage w- $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ en fonction du volume de la maille et son paramètre $c/a$ . (a) Aplatissement du profil énergétique du w- $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ par rapport à celui du w-AlN. (b) Coupe transversale selon le chemin entre les phases hexagonales et wurtzite du $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ montrant le changement de courbure de la relation $\Delta E$ vs $c/a$ . Reproduit de [8] avec la permission de la American Physical Society ©2010. . . . .	30
Figure 3.6	Schématisation de l'effet des distorsions cristallines sur le coefficient PÉ $d_{33,f}$ via la superposition des environnements chimiques des atomes métalliques de l'alliage. Ici la différence de volume entre les cellules primitives de h-YN et w-AlN mène à des distorsions plus importantes de la structure wurtzite que pour le h-ScN et w-AlN. Il est suggéré que l'alliage w-Y <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> N présente moins de déviations par rapport à la structure wurtzite que le w-Y <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> N, ce qui mène à un $d_{33,f} = 21.1 \text{ pm V}^{-1}$ . Reproduit de [52] avec la permission de la American Physical Society ©2013. . . . .	31
Figure 4.1	Description du théorème d'Hohenberg-Kohn et de l' <i>ansatz</i> de Kohn-Sham. Ici les flèches indiquent qu'une quantité peut mener à une autre. La nature cyclique des relations met en évidence la nature autoconsistante de l'algorithme de résolution (section 4.1.9). Inspiré de [141]. . . . .	49
Figure 4.2	Ordre des calculs pour retrouver les propriétés physiques recherchées. . . . .	58
Figure 5.1	Schematic representation of simulated alloy structures. . . . .	66
Figure 6.1	Schematic representation of simulated w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ SQS structures for various compositions $x$ . Fig. 6.1a is pure w-AlN. Figs. 6.1b to 6.1f contain progressively more scandium, from $x = 0.125$ to $x = 0.5$ . Fig. 6.1g is a legend for the types of atoms. . . . .	83

Figure 6.2	$c_{33}^E$ stiffness coefficient as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	89
Figure 6.3	Relaxed relative permittivity coefficient $\epsilon_{r,33}^\eta$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	90
Figure 6.4	Piezoelectric stress coefficient $e_{33}$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	91
Figure 6.5	Piezoelectric stress coefficient $e_{31}$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	91
Figure 6.6	Piezoelectric strain coefficient $d_{33}$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	92
Figure 6.7	Piezoelectric strain coefficient $d_{31}$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	93
Figure 6.8	Effective piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of a thin film as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	94
Figure 6.9	Effective piezoelectric coefficient $d_{33,f}$ of a thin film as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	94
Figure 6.10	Effective coupling coefficient $k_{33,f}^2$ of a thin film as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	95
Figure 6.11	PE coefficients $e_{33}$ , $e_{31}$ and stiffness coefficient $c_{33}^E$ at $\sigma_R = 0$ , compared with the literature. TS stands for 'this study'. The references used are theoretical studies of (a) Tasnadi <i>et al.</i> [B8] and (b) Caro <i>et al.</i> [B9]. . . . .	96
Figure 6.12	PE coefficients $d_{33}$ , $d_{31}$ and relative permittivity $\epsilon_{r,33}^\eta$ at $\sigma_R = 0$ , compared to the literature. TS stands for 'this study'. The references used are the theoretical works of (a) Umeda <i>et al.</i> [42], (b) Caro <i>et al.</i> [B9], and the experimental (c-x) and theoretical (c-t) data of Akiyama <i>et al.</i> [B5]. . . . .	97

Figure 6.13 Effective piezoelectric coefficient $d_{33,f}$ and cell ratio $c/a$ at $\sigma_R = 0$ , compared to the literature. TS stands for 'this study'. The references used are the experimental work of (a) Akiyama <i>et al.</i> [B3] as well as the theoretical works of (b) Tasnadi <i>et al.</i> [B6] (c) and Hoglund <i>et al.</i> [B11]. . . . .	98
Figure 6.14 PE coefficient $e_{33}$ and coupling coefficient $k_{33,f}^2$ as a function of residual planar strain $\eta_R = \eta_1 = \eta_2$ and ScN content $x$ , compared to the literature. TS stands for 'this study'. The references used are the theoretical works of (a) Yokoyama <i>et al.</i> [B17] on w-AlN and (b) Noor-A-Alam <i>et al.</i> [B21] on AlN/ScN 1:1 superlattices. . . . .	100
Figure 7.1 Schematic representation of the modeled w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ supercells for REN fractions $x$ . . . . .	118
Figure 7.2 Calculated $c_{33}^E$ stiffness coefficients of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction $x$ . . . . .	124
Figure 7.3 Calculated $e_{33}$ PE strain coefficients of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction $x$ . . . . .	125
Figure 7.4 Calculated $\epsilon_{r,33}^\eta$ static relative permittivity coefficients of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction $x$ . . . . .	126
Figure 7.5 Effective piezoelectric coefficient $d_{33,f}$ of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction $x$ . . . . .	127
Figure 7.6 Effective coupling coefficient $k_{33,f}^2$ of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction $x$ . . . . .	128
Figure 7.7 PE coefficient $e_{33}$ and +3 RE ion radius as a function of the $c/a$ ratio and RE element for the investigated w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ substitutional alloys. The data for w-AlN was added as a reference and is labeled by (Al) to differentiate it from w-Nd <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N (Nd). When excluding the w-Nd <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N alloy, the linear regression of the $e_{33}$ vs $c/a$ data gives the following equation, with an $R^2 = 0.96$ : $-12.60 \cdot c/a + 21.88$ . . . . .	136
Figure A.1 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the Cluster structure. . . . .	175
Figure A.2 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the SQS structure. . . . .	176
Figure A.3 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the Cu-Pt structure. . . . .	177

Figure A.4	Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the Chalcopyrite-like structure structure. . . . .	178
Figure A.5	Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the columnar structure. . . . .	179
Figure A.6	Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the alternating lines structure. . . . .	180
Figure A.7	Distribution of $ du/d\epsilon $ site sensitivity to strain at Al and Sc sites in the alloy structures. . . . .	182
Figure B.1	$c_{11}^E$ stiffness coefficient as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . .	183
Figure B.2	$c_{22}^E$ stiffness tensor element as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . . . . .	184
Figure B.3	$c_{44}^E$ stiffness coefficient as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	184
Figure B.4	$c_{12}^E$ stiffness coefficient as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . .	185
Figure B.5	$c_{13}^E$ stiffness coefficient as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . .	185
Figure B.6	Electronic high frequency response relative permittivity coefficient $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	186
Figure B.7	Relaxed relative permittivity coefficient $\epsilon_{r,11}^\eta$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	186
Figure B.8	Electronic high frequency response relative permittivity coefficient $\epsilon_{r,33}^{u,\eta}$ as a function of fraction $x$ and applied biaxial stress $\sigma_R$ for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of $\sigma_R$ correspond to tensile stress. . . . .	187
Figure C.1	Calculated band gaps $E_g$ of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction $x$ . . . . .	188
Figure D.1	Processus de PMR et configurations de l'appareil de pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces de w-AlN et d'alliages w-Yb <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N. . . . .	191

Figure D.2	Schéma d'une expérience de diffraction rayon X sur un échantillon cristallin. Ici l'échantillon, dont les plans cristallins sont représentés par les pointillés rouges, est frappé par un faisceau rayon X. Par interférence constructive, les plans cristallins diffractent les rayons X à un angle $2\theta$ par rapport au faisceau initial. La position du porte-échantillon peut être contrôlée en hauteur ou selon le plan du porte-échantillon afin de se centrer sur l'endroit à caractériser. Il peut aussi pivoter d'un angle $\phi$ dans le plan du porte-échantillon, $\psi$ autour de l'axe x et $\gamma$ autour de l'axe y du porte-échantillon. Ici les plans cristallins ne sont pas parallèles au porte-échantillon, ce qui demande des ajustements en $\gamma$ pour en obtenir la diffraction. Typiquement des alignements en z et selon $\gamma$ sont effectués avant chaque mesure pour assurer que la surface de l'échantillon est parallèle au faisceau à $\theta = 0.193$	193
Figure D.3	Schéma de la diffraction de faisceaux électroniques (en bleu) frappant un échantillon en MET. Les électrons sont diffractés par les plans cristallins de l'échantillon puis focalisés par la lentille magnétique de l'objectif pour ensuite former une image. Une ouverture au plan focal de diffraction contrôle le type de faisceau formant l'image. Ici le mode de visualisation est en champ clair.	195
Figure D.4	Schéma d'un montage de vibrométrie laser Doppler. Après leur parcours optique le faisceau sonde et faisceau de référence sont combinés pour donner une intensité I modulée par $f_b$ et $f_d$ au détecteur optique. Le signal permet de retrouver l'amplitude de déflexion de l'échantillon.	196
Figure D.5	Intensités de diffraction rayon X en mode $\theta - 2\theta$ pour les échantillons $S_{Substrat}$ , $S_{AlN}$ et $S_{YbAlN}$ .	204
Figure D.6	Courbes de basculement pour les pics de diffraction associés aux plans (002) pour l'échantillon $S_{AlN}$ ainsi que l'échantillon $S_{YbAlN}$ .	206
Figure D.7	Résultats de microscopie électronique en transmission de l'échantillon $S_{AlN}$ .	207
Figure D.8	Photographie des dispositifs de caractérisation PÉ (D.8a) et résultats de caractérisation en vibrométrie laser Doppler (D.8b) pour une couche mince d'AlN.	207

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 1 . . . . .	173
Annexe B	MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 2 . . . . .	183
Annexe C	MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 3 . . . . .	188
Annexe D	TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX . . . . .	189
Annexe E	JUSTIFICATION DE L'ATTEINTE DU RÉFÉRENTIEL DE COMPÉTENCE . . . . .	211
Annexe F	LITTE DE CONTRIBUTIONS ACADÉMIQUES . . . . .	213
Annexe G	EXEMPLES DE CODE . . . . .	216

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

La liste ci-dessous présente les sigles et abréviations les plus utilisées dans la thèse ainsi que les traductions anglaises entre parenthèses lorsque approprié.

### **Acronymes**

3N5	Pureté correspondant à 99.5% d'un matériau
5N	Pureté correspondant à 99.999% d'un matériau
AlN	Nitrure d'aluminium
ABINIT	Logiciel de calcul ab initio utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité électronique
<i>Ab initio</i>	De premiers principes, basé sur les lois de la physique sans suppositions supplémentaires
ADL (LDA)	Approximation de la Densité électronique Locale (Local Density Approximation)
AGG (GGA)	Approximation du Gradient Généralisée (Generalized Gradient Approximation)
ANADDB	Logiciel d'analyse de banques de données énergétiques pour les calculs par théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité
ATAT	Bibliothèque de logiciels regroupant des applications sur la physique des alliages
ATOMPAW	Logiciel de génération de pseudopotentiels OAP
BFGS	Algorithmme de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
CB (RC)	Courbe de basculement (Rocking curve)
CC (DC)	Courant continu (Direct current)
(CM) <sup>2</sup>	Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux
CEDAR	Supercalculateur CEDAR de Calcul-Canada
DF	Différences finies
DRX (XRD)	Diffraction Rayon X (X-Ray Diffraction)
EBEAM	Instrument de dépôt de couche mince par évaporation et par pulvérisation du LMF
<i>e.g.</i>	<i>Exempli gratia</i> : par exemple
ÉO	État d'oxydation
FIF	Préparation d'échantillons par faisceau d'ions focalisés

GCM	Unité de recherche académique Groupe Couche Mince
IDO (IOT)	Internet des objets (Internet of things)
<i>i.e.</i>	<i>Id est</i> : c'est-à-dire
KS	Kohn-Sham
LMF	Laboratoire de Microfabrication de l'Université de Montréal
LMH (FWHM)	Largeur à mi-hauteur (Full width at half-maximum)
MCSQS	Logiciel permettant de générer des structures quasi aléatoires spéciales avec un algorithme Monte-Carlo
MEB (SEM)	Microscopie Électronique par Balayage (Scanning Electron Microscopy)
MP	Grille de Monkhorst-Pack
MP2	Supercalculateur Mammouth Parallèle 2 de Calcul-Québec
MSEM (MEMS)	Microsystèmes électromécaniques (Micro electro mechanical systems)
NLn (LnN)	Nitrure de lanthanide (Lanthanide nitride)
NTR (REN)	Nitrure de terre rare (Rare earth nitride)
$O(N)$	Complexité linéaire d'un algorithme
$O(N^3)$	Complexité cubique d'un algorithme
OAP (PAW)	Onde Augmentée par Projecteur (Projector Augmented Wave)
OAS (SAW)	Résonateur d'onde acoustique de surface (Surface acoustic wave resonator)
PMR (RMS)	Pulvérisation magnétron réactive (Reactive magnetron sputtering)
PÉ (PE)	Piézoélectrique (Piezoelectric)
PSP	Pseudopotentiel
PZT	Titano-zirconates de plomb
RF (RF)	Radio fréquence (Radio frequency)
ROAM (BAWR)	Résonateur d'onde acoustique de masse (Bulk acoustic wave resonator)
S.I.	Système international d'unités
SIRR (RBS)	Spectroscopie par ions rétrodiffusés Rutherford (Rutherford backscattering spectroscopy)
SQS (SQS)	Structure Quasi aléatoire Spéciale (Special Quasirandom Structure)
TFD (DFT)	Théorie de la fonctionnelle de densité (Density functional theory)
TPFD (DFPT)	Théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (Density functional perturbation Theory)
VLD	Vibrométrie laser Doppler
w-AlN [002]	Couche mince de nitrure d'aluminium en phase wurtzite avec une texture orientée [002]. La notation de texture s'applique aussi aux alliages

w-Sc <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N	Alliage substitutif de nitrure d'aluminium et de nitrure de scandium en phase wurtzite, avec une fraction de nitrure de scandium $x$
w-Ln <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N	Alliage substitutif de nitrure d'aluminium et de nitrure de lanthanide en phase wurtzite, avec une fraction de nitrure de lanthanide $x$
w-TR <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N	Alliage substitutif de nitrure d'aluminium et de nitrure de terre rare en phase wurtzite, avec une fraction de nitrure de terre rare $x$
RoHS	Directive environnementale de restriction des substances dangereuses (Restriction of Hazardous Substances)
ZB	Zone de Brillouin
ZnO	Oxyde de zinc

## Unités et préfixes

K,M,G,T Préfixe de quantité SI : kilo, méga, giga et téra

c,m, $\mu$ ,n,p Préfixe de quantité SI : centi, mili, micro, nano, pico

°C	Degrés Celsius
°K	Degrés Kelvins
A	Ampères
Å	Angstrom
C	Coulomb
dB	Décibel
J	Joule
eV	Électron-Volt
F	Farad
g	Gramme
H	Henri
Hz	Hertz
m	Mètre
N	Newton
Pa	Pascal
s	Seconde
V	Volt
W	Watt

$\Omega$  Ohm

## Opérateurs mathématiques

1,2,3,4,5,6	Indices en notation de Voigt, incluant les composantes normales (1,2,3) et de cisaillement (4,5,6)
a,b,c	Paramètres d'une maille primitive correspondant aux coordonnées spatiales x,y,z respectivement
x,y,z	Coordonnées spatiales correspondant aux directions 1,2,3 respectivement
t	Coordonnée temporelle
{ $\mathbf{r}$ }	Coordonnées spatiales du système d'électrons
{ $\mathbf{R}_i$ }	Ensemble des coordonnées spatiales des noyaux atomiques
$Im()$	Partie imaginaire d'une fonction
$min()$	Minima d'une fonction
[001]	Notation cristallographique d'une direction (ici 001)
<001>	Notation cristallographique d'une famille de directions équivalentes (ici 001)
(001)	Notation cristallographique d'un plan en fonction des indices de Miller (ici 001)
{001}	Notation cristallographique d'une famille de plans symétriques en fonction des indices de Miller (ici 001)
%	Pourcentage
$d()$	Différentielle totale d'une quantité
$\partial()/\partial x$	Dérivée partielle par rapport à une quantité (ici, x)
$\Delta$	Notation d'une différence ou élément d'une quantité
$\delta()/\delta x$	Différentielle variationnelle par rapport à une quantité, ici x)
$\delta_{ij}$	Delta de Kronecker
$\nabla$	Opérateur gradient
$\nabla \cdot$	Opérateur divergence
$\nabla^2$	Laplacien
$ A $	Valeur absolue ou magnitude d'un objet mathématique A
$\int dr()$	Opérateur intégrale sur une fonction, ici sur les coordonnées spatiales
$\sum_i$	Opérateur sommation sur les éléments d'indices i
$\langle  $	Notation Bra en mécanique quantique
$  \rangle$	Notation Ket en mécanique quantique

$\top$	Opérateur de transposée matricielle
--------	-------------------------------------

## Coefficients et constantes physiques

$\zeta_{\beta}^E$	Coefficient de stress thermique à champ électrique constant
$\gamma$	Angle de rotation autour de l'axe des y du porte-échantillon en DRX
$\Gamma_{\alpha m}$	Élément de tenseur de déplacement en réponse de déformation interne en notation de Voigt
$\epsilon_r^\eta$	Tenseur de permittivité électrique relative à déformation constante
$\epsilon_{r,ij}^\eta$	Élément de tenseur de permittivité électrique relative à déformation constante
$\epsilon_{r,ij}^{\eta,u}$	Élément de tenseur de permittivité électrique relative à déformation constante et à coordonnées de déplacements atomiques internes $u_m$ constantes
$\boldsymbol{\eta}$	Tenseur de déformation
$\eta_{ij}$	Élément de tenseur de déformation en notation tensorielle
$\eta_\alpha$	Élément de tenseur de déformation en notation de Voigt
$\eta_R$	Déformation résiduelle appliquée sur une couche mince
$\theta$	Angle d'incidence d'un rayon diffracté
$\lambda$	Longueur d'onde
$\lambda_i$	Perturbation dans le contexte de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité
$\Lambda_{m\alpha}$	Élément de tenseur de force en réponse de déformation interne en notation de Voigt
$\rho$	Résistivité électrique ou densité massique selon le contexte
$\sigma$	Section efficace de collision élastique
$\boldsymbol{\sigma}$	Tenseur de contrainte (stress)
$\sigma_{ij}$	Élément de tenseur de contrainte en notation tensorielle
$\sigma_\alpha$	Élément de tenseur de contrainte en notation de Voigt
$\sigma_R$	Stress résiduel appliqué sur une couche mince
$\tau$	Largeur de gain cristallin déterminée par la formule de Scherrer
$\tau_m$	Constante de perte énergétique du matériau
$\phi$	Angle de rotation autour de l'axe des z du porte-échantillon en DRX
$\psi$	Angle de rotation autour de l'axe des x du porte-échantillon en DRX

$\psi_i(\mathbf{r})$	Fonction d'onde électronique indépendante du temps d'un électron indépendant dans le cadre de l'ansatz de Kohn-Sham pour le niveau d'énergie $i$
$\Psi(\{\mathbf{r}\})$	Fonction d'onde multiélectronique indépendante du temps dépendant des coordonnées spatiales des électrons
$\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$	Fonction d'onde multiélectronique indépendante du temps de l'état fondamental
$\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$	Fonction d'onde multiélectronique indépendante du temps de l'état d'énergie $i$
$\omega$	Fréquence radiale d'oscillation ou rotations
$\Omega_0$	Volume non perturbé de la maille élémentaire d'un matériau ou de la supermaille pour un alliage
$C$	Capacité électrique
$C^{\eta, \mathbf{E}}$	Capacité calorifique à champ électrique et déformation constante
$c_{\alpha\beta}^D$	Élément de tenseur élastique de rigidité à champ de déplacement de charge en notation de Voigt
$c^E$	Tenseur élastique de rigidité à champ électrique constant
$c_{ijkl}^E$	Élément de tenseur élastique de rigidité à champ électrique constant en notation tensorielle
$c_{\alpha\beta}^E$	Élément de tenseur élastique de rigidité à champ électrique constant en notation de Voigt
$c_{\alpha\beta}^{E,u}$	Élément de tenseur élastique de rigidité à champ électrique constant et à coordonnées de déplacements atomiques internes $u_m$ constantes en notation de Voigt
$\mathbf{d}$	Tenseur piézoélectrique de déformation
$d_{ijk}$	Élément de tenseur piézoélectrique de déformation en notation tensorielle
$d_{i\alpha}$	Élément de tenseur piézoélectrique de déformation en notation de voigt
$d_{33,f}$	Coefficient piézoélectrique effectif longitudinal d'une couche mince piézoélectrique
$d_{hkl}$	Distance interplanaire selon les indices de Miller $hkl$
$d_{C-S}$	Distance cible substrat
$\mathbf{D}$	Vecteur de champ de déplacement électrique
$D_i$	Élément du vecteur de champ de déplacement électrique
$e$	Charge élémentaire
$\mathbf{e}$	Tenseur piézoélectrique de contrainte

$e_{ijk}$	Élément de tenseur piézoélectrique de contrainte en notation tensorielle
$e_{i\alpha}$	Élément de tenseur piézoélectrique de contrainte en notation de Voigt
$e_{i\alpha}^u$	Élément de tenseur piézoélectrique de contrainte à coordonnées de déplacements atomiques internes $u_m$ constantes en notation de Voigt
$e_{31,f}$	Coefficient piézoélectrique effectif transverse d'une couche mince piézoélectrique
$e_c^{hom}$	Densité d'énergie de corrélation du gaz homogène électronique
$e_x^{hom}$	Densité d'énergie d'échange du gaz homogène électronique
$e_{xc}^{hom}$	Densité d'énergie d'échange-corrélation du gaz homogène électronique
$E$	Énergie dans le cadre de calculs TFD
$\mathbf{E}$	Vecteur de champ électrique
$E_i$	Élément du vecteur de champ électrique
$E_g$	Énergie de bande interdite
$E_H$	Énergie d'interaction de Hartree
$E_{II}$	Énergie d'interaction Ion-Ion
$E_{KS}$	Énergie de la fonctionnelle de Kohn-Sham
$E_t$	Énergie totale du système
$E_{xc}$	Énergie d'échange corrélation
$E[n]$	Fonctionnelle d'énergie appliquée sur une densité électronique
$E_{xc}[n]$	Fonctionnelle d'échange-corrélation appliquée sur une densité électronique
$E^{(\lambda_1, \lambda_2)}$	Dérivée seconde de l'énergie d'un système par rapport aux perturbations $\lambda_1$ et $\lambda_2$
$\tilde{E}$	Énergie du système non perturbé dans le cadre de calculs TFD
$f$	Fréquence
$f_r$	Fréquence de résonance
$f_d$	Fréquence Doppler
$f_b$	Fréquence d'opération d'une cellule de Bragg
$\mathbf{F}_I$	Vecteur de force appliqué sur un ion
$G$	Énergie libre de Gibbs du système thermodynamique
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck réduite
$\hat{H}$	Opérateur hamiltonien en mécanique quantique
$\hat{H}_{KS}$	Opérateur hamiltonien de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de densité
$I(t)$	Intensité en fonction du temps

$I$	Courant électrique
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\mathbf{k}$	Nombre quantique du vecteur d'onde
$k_{ij}^2$	Coefficient de couplage électromécanique en notation tensorielle
$k_{33}^2$	Coefficient de couplage électromécanique longitudinal
$k_{33,f}^2$	Coefficient de couplage électromécanique effectif longitudinal d'une couche mince piézoélectrique
$K_{mn}$	Élément de tenseur de constantes de force
$\ell$	Libre parcours moyen
$L$	Inductance électrique
$m_e$	Masse élémentaire de l'électron
$n(\mathbf{r})$	Densité électronique
$n_0(\mathbf{r})$	Densité électronique à l'état fondamental
$p_{op}$	Pression d'opération
$p_{base}$	Pression de base d'un système sous vide
$p_j^\eta$	Coefficient pyroélectrique à déformation constante
$\mathbf{P}$	Vecteur de polarisation électrique
$P_\alpha$	Élément du vecteur de polarisation électrique
$\mathbf{P}_I$	Vecteur de polarisation électrique ionique
$\mathbf{P}_e$	Vecteur de polarisation électrique électronique
$P_{op}$	Puissance d'opération
$Q$	Échange de chaleur avec le système thermodynamique
$Q_m$	Facteur de qualité d'un matériau
$Q_r$	Facteur de qualité de résonance
$R$	Résistance électrique
$\mathbf{R}$	Vecteur de maille cristallin
$S$	Entropie du système thermodynamique
$\mathbf{s}^E$	Tenseur élastique de souplesse à champ électrique constant
$s_{ijkl}^E$	Élément de tenseur élastique de souplesse à champ électrique constant en notation tensorielle
$s_{\alpha\beta}^E$	Élément de tenseur élastique de souplesse à champ électrique constant en notation de Voigt
$t_{dépôt}$	Temps de dépôt
$T$	Température du système thermodynamique
$T_c$	Température de Curie
$T_{max}$	Température maximale d'utilisation

$T_{sub}$	Température de substrat
$\hat{T}$	Opérateur d'énergie cinétique en mécanique quantique
$u$	Paramètre interne de la wurtzite
$u_m$	Coordonnées de déplacements atomiques des atomes
$U$	Énergie interne du système thermodynamique
$\mathbf{u}_{ik}(\mathbf{r})$	Fonction d'onde périodique de Bloch
$V$	Potentiel énergétique en mécanique quantique
$V_H(\mathbf{r})$	Potentiel d'interaction de Hartree
$V_{KS}(\mathbf{r})$	Potentiel de Kohn-Sham
$V_{PS}$	Polarisation électrique du substrat
$V_{xc}(\mathbf{r})$	Potentiel d'échange corrélation
$W$	Travail effectué sur le système thermodynamique
$w_{i\mathbf{R}}$	Fonction de Wannier centrée sur le vecteur de maille $\mathbf{R}$
$Z_I^*$	charge effective de Born réduite d'un ion
$Z_{mi}$	Élément de tenseur de charge effective de Born

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Présentation du projet de thèse

La miniaturisation de la technologie et son intégration dans notre vie quotidienne sont des tendances bien établies depuis déjà plusieurs décennies. La miniaturisation continuelle de la microélectronique a par exemple donné naissance à la fameuse loi de Moore, qui stipule que le nombre de transistors d'un microprocesseur double tous les deux ans [1]. Comme Feynman l'a fait remarquer dès 1959, le potentiel énorme de la miniaturisation suggère qu'il est possible d'écrire le contenu complet d'une encyclopédie sur une surface équivalent celle d'une tête d'épingle [2]. Cette miniaturisation facilite l'incorporation de dispositifs dans les voitures, les électroménagers, les téléphones intelligents et même nos vêtements. De nos jours la connexion par internet de tous ces dispositifs et les applications qui en résulte forment ce qu'on appelle 'l'internet des objets' (IDO) ou *internet of things* (IOT) en anglais [3].

Les microsystèmes électromécaniques (MSEM) permettent l'interaction de circuits intégrés avec leur environnement et sont des composantes essentielles des technologies IDO. Par exemple, les capteurs de pression, microphones, accéléromètres, gyroscopes et les résonateurs sont des MSEM que l'on retrouve dans les téléphones intelligents. Il est attendu que la valeur totale du marché mondial des MSEM va croître de 7.4% entre 2019 et 2025 pour atteindre 17.7 milliards de \$ US [4].

Le développement de nouveaux dispositifs MSEM et l'amélioration continuelle de leur performance motivent la recherche de matériaux de pointe aux propriétés exemplaires qui peuvent être intégrés dans les procédés de microfabrication. En particulier, les matériaux piézoélectriques (PÉ) sont considérés essentiels pour la fabrication des dispositifs MSEM de prochaine génération [5]. Ces matériaux peuvent, grâce à leurs propriétés cristallines, transformer de l'énergie électrique en énergie mécanique ou vice-versa. Leur utilisation dans les MSEM est avantageuse pour des applications comme les microphones ou encore les résonateurs hautes fréquences (dans les GHz).

Le nitrate d'aluminium en phase wurtzite (w-AlN) est un exemple de matériau PÉ dont les caractéristiques excellentes en font un matériau de choix pour les résonateurs MSEM [6]. D'autres matériaux PÉ communs sont les titano-zirconates de plomb (PZT) qui possèdent une activité PÉ impressionnante, mais s'accordent difficilement avec les processus de microfabrication et comportent du plomb, un élément toxique.

La recherche scientifique sur le w-AlN et ses alliages a mené à la découverte qu'une couche

mince PÉ d'alliage substitutif en phase wurtzite de w-AlN et de nitrule de scandium ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) possède des propriétés PÉ supérieures à celles du w-AlN [7]. Par exemple, le coefficient PÉ effectif longitudinal  $d_{33,f} = 5.5 \text{ pm V}^{-1}$  du w-AlN devient  $d_{33,f} = 24.6 \text{ pm V}^{-1}$  pour un alliage  $w\text{-Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$  [7].

Le scandium fait partie d'une famille d'éléments, les terres rares, comportant 17 éléments (scandium, yttrium et les lanthanides) aux propriétés chimiques similaires.

Dans les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , le scandium prend la place de l'aluminium sur une fraction  $x$  des sites métalliques de la structure wurtzite. La modélisation numérique du comportement des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  mène à la conclusion que les composés de l'alliage ont une préférence de phase structurale différente, soit wurtzite pour l'AlN et hexagonale plane pour le ScN [8]. La compétition entre ces phases structurales crée une instabilité de la structure de l'alliage qui facilite le mouvement interne des atomes. Ceci explique l'assouplissement de l'alliage et ses hautes valeurs de  $d_{33,f}$ . La recherche sur les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  continue à ce jour, tant pour mieux comprendre leurs propriétés que pour démontrer leur utilisation avantageuse dans des microdispositifs PÉ.

Cette thèse porte sur les propriétés physiques (surtout PÉ, élastiques et diélectriques) des alliages substitutifs en phase wurtzite de nitrule d'aluminium et de nitrures de terres rares ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) dont font partie les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Comme il sera expliqué à la section suivante, il reste encore des questions qui méritent une réponse pour ce qui est des propriétés intrinsèques de ces alliages.

## 1.2 Formulation des objectifs

Le projet de thèse approche la recherche dans un contexte d'ingénierie des matériaux. D'une façon générale, on souhaite contribuer au développement de nouveaux alliages PÉ de pointe qui peuvent être intégrés dans les processus de microfabrication de dispositifs pour l'industrie des MSEM et de la microélectronique. La meilleure compréhension du comportement intrinsèque des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  obtenue en étudiant l'effet de variables sur leurs propriétés permet de tester les modèles déjà établis de leur comportement et de déterminer comment optimiser leurs propriétés.

Une méthodologie théorique de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (TFD) et son extension la théorie en perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD) est privilégiée pour les travaux de recherche de cette thèse. Cette méthodologie est jugée idéale, car elle permet de calculer les propriétés intrinsèques des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sans se soucier de difficultés expérimentales comme la fabrication de couches minces PÉ avec

un haut degré de contrôle sur sa structure.

Plus spécifiquement pour cette thèse et comme il sera discuté dans la revue critique de la littérature, on cherche à atteindre les objectifs suivants, qui concernent des lacunes perçues dans la littérature sur les alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  :

1. Dans un premier temps, on cherche à déterminer l'impact de la configuration du sous-réseau métallique de l'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sur ses propriétés PÉ, électroniques et élastiques. La méthodologie privilégiée est celle de la modélisation numérique de matériaux avec la TFD. Le modèle de compétition de phases structurales proposé par Tasnadi *et al.* pour expliquer les propriétés PÉ du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [8] suggère un impact marqué de cette configuration sur ses propriétés PÉ. L'ampleur de l'effet pour des alliages avec un ordre important du sous-réseau métallique est à quantifier.
2. De plus, il est souhaité de déterminer l'impact d'une contrainte résiduelle biaxiale  $\sigma_R$  appliquée à des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sur leurs propriétés PÉ, élastiques et diélectriques. La méthodologie de recherche retenue dans ce cas est la modélisation numérique TPFD qui permet d'obtenir une vaste quantité d'information sur les propriétés intrinsèques des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Le calcul des facteurs de mérites pour ces alliages sous contrainte permettrait d'établir si  $\sigma_R$ , à des niveaux de contraintes technologiquement réalisables, est une variable d'optimisation intéressante des propriétés de l'alliage. Il est attendu que, comme pour le w-AlN, une contrainte biaxiale en tension favorise le caractère hexagonal en plan de l'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et que ce caractère hexagonal en plan amplifie l'ampleur des instabilités de leur structure.
3. Le dernier objectif spécifique est d'établir un portrait d'ensemble des propriétés intrinsèques PÉ, élastiques et diélectriques des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Une fois de plus la modélisation numérique TPFD est choisie pour obtenir de l'information sur les propriétés intrinsèques de l'alliage. Comme les éléments de terres rares partagent des propriétés chimiques similaires, il est attendu que la compétition de phases structurales discutée pour les w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est aussi présente pour les autres w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . La taille importante des ions de lanthanides et les distorsions résultantes de la structure cristalline de l'alliage peuvent aussi affecter leurs propriétés, ce qui doit être vérifié. Le calcul des facteurs de mérite des matériaux w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  permettra de déterminer si des alliages autres que le w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  peuvent être utilisés avantageusement dans la fabrication de microdispositifs PÉ.

### 1.3 Structure de la thèse

Les premiers chapitres de la thèse permettent de mieux saisir le contexte et la méthodologie de recherche. On commence, au chapitre 2, par expliquer la théorie de la piézoélectricité des cristaux et définir les quantités d'intérêt telles que les coefficients PÉ, élastiques et diélectriques ainsi que les facteurs de mérite des couches minces PÉ.

Au chapitre 3 est présentée une revue critique de la littérature sur l'historique de l'utilisation de matériaux PÉ dans les MSEM, le w-AlN et les alliages w-TR<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N et en particulier les résultats PÉ disponibles pour l'alliage w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. Cette revue identifie les manquements de la littérature qui ont mené à établir les objectifs de recherche pour la thèse.

Par la suite, le chapitre 4 discute de la méthodologie de modélisation d'alliages PÉ basée sur la TFD et la TPFD. Son implémentation dans le logiciel utilisé pour les travaux de recherche, ABINIT, ainsi que les outils et les ressources nécessaires pour effectuer le travail de recherche sont aussi discutés.

Les chapitres 5-7 présentent les résultats principaux de la recherche sous la forme de publications. Le chapitre 5 discute de l'influence de la configuration du sous-réseau métallique de l'alliage w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N sur ses propriétés longitudinales PÉ et élastiques. Dans le chapitre 6 il est démontré comment une contrainte résiduelle biaxiale  $\sigma_R$  appliquée sur une couche mince PÉ de w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N peut modifier ses propriétés PÉ, élastiques et diélectriques. Finalement, le chapitre 7 traite de ces mêmes propriétés pour une large gamme d'alliages w-TR<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N où TR comprend de nombreux lanthanides, le scandium et l'yttrium.

La fin du document contient une discussion générale au chapitre 8 où des pistes d'amélioration de la méthodologie de modélisation d'alliages w-TR<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N sont abordées. Les limitations de taille du domaine de simulation en TFD et la modélisation difficile des lanthanides sont discutées.

Le chapitre 9 sert de conclusion et résume les contributions à la science de la thèse tout en soulignant des opportunités de recherches dans le domaine des alliages PÉ à base de w-AlN. Entre autres, la continuation des travaux expérimentaux de dépôts de couches minces PÉ de nitride de lanthanides et de w-AlN est suggérée.

Les annexes contiennent le matériel supplémentaire pour chaque publication, les résultats préliminaires des travaux expérimentaux de dépôt et caractérisation de couches minces PÉ de w-AlN et d'alliage w-Yb<sub>0.08</sub>Al<sub>0.92</sub>N effectués pendant le projet, une liste des contributions académiques ainsi que des exemples de code de simulation TFD et TPFD pour le logiciel ABINIT.

## CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES DE LA PIEZOÉLECTRICITÉ

Ce chapitre porte sur les fondements mathématiques de la théorie de la piézoélectricité. L'étude numérique des alliages de nitrures de terres rares et de nitrate d'aluminium demande de revoir la dérivation des relations constitutives de la piézoélectricité afin d'identifier les limites de certaines relations mathématiques. Les définitions des différents coefficients ainsi que le contexte d'une expérience PÉ sont fournies.

### 2.1 Notation tensorielle d'Einstein et de Voigt

Le comportement piézoélectrique (PÉ) est normalement représenté avec une notation tensorielle complète. Afin de faciliter la compréhension de l'ouvrage, la notation de Voigt est privilégiée dans les discussions. Cette notation résulte du fait que le tenseur de contrainte  $\sigma$  et le tenseur de déformation  $\eta$  sont symétriques à cause de l'équilibre des forces et des moments appliqués sur un élément du matériau [9, 10]. Par exemple on a

$$(\sigma_{ij}) = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}) \Leftrightarrow (\sigma_\alpha) = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6). \quad (2.1)$$

De plus, on utilise la notation d'Einstein concernant les produits de tenseurs, qui implique une sommation pour les indices qui se répètent. Par exemple, pour la relation entre les coefficients piézoélectriques  $d_{i\beta}^T$  et  $e_{i\alpha}^T$  qui sera démontrée ci-après, on retrouve l'équation

$$d_{ijk}^T = e_{ilm}^T s_{lmjk}^{E,T} = \sum_{lm} e_{ilm}^T s_{lmjk}^{E,T} \Leftrightarrow \sum_\alpha e_{i\alpha}^T s_{\alpha\beta}^{E,T} = e_{i\alpha}^T s_{\alpha\beta}^{E,T} = d_{i\beta}^T, \quad (2.2)$$

où les lettres en exposants sont des variables tenues constantes. Aussi, lors de références à la littérature et dans le contexte de l'article 1 (chapitre 5) les indices matriciels usuels i,j peuvent être rapportés à la place des indices de Voigt bien que ceci est défavorisé pour la thèse :

$$d_{i\beta} \Rightarrow d_{ij}. \quad (2.3)$$

## 2.2 Définition du système thermodynamique

Un cristal PÉ en équilibre avec son environnement suppose des conditions d'entropie  $S$ , température  $T$ , champ électrique  $E_i$ , déplacement électrique  $D_i$ , de contrainte  $\sigma_\alpha$  et de déformation  $\eta_\alpha$  bien définies. Pour un élément du cristal PÉ on peut représenter les différentes conditions tels qu'à la figure 2.1.

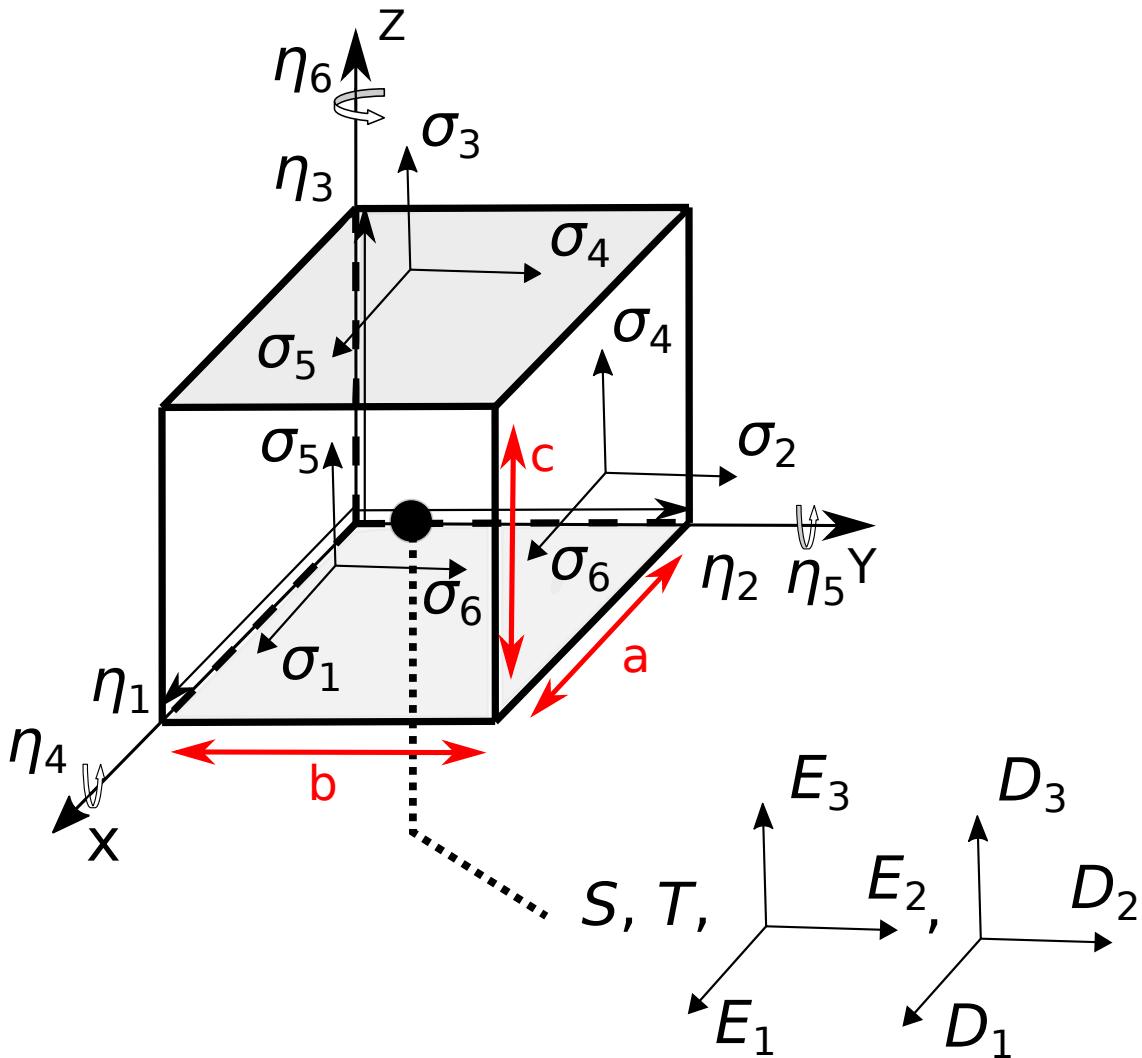


FIGURE 2.1 Système de coordonnées représentant un élément de matériau PÉ pour des conditions thermodynamiques ( $E_i, D_i, S, T, \sigma_\alpha, \eta_\alpha$ ). Les composantes 4,5,6 des tenseurs de déformation  $\eta_\alpha$  et de contrainte  $\sigma_\alpha$  font référence aux composantes de cisaillement et de torsion respectivement. Ici la direction 1 est selon l'axe x, 2 est selon y et 3 selon z. Les longueurs  $a, b, c$  peuvent faciliter la discussion sur un solide piézoélectrique macroscopique en forme de prisme et sont souvent associés aux paramètres de maille.

Ces quantités physiques forment des couples :  $(E_i, D_i)$ ,  $(S, T)$  et  $(\sigma_\alpha, \eta_\alpha)$ . En contrôlant un

des deux paramètres pour chaque couple on fixe l'état du système et les autres variables deviennent dépendantes [11]. Le changement d'une des variables indépendantes aura alors un effet sur les variables dépendantes dans leur ensemble.

### 2.3 Équations constitutives de la piézoélectricité

Dans une approximation linéaire de premier ordre, la représentation mathématique de la dépendance de trois paramètres physiques sur trois autres mène à trois fonctions d'états. Autour d'un point d'équilibre  $(E_i, D_i, S, T, \sigma_\alpha, \eta_\alpha)$  par exemple et prenant comme variables indépendantes  $(\eta_\alpha, E_i, T)$ , la différentielle totale de chaque variable dépendante deviendra :

$$d\sigma_\beta = \left( \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial \eta_\alpha} \right)_{E,T} d\eta_\alpha + \left( \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial E_i} \right)_{\eta,T} dE_i + \left( \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial T} \right)_{\eta,E} dT, \quad (2.4)$$

$$dD_j = \left( \frac{\partial D_j}{\partial \eta_\alpha} \right)_{E,T} d\eta_\alpha + \left( \frac{\partial D_j}{\partial E_i} \right)_{\eta,T} dE_i + \left( \frac{\partial D_j}{\partial T} \right)_{\eta,E} dT, \quad (2.5)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_\alpha} \right)_{E,T} d\eta_\alpha + \left( \frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{\eta,T} dE_i + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\eta,E} dT. \quad (2.6)$$

Ces relations peuvent être définies autour de tous niveaux de contraintes ou déformations initiales. En utilisant le potentiel énergétique thermodynamique approprié, on peut établir un lien entre les dérivées partielles et les dérivées secondes de la densité d'énergie du système. Ceci permet de retrouver les équations constitutives de la piézoélectricité ainsi que de définir les coefficients élastiques et piézoélectriques [11, 9]. De la première loi de la thermodynamique :

$$dU = dW + dQ = \sigma_\beta d\eta_\beta + E_j dD_j + T dS, \quad (2.7)$$

qui comprend la différentielle de densité d'énergie interne électrique  $E_j dD_j$  et élastique  $\sigma_\beta d\eta_\beta$ . Pour le choix de variables indépendantes  $(\eta_\alpha, E_i, T)$ , la densité d'énergie libre électrique de Gibbs  $G$  et sa différentielle totale sont à considérer. On obtient, à l'aide de la relation 2.7,

$$G = U - TS - E_j D_j, \quad (2.8)$$

$$dG = dU - SdT - TdS - E_j dD_j - D_j dE_j, \quad (2.9)$$

$$dG = \sigma_\beta d\eta_\beta - D_j dE_j - SdT, \quad (2.10)$$

en notant que  $U$  et  $S$  contiennent une contribution arbitraire due à l'énergie interne et

l'entropie du système de référence à son point d'équilibre [11] et que seuls les changements de ces quantités sont pertinentes dans les relations 2.9 et 2.10.

On voit alors que les variables dépendantes choisies sont données par les dérivées partielles de cette densité d'énergie libre électrique de Gibbs :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \eta_\beta} \right)_{E,T} = \sigma_\beta, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial E_j} \right)_{T,\eta} = -D_j, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{E,\eta} = -S. \quad (2.11)$$

Une deuxième dérivation à l'aide des relations 2.4-2.6 permet alors d'obtenir les coefficients d'intérêt pour les relations constitutives dont le coefficient élastique de rigidité à champ électrique et température constante,

$$c_{\beta\alpha}^{E,T} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \right)_{T,E} = \left( \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial \eta_\alpha} \right)_{T,E}, \quad (2.12)$$

le coefficient piézoélectrique de contrainte à température constante,

$$e_{\beta i}^T = - \left( \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial E_i} \right)_{\eta,T} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial \eta_\beta} \right)_T, \quad e_{j\alpha}^T = \left( \frac{\partial D_j}{\partial \eta_\alpha} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_\alpha \partial E_j} \right)_T, \quad (2.13)$$

la permittivité électrique à déformation et température constante,

$$\epsilon_{ji}^{T,\eta} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial E_j} \right)_{T,\eta} = \left( \frac{\partial D_j}{\partial E_i} \right)_{T,\eta}, \quad (2.14)$$

les coefficients associés aux effets de température comme la capacité calorifique réduite par la température,

$$C^{\eta,E} T^{-1} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\eta,E} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\eta,E}, \quad (2.15)$$

et finalement les coefficients de contrainte thermiques  $\zeta_\beta^E$  et pyroélectriques  $p_j^\eta$ ,

$$\zeta_\beta^E = \left( \frac{\partial \sigma_\beta}{\partial T} \right)_{\eta,E} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \eta_\beta} \right)_E, \quad \zeta_\alpha^E = - \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_\alpha} \right)_{E,T} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_\alpha \partial T} \right)_E, \quad (2.16)$$

$$p_j^\eta = \left( \frac{\partial D_j}{\partial T} \right)_{\eta,E} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_i} \right)_\eta, \quad p_i^\eta = \left( \frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{\eta,T} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T} \right)_\eta. \quad (2.17)$$

Supposons comme il est normalement accepté que la fonction de densité d'énergie de Gibbs est continue et différentiable ce qui implique l'égalité des dérivées mixtes [9, 11]. Dans ce cas,

il devient clair que  $e_{\beta i}^T$  et  $e_{j\alpha}^T$  sous leur représentation matricielle sont liés par une transposée et que ces éléments mathématiques partagent les mêmes valeurs de coefficients. Il en est de même pour les coefficients de contrainte thermique et pyroélectrique.

En intégrant autour du point d'équilibre les relations 2.4-2.6, on retrouve les relations constitutives quand le choix des variables indépendantes est  $(\eta_\alpha, E_i, T)$  :

$$\Delta\sigma_\beta = c_{\beta\alpha}^{E,T} \Delta\eta_\alpha - e_{\beta i}^T \Delta E_i + \beta_\beta^E \Delta T, \quad (2.18)$$

$$\Delta D_j = e_{j\alpha}^T \Delta\eta_\alpha + \epsilon_{ji}^{\eta,T} \Delta E_i + p_j^\eta \Delta T, \quad (2.19)$$

$$\Delta S = \beta_\alpha^E \Delta\eta_\alpha + p_i^\eta \Delta E_i + C^{\eta,E} T^{-1} \Delta T. \quad (2.20)$$

De plus, bien qu'il faut garder en tête que les changements de température peuvent apporter des effets réels mesurables, on considère souvent que la température lors d'une expérience est constante et que  $\Delta T = 0$ . Dans ce cas, on retrouve, en modifiant les indices pour une meilleure représentation :

$$\Delta\sigma_\alpha = c_{\alpha\beta}^E \Delta\eta_\beta - e_{\alpha j} \Delta E_j, \quad (2.21)$$

$$\Delta D_i = e_{i\beta} \Delta\eta_\beta + \epsilon_{ij}^\eta \Delta E_j. \quad (2.22)$$

Les équations 2.21 et 2.22 sont utilisées pour aborder le problème de la piézoélectricité d'un point de vue théorique, comme il sera démontré au chapitre 4. En fait ce sont les coefficients de ces équations qui sont retrouvés avec le logiciel de modélisation *ab initio* quantique nommé ABINIT. Ce dernier est présenté plus en détail au chapitre 4.

Il est possible de retrouver d'autres formes des équations constitutives en choisissant des ensembles de variables indépendantes différentes et en adoptant le potentiel thermodynamique approprié [11, 9, 10]. Entre autres il est démontré en choisissant les variables indépendantes  $(\sigma_\beta, E_j)$  et la densité d'énergie libre de Gibbs standard que [11]

$$\Delta\eta_\alpha = s_{\alpha\beta}^E \Delta\sigma_\beta + d_{\alpha j} \Delta E_j, \quad (2.23)$$

$$\Delta D_i = d_{i\beta} \Delta\sigma_\beta + \epsilon_{ij}^\sigma \Delta E_j. \quad (2.24)$$

On note en particulier l'utilisation d'un coefficient PÉ de déformation  $d_{i\beta}$  et le coefficient de souplesse mécanique à champ électrique constant  $s_{\alpha\beta}^E$ . Cette dernière forme des équations constitutives est utilisée d'avantage dans la pratique car il est plus facile de contrôler la contrainte appliquée sur un matériau PÉ que sa déformation. Le symbole connotant une

différence d'état ( $\Delta$ ) peut être omis des équations constitutives si, par exemple, le point de travail est relaxé ( $\sigma = 0$  pour les Éqs. 2.23-2.24).

Étant donné que les conditions d'équilibre initiales sont arbitraires, les relations constitutives restent valides tant que l'on peut considérer que les dérivées mixtes de la densité d'énergie libre de Gibbs sont interchangeables. Cependant cette condition ne semble pas toujours respectée, ce que l'on discutera à la section 2.9.

Pour faciliter la visualisation des interactions entre les différentes quantités physiques et leur attribuer un coefficient, celles-ci peuvent être représentées par un diagramme de Heckmann (figure 2.2).

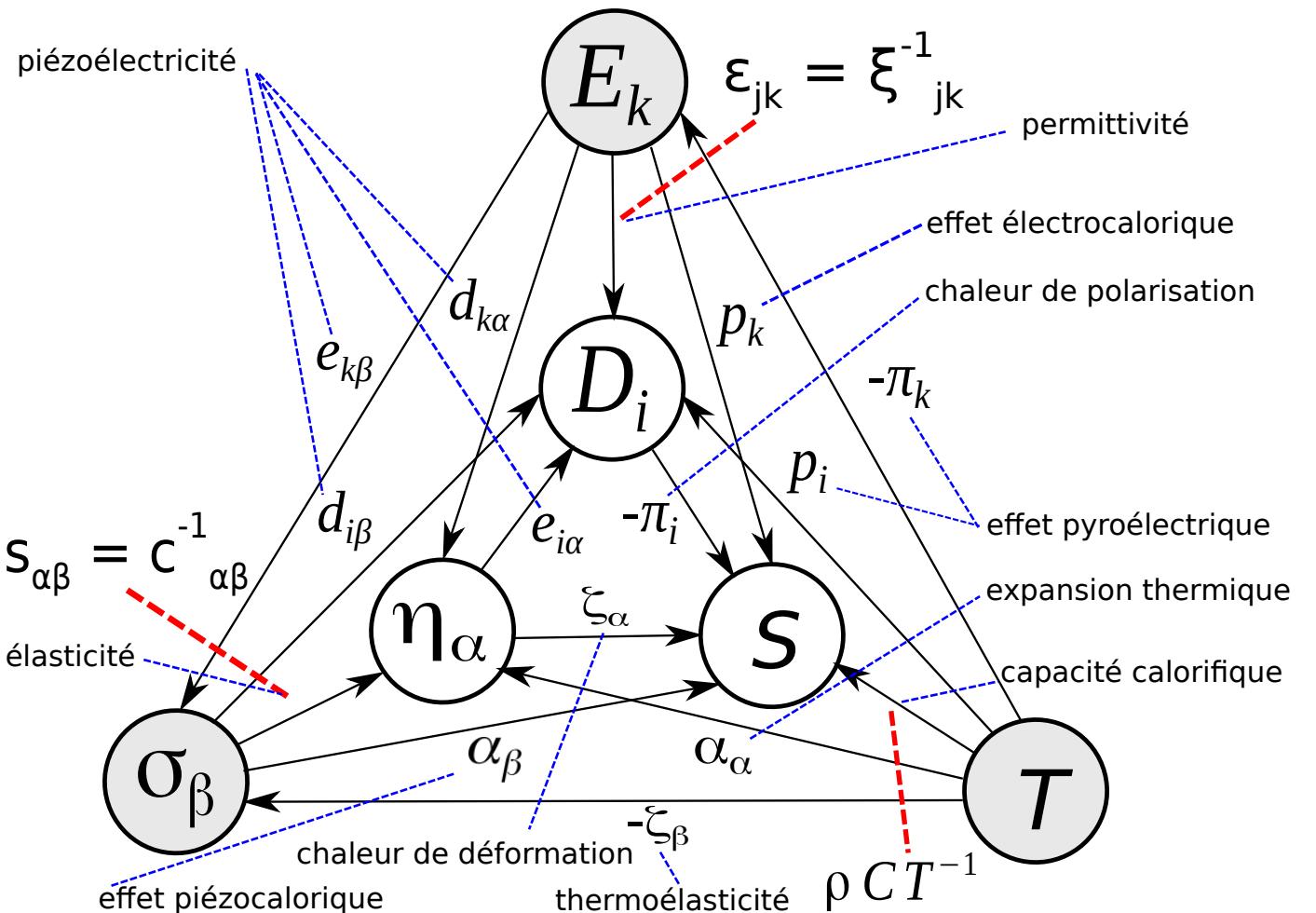


FIGURE 2.2 Diagramme de Heckmann montrant les interactions entre les phénomènes électriques, mécaniques et thermiques pour un matériau PÉ.  $E_k$ ,  $\sigma_\beta$  et  $T$  en périphérie du triangle sont des propriétés physiques intensives ne dépendant pas de la taille du système.  $D_i$ ,  $\eta_\alpha$  et  $S$  sont représentées au centre du triangle. Ici  $\rho$  est la densité massique,  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique et  $\pi$  est lié à l'effet pyroélectrique. Inspiré de la littérature [11, 10, 12].

## 2.4 Symétrie et structure des tenseurs pour la wurtzite et le nitrule d'aluminium

La symétrie d'un cristal PÉ impacte la forme des équations constitutives piézoélectriques. Certains termes des tenseurs peuvent être nuls et d'autres doivent être équivalents pour respecter la symétrie cristalline. Pour le nitrule d'aluminium en phase wurtzite comme il sera étudié dans cette thèse, de symétrie hexagonale, les équations constitutives prennent la forme matricielle suivante [13, 10, 12] :

$$\begin{bmatrix} \Delta\sigma_1 \\ \Delta\sigma_2 \\ \Delta\sigma_3 \\ \Delta\sigma_4 \\ \Delta\sigma_5 \\ \Delta\sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^E & c_{11}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{13}^E & c_{13}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}^E - c_{12}^E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\eta_1 \\ \Delta\eta_2 \\ \Delta\eta_3 \\ \Delta\eta_4 \\ \Delta\eta_5 \\ \Delta\eta_6 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 & e_{31} \\ 0 & 0 & e_{31} \\ 0 & 0 & e_{33} \\ 0 & e_{15} & 0 \\ e_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E_1 \\ \Delta E_2 \\ \Delta E_3 \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

$$\begin{bmatrix} \Delta D_1 \\ \Delta D_2 \\ \Delta D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\eta_1 \\ \Delta\eta_2 \\ \Delta\eta_3 \\ \Delta\eta_4 \\ \Delta\eta_5 \\ \Delta\eta_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^\eta & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^\eta & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^\eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E_1 \\ \Delta E_2 \\ \Delta E_3 \end{bmatrix}, \quad (2.26)$$

et

$$\begin{bmatrix} \Delta\eta_1 \\ \Delta\eta_2 \\ \Delta\eta_3 \\ \Delta\eta_4 \\ \Delta\eta_5 \\ \Delta\eta_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11}^E - s_{12}^E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\sigma_1 \\ \Delta\sigma_2 \\ \Delta\sigma_3 \\ \Delta\sigma_4 \\ \Delta\sigma_5 \\ \Delta\sigma_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E_1 \\ \Delta E_2 \\ \Delta E_3 \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

$$\begin{bmatrix} \Delta D_1 \\ \Delta D_2 \\ \Delta D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\sigma_1 \\ \Delta\sigma_2 \\ \Delta\sigma_3 \\ \Delta\sigma_4 \\ \Delta\sigma_5 \\ \Delta\sigma_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11}^\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^\sigma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta E_1 \\ \Delta E_2 \\ \Delta E_3 \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

Pour un alliage PÉ de nitrure d'aluminium et de nitrure de terre rare conservant cette même symétrie wurtzite, on s'attend à ce que les matrices aient une structure identique. Cependant les distorsions internes causées par l'interaction des deux nitrures composant l'alliage peuvent briser la symétrie du système. Ainsi certains éléments non nuls pourraient apparaître dans les matrices 2.25-2.28. Ceci est surtout le cas lors de la représentation d'un alliage PÉ avec une supermaille de taille finie comme c'est le cas dans les études théoriques des chapitres 5 à 7, en particulier lors de l'étude de supermailles ordonnées.

Lorsque jugé pertinent de tels écarts par rapport à la symétrie wurtzite seront notés et les discussions en prendront compte. De plus, les indices des coefficients pour les propriétés seront appliqués littéralement. Par exemple, le coefficient PÉ  $d_{31}$  sera distinct du coefficient  $d_{32}$ , ce qui n'est pas nécessaire pour une structure wurtzite parfaite.

Finalement notons que, sauf si spécifié autrement, quand un coefficient piézoélectrique est discuté ouvertement, le premier indice correspond à la dépendance électrique et le deuxième la dépendance mécanique, de telle sorte que la représentation matricielle de cet objet comporte 3 lignes ( $i, j, k$ ) et 6 colonnes ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), d'où les indices des coefficients PÉ pour les équations 2.25-2.28.

## 2.5 Relation entre les différents coefficients piézoélectriques

Comme les équations constitutives de la piézoélectricité font toutes référence aux mêmes quantités physiques ( $E_i, D_i, S, T, \sigma_\alpha, \eta_\alpha$ ) il est possible de retrouver des relations entre les coefficients des équations constitutives 2.21-2.24 [11, 12, 10]. Toutes ces relations restent valides tant que les équations constitutives sont respectées.

On présente ici les relations les plus importantes pour l'ouvrage, entre autres celles utilisées dans le calcul des coefficients de couplages électromécaniques de la section 2.7.

Une première stratégie pour obtenir les relations est de combiner les équations comportant les mêmes paramètres physiques. Par exemple, en unissant 2.21 et 2.23 on a

$$\Delta\sigma_\alpha = c_{\alpha\beta}^E \Delta\eta_\beta - e_{\alpha j} \Delta E_j = c_{\alpha\beta}^E (s_{\beta\gamma}^E \Delta\sigma_\gamma + d_{i\beta} \Delta E_k) - e_{\alpha j} \Delta E_j, \quad (2.29)$$

$$\Delta\sigma_\alpha = c_{\alpha\beta}^E s_{\beta\gamma}^E \Delta\sigma_\gamma + c_{\alpha\beta}^E d_{\beta k} \Delta E_k - e_{\alpha j} \Delta E_j, \quad (2.30)$$

$$\Delta\sigma_\alpha - c_{\alpha\beta}^E s_{\beta\gamma}^E \Delta\sigma_\gamma = c_{\alpha\beta}^E d_{\beta k} \Delta E_k - e_{\alpha j} \Delta E_j. \quad (2.31)$$

Les  $\Delta E$  sont indépendants des  $\Delta\sigma$  et ne sont différents entre eux que par les indices. Par conséquent, après le traitement des indices la seule solution globale possible est que

$$c_{\alpha\beta}^E s_{\beta\gamma}^E = \delta_{\alpha\gamma}, \quad (2.32)$$

$$c_{\alpha\beta}^E d_{\beta j} = e_{\alpha j}, \quad (2.33)$$

avec  $\delta_{\alpha\gamma}$  le delta de Kronecker, qui peut être représenté par une matrice unitaire. D'autres relations peuvent être retrouvées de la même manière, en particulier

$$s_{\alpha\beta}^E e_{\beta j} = d_{\alpha j}, \quad (2.34)$$

$$\epsilon_{ik}^\eta \xi_{kj}^\eta = \delta_{ij}, \quad (2.35)$$

où  $\xi_{kj}^\eta$  est l'inverse de la permittivité électrique à déformation constante.

Il existe aussi des relations de différences permettant de relier les coefficients pour plusieurs variables de contrôle [11, 10]. Par exemple, à partir des équations 2.22 et 2.24 on obtient [14]

$$\epsilon_{ij}^\eta - \epsilon_{ij}^\sigma = -d_{i\alpha} e_{\alpha j}. \quad (2.36)$$

Cette méthodologie permet aussi d'obtenir

$$c_{\alpha\beta}^D - c_{\alpha\beta}^E = e_{\alpha i} \xi_{ij}^\eta e_{j\beta}. \quad (2.37)$$

## 2.6 Calcul des coefficients effectifs pour des couches minces

Les coefficients PÉ décrits dans les sections précédentes supposent un matériau massif. Lors de l'étude d'une couche mince PÉ déposée sur un substrat solide tel que le silicium, son

comportement sera fortement influencé par le substrat. Ce dernier limite la déformation  $\eta_\alpha$  de la couche mince selon le plan de la surface du substrat, ce qui mène à des coefficients PÉ effectifs  $e_{31,f}$  et  $d_{33,f}$ , souvent mesurés au laboratoire et trouvés dans la littérature.

Ces coefficients sont obtenus en considérant les équations constitutives PÉ 2.23 et les conditions imposées par l'effet du substrat. Celles-ci sont  $\Delta\eta_1 = \Delta\eta_2 = 0$  et  $\sigma_3 = 0$  car la couche mince est libre de se déplacer perpendiculairement au plan du substrat. De plus, on néglige les torsions et cisaillements de la couche mince [15].

Pour la symétrie wurtzite du nitrure d'aluminium PÉ on obtient alors

$$\Delta\eta_1 = 0 = s_{11}^E \Delta\sigma_1 + s_{12}^E \Delta\sigma_2 + d_{31} \Delta E_3, \quad (2.38)$$

$$\Delta\eta_2 = 0 = s_{12}^E \Delta\sigma_1 + s_{11}^E \Delta\sigma_2 + d_{31} \Delta E_3, \quad (2.39)$$

$$\Delta\eta_3 = s_{13}^E \Delta\sigma_1 + s_{13}^E \Delta\sigma_2 + d_{33} \Delta E_3. \quad (2.40)$$

Les deux premières équations impliquent que dans cette situation  $\Delta\sigma_1 = \Delta\sigma_2$ . On obtient

$$0 = (s_{11}^E + s_{12}^E) \Delta\sigma_1 + d_{31} \Delta E_3, \quad (2.41)$$

$$-(s_{11}^E + s_{12}^E) \Delta\sigma_1 = d_{31} \Delta E_3, \quad (2.42)$$

$$e_{31,f} = -\frac{\Delta\sigma_1}{\Delta E_3} = \frac{d_{31}}{(s_{11}^E + s_{12}^E)}. \quad (2.43)$$

Pour ce qui est de la dérivation du  $d_{33,f}$ , en reprenant l'équation 2.40 on a

$$\Delta\eta_3 = 2s_{13}^E \Delta\sigma_1 + d_{33} \Delta E_3, \quad (2.44)$$

$$d_{33,f} = \frac{\Delta\eta_3}{\Delta E_3} = 2s_{13}^E \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta E_3} + d_{33}, \quad (2.45)$$

$$d_{33,f} = d_{33} - 2s_{13}^E \frac{d_{31}}{(s_{11}^E + s_{12}^E)}. \quad (2.46)$$

Finalement, avec la relation 2.33 ainsi que la symétrie du système hexagonal, il est possible de transformer cette équation pour obtenir l'équation

$$d_{33,f} = \frac{e_{33}}{c_{33}^E}, \quad (2.47)$$

car

$$e_{33} = d_{33} c_{33}^E = d_{31} c_{13}^E + d_{32} c_{23}^E + d_{33} c_{33}^E = 2d_{31} c_{13}^E + d_{33} c_{33}^E, \quad (2.48)$$

$$\frac{e_{33}}{c_{33}^E} = d_{33} + 2d_{31} \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} = d_{33} - 2d_{31} \frac{s_{13}^E}{(s_{11}^E + s_{12}^E)} = d_{33,f}. \quad (2.49)$$

La dérivation de ces équations demande que la symétrie hexagonale du système demeure respectée. L'équation 2.47 permet de retrouver les coefficients effectifs de couches minces avec la méthode des différences finies expliquée au chapitre 4. Une hypothèse de travail tout au long de cette thèse est que les alliages considérés conservent majoritairement la symétrie de la structure wurtzite. On peut alors argumenter que les relations 2.43 et 2.47 constituent de bonnes approximations quantifiant l'activité PÉ des couches minces considérées.

## 2.7 Calcul des coefficients de couplage électromécaniques

Le coefficient de couplage  $k$  est lié à la capacité d'un matériau PÉ à convertir l'énergie élastique en énergie électrique ou vice versa [16, 10]. Une expression tensorielle générale de ce coefficient ne peut pas être retrouvée. Sa forme doit être calculée en considérant un modèle unidimensionnel pour le mode PÉ à l'étude (*i.e.* la forme du dispositif PÉ).

Considérons par exemple un barreau PÉ excité électriquement selon l'axe 3 avec des dimensions  $a, b$  égales, mais très inférieures à sa hauteur  $c$  (Fig. 2.1). Les conditions mécaniques et électriques font en sorte que, autour d'un point d'équilibre,

$$\Delta\eta_1 = \Delta\eta_2 = s_{13}^E \Delta\sigma_3 + d_{31} \Delta E_3, \quad (2.50)$$

$$\Delta\eta_3 = s_{33}^E \Delta\sigma_3 + d_{33} \Delta E_3, \quad (2.51)$$

$$\Delta D_3 = d_{33} \Delta\sigma_3 + \epsilon_{33}^\sigma \Delta E_3. \quad (2.52)$$

Considérons alors le changement isothermique de densité d'énergie interne du système suite à cet élément de déformation

$$\Delta U = \sigma_\alpha \Delta\eta_\alpha + E_i \Delta D_i, \quad (2.53)$$

qui devient

$$\Delta U = \sigma_3 \Delta\eta_3 + E_3 \Delta D_3 = \sigma_3 (s_{33}^E \Delta\sigma_3 + d_{33} \Delta E_3) + E_3 (d_{33} \Delta\sigma_3 + \epsilon_{33}^\sigma \Delta E_3). \quad (2.54)$$

L'intégration de la densité d'énergie totale contenue dans le matériau suite à sa modification

est alors [16]

$$U = \frac{1}{2} s_{33}^E \sigma_3^2 + d_{33} E_3 \sigma_3 + \frac{1}{2} \epsilon_{33}^\sigma E_3^2. \quad (2.55)$$

Cette équation peut aussi se représenter sous la forme

$$U = U_{\text{élas}} + 2U_{\text{cém}} + U_{\text{élec}}, \quad (2.56)$$

avec  $U_{\text{élas}}$  la densité d'énergie élastique,  $U_{\text{cém}}$  la densité d'énergie de couplage piézoélectrique et  $U_{\text{élec}}$  la densité d'énergie électrique dans le système. On introduit alors la définition du coefficient de couplage électromécanique [16] :

$$k = \frac{U_{\text{cém}}}{\sqrt{U_{\text{élas}} U_{\text{élec}}}}. \quad (2.57)$$

Il en résulte pour le mode barreau que

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}^E \epsilon_{33}^\sigma}}. \quad (2.58)$$

La même approche permet de retrouver le coefficient de couplage pour une structure en porte-à-faux (*cantilever* en anglais) avec une dimension  $a \gg b, c$  excité selon l'axe 3, soit

$$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^\sigma}}. \quad (2.59)$$

De plus, pour une couche mince piézoélectrique ( $c \ll a, b$ ) excitée selon l'axe 3 subjuguée par un substrat solide ne la permettant pas de se déformer ( $\eta_1 = \eta_2 = 0$ ), on obtient [16]

$$k_{33,f} = -\frac{e_{33}}{\sqrt{c_{33}^D \epsilon_{33}^\eta}}. \quad (2.60)$$

On démontre théoriquement en effectuant des cycles statiques de contrainte-déformation sur un élément piézoélectrique que le coefficient  $k_{ij}^2$  correspond à un taux de conversion de l'énergie mécanique à électrique ou vice versa [16, 10]. On obtient finalement

$$k_{ij}^2 = \frac{U_{\text{Converti}}}{U_{\text{Fourni}}} \leq 1. \quad (2.61)$$

## 2.8 Concept de résonance et de facteur de qualité Q

Les matériaux PÉ peuvent entrer en résonance selon plusieurs modes lorsqu'ils sont excités par un signal électrique ou mécanique. Un dispositif microfabriqué exploitant ce phénomène est le résonateur d'ondes acoustiques de masse (ROAM) ou *bulk acoustic wave resonator* (BAWR) en anglais, permettant de filtrer les ondes électromagnétiques à des fréquences de l'ordre de GHz [15].

Par exemple, on peut représenter le comportement électrique d'un résonateur PÉ en forme de barreau par un schéma Butterworth-von Dyke incluant des éléments d'impédances L, de capacité C et de résistances R électriques (figure 2.3 b) [10]. Ce circuit électrique est caractérisé par une fréquence de résonance  $f_r$  (impédance électrique faible) et une fréquence d'anti-résonance  $f_a$  (impédance élevée).

La résonance du matériau PÉ est caractérisée par un facteur de qualité  $Q$ , un facteur de mérite à maximiser associée au matériau PÉ. Elle est importante à considérer dans la conception de filtres électroniques et les résonateurs.

Il existe plusieurs formulations possibles du facteur  $Q$ . Quand on considère la capacité du matériau à conserver l'énergie emmagasinée dans le système après la fin de l'excitation, on parle du facteur  $Q_m$ . Ce dernier est donné par l'équation

$$Q_m = \frac{\omega\tau_m}{2}, \quad (2.62)$$

avec  $\omega$  la fréquence radiale d'oscillation et  $\tau_m$  une constante de perte énergétique du matériau. Il en résulte une atténuation exponentielle de l'énergie emmagasinée dans le résonateur avec le temps (figure 2.3 c).

Le facteur de qualité de résonance  $Q_r$  quant à lui représente la capacité du dispositif à filtrer une excitation d'une fréquence particulière. Il se calcule à partir de la fréquence de résonance  $f_r$  et la largeur du pic de résonance  $\Delta f$  pour une quantité de perte donnée, typiquement de 3 dB (Fig.2.3c) avec l'équation

$$Q_r = \frac{f_r}{\Delta f}. \quad (2.63)$$

## 2.9 Note sur les systèmes sous contrainte

Il a été mentionné que les relations constitutives PÉ sont valides tant que les dérivées mixtes de la densité d'énergie de Gibbs électrique sont égales à la section 2.3.

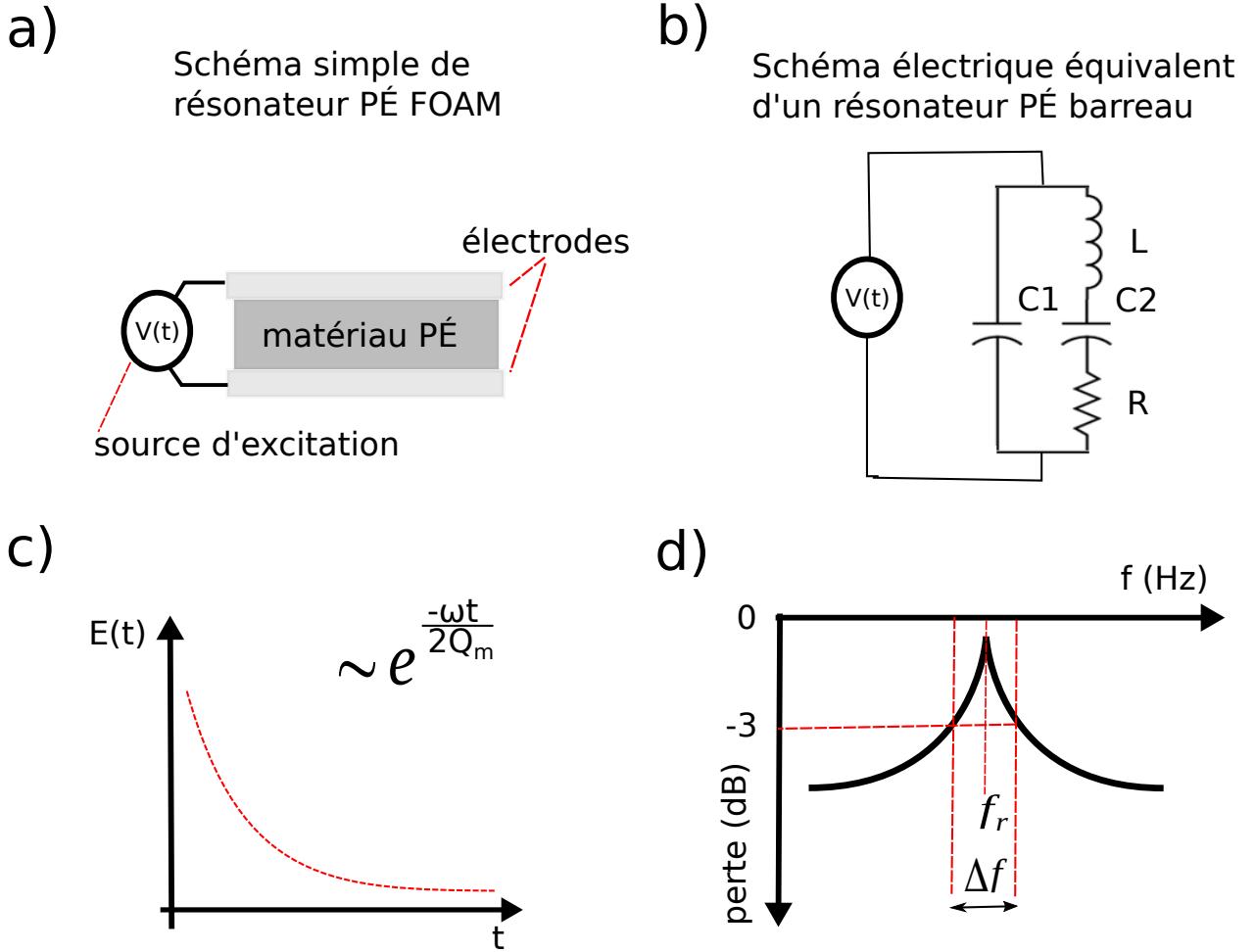


FIGURE 2.3 Représentation du concept de résonance PÉ et du facteur de qualité  $Q$ . a) Résonateur PÉ FOAM b) circuit électrique équivalent d'un résonateur PÉ de type barreau. c) Atténuation de l'énergie contenue dans un résonateur PÉ. d) Réponse à un signal électrique d'un filtre PÉ pour le facteur de qualité de résonance  $Q_r$ .

Pour un système sous des contraintes de stress ( $\sigma_R$ ) ou de déformation ( $\eta_R$ ) arbitraires, il existe cependant des évidences supportant un bris de symétrie qui exclut l'égalité de ces dérivées mixtes, du moins pour le coefficient élastique de rigidité  $c_{\alpha\beta}^E$  [17, 18, 19]. Il est démontré que le coefficient de rigidité  $c_{ijkl}^E$  sous contraintes  $\sigma_{ij}$  peut être obtenu avec le coefficient de rigidité  $c_{ijkl}^E$  sans contraintes par la relation suivante

$$c_{ijkl}^E(\sigma \neq 0) = c_{ijkl}^E(\sigma = 0) - \sigma_{ij}\delta_{kl}. \quad (2.64)$$

Ainsi, il n'est pas clair que les équations constitutives PÉ sont toujours valides et à ma connaissance il manque une forme générale explicite de ces équations pour des contraintes

arbitraires dans la littérature. Ceci affecterais par exemple la validité des relations entre les coefficients de la section 2.5. Cependant, les quantités physiques  $c_{\alpha\beta}^E$  et  $e_{i\alpha}$  restent calculables sous des contraintes résiduelles arbitraires ce qui a déjà été démontré par Hamann *et al.* en validant une méthodologie de calcul sur le matériau AIP [19].

On souhaite tout de même explorer les propriétés des alliages substitutifs PÉ de nitrule d'aluminium et de nitrures de terres rares en phase wurtzite sous une contrainte ou une déformation mécanique biaxiale résiduelle, une condition rencontrée par des couches minces PÉ dans la pratique.

On pose l'hypothèse que pour les contraintes technologiquement réalisables à l'échelle d'un dispositif PÉ, *e.g.*  $|\sigma_R| \leq 1$  GPa, les relations constitutives PÉ restent valides et que la symétrie wurtzite est conservée pour une contrainte biaxiale selon les directions 1,2. Les raisons de ce choix sont discutées davantage au chapitre 6.

## CHAPITRE 3 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

### 3.1 Historique et applications de la piézoélectricité

Comme présenté au chapitre 2, une analyse thermodynamique permet de prévoir d'un point de vue théorique des interactions entre les phénomènes électriques et mécaniques dans les matériaux.

La piézoélectricité implique un couplage entre les phénomènes électriques et mécaniques dans un cristal. Une déformation mécanique ou une contrainte appliquée sur un cristal piézoélectrique (PÉ) donne lieu à une différence de potentiel entre deux électrodes à sa surface et vice-versa.

Découverte en 1880 par les frères Curie lors d'études sur des cristaux hémiédres comme le quartz [20], la piézoélectricité se retrouve dans 20 classes cristallines sur 32 [12, 13]. La moitié de ces classes cristallines sont polaires et possèdent donc une polarisation électrique intrinsèque. Par exemple, la wurtzite, de symétrie cristalline **6mm** en notation internationale est PÉ et a une polarisation électrique intrinsèque. Les cristaux PÉ ne possèdent pas de symétrie d'inversion.

D'un point de vue historique, 40 ans se sont écoulées entre la découverte du phénomène et sa première application : la stabilisation d'oscillateurs électroniques avec des cristaux de quartz en 1921 [21]. La faible activité PÉ des matériaux connus à l'époque rendait ces derniers peu compétitifs face aux dispositifs électromécaniques disponibles. Cependant, la découverte en 1946 d'une céramique ferroélectrique, le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), a permis d'élargir l'inventaire d'applications bénéficiant de la piézoélectricité grâce à une activité PÉ beaucoup plus importante. À partir de 1954 les solutions solides de titano-zirconates de plomb ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ou PZT) ont révolutionné les technologies PÉ en introduisant un matériau possédant des coefficients PÉ énormes, tel qu'un coefficient PÉ de déformation longitudinal  $d_{33}$  de plusieurs centaines de  $\text{pm V}^{-1}$ , permettant une explosion du nombre d'applications possibles dont les actionneurs piézoélectriques [21, 7].

Pendant les années 1980, la miniaturisation de la technologie a donné naissance aux microsystèmes électromécaniques (MSEM) ou *microelectromechanical systems* (MEMS) en anglais [15]. Ces systèmes avaient initialement pour but de complémer les circuits intégrés sur silicium, en permettant de recevoir de l'information de l'environnement et d'agir sur celui-ci en retour. Naturellement les matériaux PÉ ont été intégrés dans les MSEM car ils permettent de faire le pont entre le signal électrique et une action mécanique. Le PZT, mais

aussi le nitrate d'aluminium (AlN), et l'oxyde de zinc (ZnO) sont fortement utilisés dans les MSEM. Plus récemment, des couches minces organiques PÉ de polyfluorure de vinylidène (PVDF) sont aussi employées dans des capteurs [22].

Aujourd'hui, il y a six grandes catégories d'applications de la piézoélectricité [21, 23] :

1. Les capteurs (*sensors*)
2. Les moteurs et les actionneurs PÉ
3. Les applications sonores et ultrasons
4. Les résonateurs et les applications de contrôle de fréquence
5. Les dispositifs de récupération d'énergie
6. Les dispositifs d'allumage de gaz

Les cinq premières catégories trouvent des exemples d'applications dans les MSEM. Il existe des facteurs de mérite propres à chaque catégorie d'application et par conséquent le matériau de choix pour les diverses applications peut varier. Pour la majorité d'entre elles, mais surtout pour les actionneurs et les moteurs PÉ, des matériaux avec de grands coefficients PÉ  $d_{i\alpha}$  et  $e_{i\alpha}$ , qui quantifient l'activité piézoélectrique, sont privilégiés. Cependant d'autres critères peuvent être plus importants. Par exemple, les dispositifs de récupération d'énergie bénéficient de matériaux à coefficients de couplage électromécanique  $k_{ij}^2$  élevés. Aussi, dans le cas des résonateurs, le facteur de qualité  $Q_r$  de la résonance du dispositif et donc les caractéristiques acoustiques du matériau PÉ ne doivent pas être négligés. Dans les technologies mobiles, par exemple le téléphone cellulaire, le besoin d'économiser de l'énergie demande l'utilisation de matériaux de haute résistivité électrique  $\rho$  avec un coefficient de perte  $\tau_m$  minimal.

Le processus de fabrication du dispositif, le coût et l'impact environnemental du matériau sont d'autres critères de sélection du matériau PÉ. Par exemple, les PZT comportent du plomb, un élément toxique que l'on cherche à éliminer dans le cadre de la norme environnementale RoHS. De plus, l'alignement des dipôles électriques des PZT avec un champ électrique  $\mathbf{E}$  intense est nécessaire avant leur utilisation et au-delà d'une température de Curie  $T_c \approx 400^\circ\text{C}$  cet alignement est perdu [7].

### 3.2 Matériaux piézoélectriques pour les microsystèmes électromécaniques

Les technologies de microfabrication permettent de fabriquer des dispositifs MSEM PÉ avec des dimensions se mesurant en  $\mu\text{m}$ . Travailler avec des couches minces PÉ à cette échelle comporte plusieurs avantages par rapport à d'autres technologies [15, 24] :

1. Il est possible de générer des forces importantes, *e.g.* 50 kN avec des piles PÉ longitudinales.
2. L'efficacité de conversion énergétique des dispositifs MSEM PÉ est élevée et le coefficient de couplage électromécanique peut atteindre  $k^2 = 60\%$ .
3. Le comportement PÉ est en pratique linéaire.
4. Il est possible d'opérer les dispositifs à haute fréquence ( $\approx$ GHz) et à haute vitesse avec d'excellents facteurs de qualité, *e.g.*  $Q_m = 2490$  pour un résonateur PÉ d'AlN.
5. Les capteurs PÉ peuvent être passifs, ne demandant pas une source d'énergie externe pour leur opération.
6. Une différence de potentiel de quelques volts appliquée sur une couche mince PÉ est suffisante pour actionner les dispositifs.
7. Les possibilités d'intégration grande échelle rendent possible la fabrication de dispositifs à un coût de quelques \$ par unité avec une grande fiabilité du procédé.

En comparaison, les dispositifs basés sur les interactions électrostatiques comme les actionneurs interdigités ou les capteurs capacitifs se comportent d'une façon non linéaire avec la différence de potentiel appliquée et consomment de l'énergie activement [25]. Finalement, ils peuvent s'écrouler à de hautes différences de potentiel électrique [25]. Les technologies basées sur des bimorphes thermiques quant à elles demandent de l'énergie sous forme de chaleur pour opérer et impliquent une certaine inertie thermique du dispositif [15]. Pour ces raisons on peut penser que la vaste majorité des MSEM de prochaine génération utiliseront plutôt la piézoélectricité.

Les couches minces PÉ sont incorporés dans les MSEM avec les étapes standards de microfabrication [26] : le dépôt de matériau, le transfert d'un motif sur le matériau et la gravure sélective du matériel excédentaire. Les techniques de dépôt sont multiples et incluent l'évaporation [27], la pulvérisation cathodique magnétron [7, 6] ou encore l'épitaxie par jets moléculaires [28]. Le transfert de motif est typiquement effectué avec des techniques de photolithographie. Finalement la gravure est soit chimique ou physique et peut être liquide ou employer des plasmas de gaz réactifs. Rappelons que pour une couche mince PÉ, les contraintes du substrat résultent en coefficients PÉ effectifs longitudinal  $d_{33,f}$  et transverse  $e_{31,f}$ , tel qu'expliqué en section 2.6.

### 3.3 Propriétés du nitrate d'aluminium en phase wurtzite

Le nitrate d'aluminium en phase wurtzite (w-AlN) est un matériau PÉ populaire utilisé dans la fabrication de MSEM. Cette utilisation est justifiée par ses propriétés physiques (tableau 3.1) et la facilité avec laquelle des couches minces PÉ peuvent être déposées [15, 6, 29].

TABLEAU 3.1 Propriétés physiques du w-AlN [002] pertinentes pour les MSEM.

Paramètre	Unités	Valeurs	Références et notes
$d_{33,f}$	$\text{pm V}^{-1}$	3.4, 3.92, 5.1	[30, 6, 31]
$e_{31,f}$	$\text{C m}^{-2}$	-1.37	[6]
$d_{33}$	$\text{pm V}^{-1}$	5.53, 6.8, 6.72	[6, 31, 32]
$d_{31}$	$\text{pm V}^{-1}$	-2.62, -2.65, -2.71	[31, 33, 32]
$e_{33}$	$\text{C m}^{-2}$	1.46, 1.55, 2	[34, 33, 31]
$e_{31}$	$\text{C m}^{-2}$	-0.60, -0.58, -0.68	[34, 33, 31]
$\epsilon_{r,33}$		10.4, 9.5, 10.2	[30, 33, 31]
$c_{33}^E$	GPa	395, 420, 395	[33, 30, 32]
$k_{33}^2$	%	6.5, 9.6, 6.1	[6, 31, 35]
Résistivité électrique $\rho$	$\Omega \text{ m}$	$> 10^{14}$	[36]
Bande interdite $E_g$	eV	6.2	[30]
$Q_m$ (2 GHz)		2490	[6]
Conductivité thermique $\kappa$	$\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$	170-220	[36]
Température maximale $T_{max}$	°C	$\sim 1200$	[7]
Paramètre de maille $a$	Å	3.08, 3.11	[34, 32]
Paramètre de maille $c$	Å	4.99, 4.98	[34, 32]
Ratio $c/a$		1.619, 1.600	[34, 32]
Paramètre interne $u$		0.380, 0.382	[34, 32]

La structure wurtzite du w-AlN est schématisée à la figure 3.1a et possède un groupe d'espace **P63mc** et une symétrie ponctuelle macroscopique correspondante **6mm** [37]. Le w-AlN sous forme de couche mince PÉ est normalement cru avec son axe  $c$  perpendiculaire au plan du substrat pour permettre la pleine utilisation de ses coefficients  $d_{33,f}$  et  $e_{31,f}$ . Sous cette forme, les plans cristallins (002) du w-AlN sont parallèles au plan du substrat, ce qui est noté par une texture [002] de la couche mince. Les grains de la couche mince polycristalline sont organisés selon une texture fibreuse caractéristique d'une croissance en zone T selon le modèle de Thornton [38] (figure 3.1b).

Par convention lorsqu'on décrit la structure du w-AlN [002] idéal, l'axe **a** est parallèle à la direction **1** (axe **x**) et l'axe **c** est parallèle à la direction **3** (axe **z**) en référence au système de coordonnées de la figure 2.1. De plus, un coefficient  $d_{33}$  positif implique que le vecteur de l'atome de métal à l'atome d'azote au centre de la maille est dans la direction des **z** positifs. Ces conventions s'appliquent aussi aux alliages substitutifs en phase wurtzite.

Deux familles de liens chimiques, B1 et B2, sont présentes dans le w-AlN. Les liens B2 sont organisés selon l'axe  $c$  de la wurtzite alors que les liens B1 forment plutôt la base des tétraèdres centrés sur les atomes d'aluminium (Fig. 3.1a). De plus, le paramètre interne  $u$  de la wurtzite, à ne pas confondre avec les déplacements atomiques  $u_m$  discutés au chapitre 4, correspond à la longueur du lien B2 divisée par le paramètre de maille  $c$  (Fig. 3.1a).

Les avantages de l'utilisation du w-AlN [002] dans les MSEM PÉ sont multiples. Comme cela

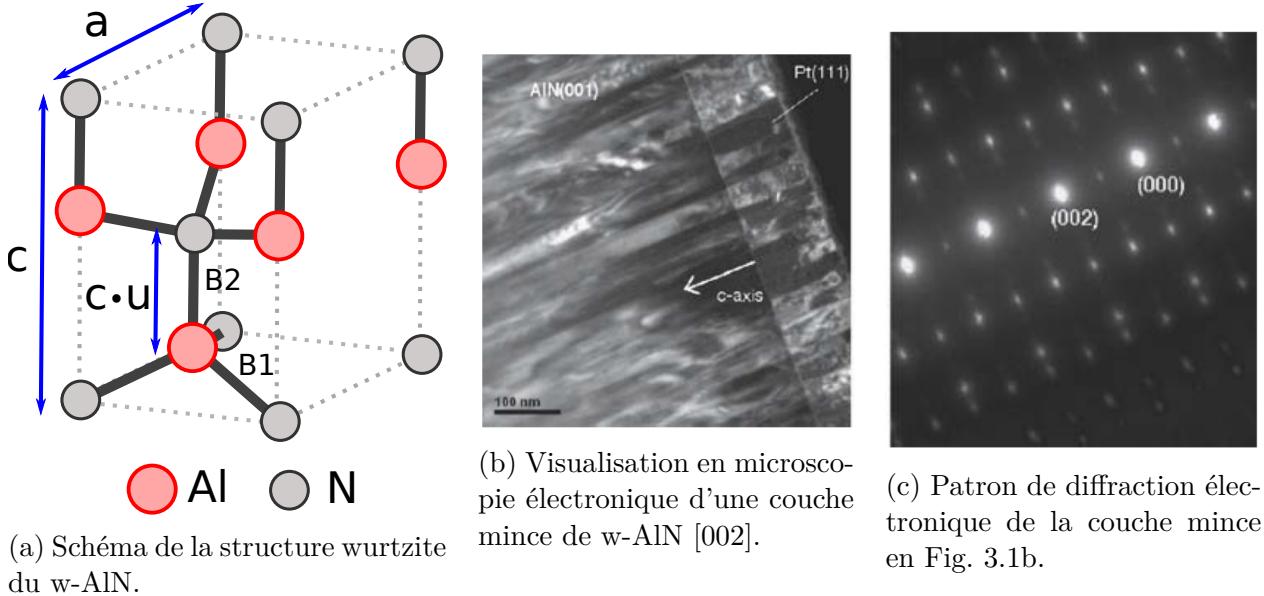


FIGURE 3.1 Nitrure d'aluminium : a) Schéma de la structure wurtzite de l'AlN, avec  $c$  selon l'axe z. b) Observation en microscopie électronique en transmission de la coupe transversale d'une couche mince w-AlN [002] déposée sur du platine. c) Patron de diffraction électronique de cette même couche mince mettant en évidence sa qualité cristalline et l'orientation de ses grains. Les figures b) et c) sont reproduites de [15] avec la permission de Springer © 2008.

a déjà été mentionné, la fabrication d'une couche mince de w-AlN [002] d'excellente qualité cristalline est bien documentée et relativement facile avec une méthode accessible comme la pulvérisation magnétron réactive [15, 39]. L'AlN possède aussi une excellente résistivité électrique volumique grâce en partie à sa large bande interdite  $E_g$ . La température maximale d'utilisation de ce matériau, autour de 1200°C, facilite son intégration avec les technologies sur silicium et est compatible avec les procédés de microfabrication. Ses faibles pertes acoustiques permettent d'obtenir des facteurs de qualité  $Q_m$  plus élevés que pour la majorité des ferroélectriques [35, 6]. Mentionnons aussi sa conductivité thermique  $\kappa \sim 200 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  anormalement élevée pour une céramique et un  $E_g = 6.2 \text{ eV}$  permettant des applications optiques dans l'ultraviolet comme des raisons supplémentaires pour le choix de ce matériau.

Malheureusement, le w-AlN [002] a une activité PÉ relativement faible en comparaison avec les matériaux ferroélectriques comme le PZT ( $d_{33} \sim 100 - 1000 \text{ pm V}^{-1}$ ) et même d'autres structures wurtzite comme le ZnO ( $d_{33,f} = 12.5 \text{ pm V}^{-1}$ ) [40, 41, 7, 9]. Ceci contribue à des coefficients de couplages électromécaniques  $k_{ij}^2$  qui sont acceptables pour les applications de résonateurs modernes, sans plus [35]. Ainsi, il est désirable de trouver des façons d'améliorer l'activité piézoélectrique du w-AlN [002] sans perdre les autres propriétés physiques qui le rendent intéressant pour l'industrie.

Actuellement, le grand succès du w-AlN [002] est son application dans les résonateurs acoustiques en couches minces où la combinaison de ses avantages en fait le matériau de choix [6, 30]. Le w-AlN [002] est aussi utilisé dans des applications de capteurs [42], actionneurs [29, 43] et dispositifs de récupération d'énergie [44].

### 3.4 État de l'art des alliages de nitride d'aluminium et de nitride de scandium

La fabrication d'alliages a longtemps été reconnue comme une méthode permettant d'améliorer les propriétés physiques d'un matériau de référence, l'exemple par excellence étant celui de l'acier par rapport au fer. Il en est de même pour l'alliage substitutif en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride de scandium ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) en comparaison avec le w-AlN d'un point de vue PÉ, comme l'ont rapporté Akiyama *et al.* en 2009 [7]. Dans ce système, le scandium vient prendre la place de l'aluminium sur des sites du sous-réseau métallique de la wurtzite. La portion  $x$  de ce sous-réseau métallique occupée par le scandium est aussi la fraction  $x$  de nitride de scandium dans l'alliage. Le résultat principal de leurs expériences de dépôts par pulvérisation magnétron réactive (PMR) de couches minces  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] après des optimisations pour prendre en compte le rôle de la température de dépôt est présenté à la figure 3.2 [45].

Il est noté que le coefficient piézoélectrique effectif  $d_{33,f}$  croît d'une façon non linéaire pour finalement atteindre une valeur  $d_{33,f} = 28 \text{ pm V}^{-1}$  pour l'alliage  $w\text{-Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$  [002]. Au-delà de cette fraction  $x$ , l'activité PÉ décroît et devient nulle proche de  $x = 0.6$ . De plus, un recuit de 56 heures à 500 °C sur un alliage  $w\text{-Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$  [002] ne dégrade pas ses propriétés PÉ, démontrant la stabilité thermique de ce matériau [7].

Il est possible d'argumenter que l'évolution de la microstructure des alliages  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  en fonction de la fraction  $x$  dépend des conditions de dépôt en PMR (section 3.4.3). Les tendances générales dans des conditions favorisant la formation d'une solution solide en phase wurtzite tel que déterminé expérimentalement sont comme suit [7, 46] : en deçà d'une fraction donnée  $x_1$  la couche mince d'alliage ne présente qu'une phase de  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Au-delà de cette fraction  $x_1$  il se présente une séparation progressive de la phase  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  en phases nanocristallines de ScN cubique de structure NaCl, de w-AlN [46] et probablement de  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  cubique ( $c\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) [7]. La portion de la couche mince qui adopte une phase cubique croît avec  $x$  [7]. Au-delà d'une fraction  $x_2$ , il est argumenté qu'une phase cubique de  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ( $c\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) devient dominante ce qui implique la disparition de toute activité PÉ [7, 46].

Outre les gains significatifs du  $d_{33,f}$ , Akiyama *et al.* ont aussi déterminé que le facteur de

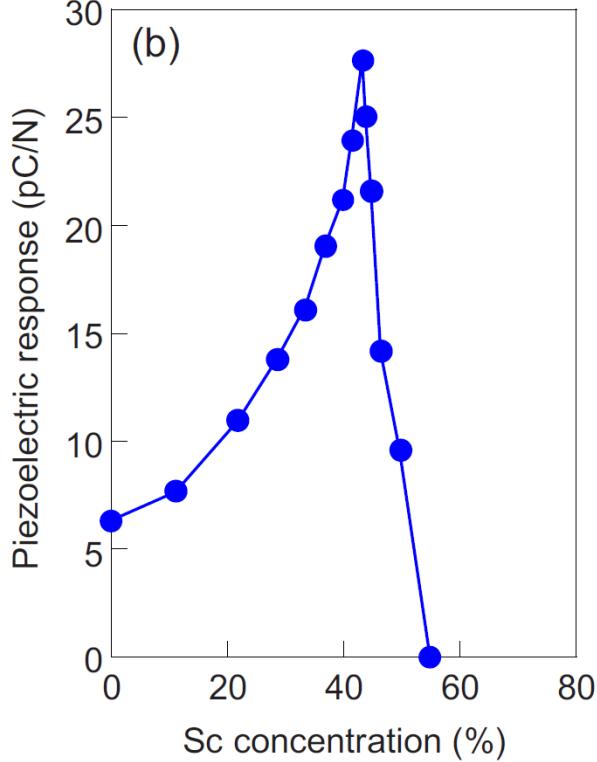


FIGURE 3.2 Coefficient piézoélectrique  $d_{33,f}$  déterminé avec un piézomètre à effet Berlincourt pour l'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] à plusieurs fractions de  $\text{ScN}$   $x$ . Notons que  $1 \text{ pC N}^{-1} = 1 \text{ pm V}^{-1}$ . Reproduit de [45] avec la permission de AIP Publishing © 2009.

mérite de génération de puissance de l'alliage w- $\text{Sc}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$  [002] est environ cinq fois supérieure à celle du w-AlN [002] et est plus élevée que celle de certains PZT [47]. Ce gain est expliqué par le fait que la permittivité électrique de l'alliage, bien qu'elle augmente avec  $x$ , reste relativement faible et que  $|d_{31}|$  est aussi supérieur à celui du w-AlN [002]. Le potentiel pour les MSEM PÉ de ce nouveau type d'alliage a mené ultimement à l'émission d'un brevet protégeant ce matériau [48].

Récemment, il a aussi été démontré que les alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] possèdent certaines caractéristiques de matériaux ferroélectriques à  $x \geq 0.27$  [49]. En effet, l'application de champs électriques coercitifs de  $\pm 4 \text{ MV cm}^{-1}$  permet d'inverser la polarité (*i.e.* la direction du vecteur entre l'atome métallique et l'atome d'azote au centre de la maille) en modifiant la structure de la wurtzite.

### 3.4.1 Origine de l'amélioration de l'activité piézoélectrique des alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N

La communauté scientifique a effectué des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (TFD) et son extension la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD) pour comprendre l'origine de l'amélioration de l'activité PÉ de l'alliage w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] déposé expérimentalement [50, 51, 8, 52, 47]. Le domaine de simulation de ces études se limite à des supermailles finies d'une taille maximale de l'ordre de 4x4x2 mailles primitives wurtzite de 4 atomes en TFD et 2x2x3 mailles primitives en TPFD. Pour limiter les effets indésirables causés par la représentation d'un alliage par un domaine de simulation limité, des Structures Quasi aléatoires Spéciales (SQS) sont utilisées [53]. La modélisation TFD est décrite plus en détail au chapitre 4.

Même si on se limite au maximum à  $\sim 100$  atomes lors de la modélisation des alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N, les calculs reproduisent les tendances expérimentales et permettent de conclure que le phénomène de l'amélioration de l'activité PÉ est lié à la structure intrinsèque de l'alliage w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N.

Ceci est mis en évidence et expliqué dans une étude par Tasnadi *et al.* [8]. Dans cette étude, les coefficients  $e_{33}$  et  $c_{33}^E$  sont calculés par la technique de différences finies pour plusieurs fractions  $x \leq 0.5$ . Les tendances indiquent que le coefficient  $e_{33}$  augmente et que le coefficient  $c_{33}^E$  diminue avec la valeur de  $x$ , ce qui est présenté à la figure 3.3. Ceci mène à une hausse significative du coefficient effectif  $d_{33,f} = e_{33}/c_{33}^E$  avec  $x$ .

Une analyse détaillée dans le cadre de la théorie linéaire de la piézoélectricité avec une approximation de réduction de la supermaille à une maille primitive permet d'établir pourquoi le coefficient  $e_{33}$  croît avec  $x$ . Ce coefficient peut être exprimé avec l'équation [8]

$$e_{33} = e_{33}^u + \frac{4e}{\sqrt{3}a^2} Z_{33,N}^* \frac{du}{d\eta_3}, \quad (3.1)$$

où  $e_{33}^u$  est le coefficient PÉ de contrainte sans relaxation atomique,  $a$  est un paramètre de maille du w-AlN et  $\eta_3$  est la déformation appliquée selon l'axe c sur la supermaille.  $Z_{33,N}^*$  est la charge effective de Born réduite de l'azote, représentant la charge effective de Born divisée par la charge élémentaire de l'électron. La formulation générale exacte pour un alliage de cette équation peut être retrouvée en section 4.1.8. Les résultats sont présentés à la figure 3.4.

Deux effets expliquent principalement la hausse du coefficient  $e_{33}$ . Il est suggéré que la faible électronégativité du scandium par rapport à l'aluminium contribue à une charge effective de Born réduite  $Z_{33,N}^*$  plus importante à cause d'une hausse du caractère ionique des liens

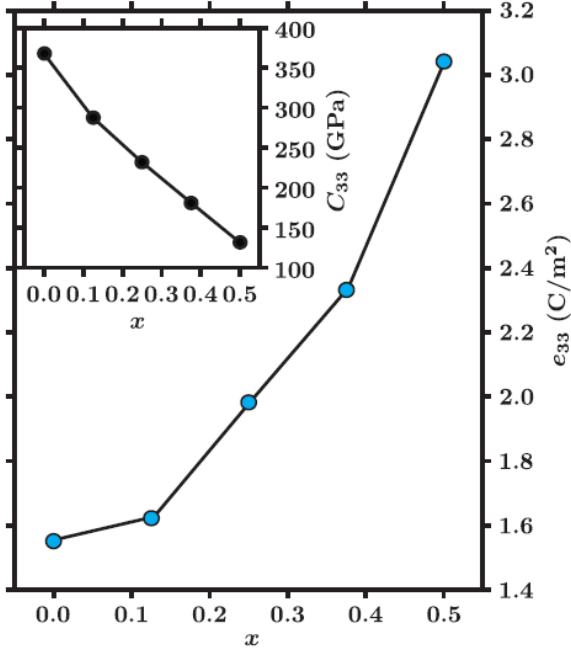


FIGURE 3.3 Coefficients théoriques  $e_{33}$  et  $C_{33}^E$  obtenus avec des calculs *ab initio* pour l'alliage substitutif w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Reproduit de [8] avec la permission de la American Physical Society © 2010.

chimiques [8, 7]. Cependant, c'est la hausse de la sensibilité du paramètre interne  $u$  à la déformation  $du/d\eta_3$  qui contribue majoritairement à l'amélioration du coefficient  $e_{33}$  [8].

De plus, une étude de l'énergie totale de l'alliage w- $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  en fonction de son volume et de son ratio  $c/a$  (figure 3.5) démontre un aplatissement de la courbure de l'énergie  $E$  en fonction de ses paramètres structuraux. Par exemple, en appliquant une déformation  $\eta_3$  positive sur le système, le ratio  $c/a$  augmente et le volume aussi, mais la différence  $\Delta E$  résultant du changement de structure sera plus faible que pour le w-AlN. Considérant la définition de la constante de rigidité élastique (Eq. 2.12) cette courbure plus faible explique l'assouplissement du  $C_{33}^E$  des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  par rapport à celui du w-AlN.

L'observation des changements simultanés de  $e_{33}$  et  $C_{33}^E$  est expliquée par une compétition entre la coordination tétraédrique de l'azote du w-AlN et la coordination hexaédrique de l'azote de la phase théorique hexagonale en plan du ScN [8]. Cette compétition de phases structurales résulte en une instabilité de la structure du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et réduit la résistance au mouvement des atomes au sein de l'alliage tout en facilitant le changement du paramètre  $c/a$  [8]. Cette instabilité structurale est quantifiée par l'augmentation de la sensibilité du paramètre interne de la wurtzite à une déformation  $du/\eta_3$ .

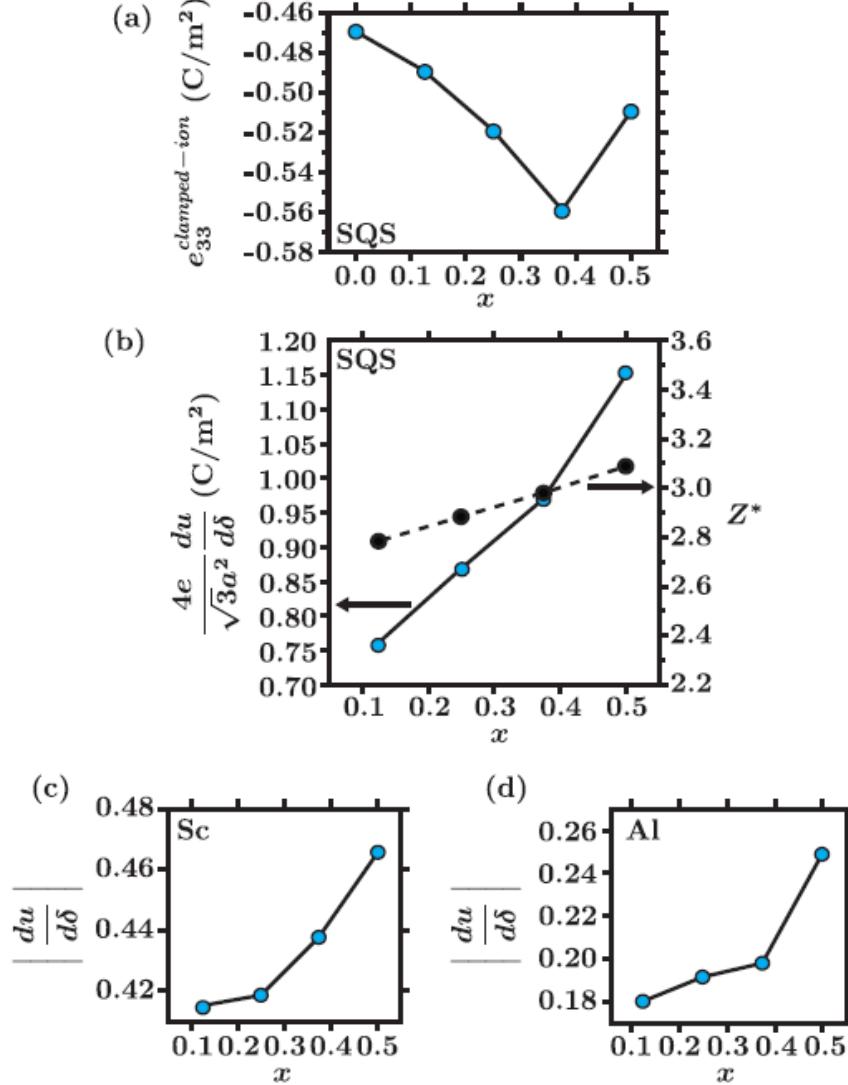


FIGURE 3.4 Décomposition des contributions à  $e_{33}$  obtenue par des calculs *ab initio* avec une réduction sur une cellule primitive pour l'alliage  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . La correspondance entre les coefficients est  $e_{33}^{\text{clamped-ion}} = e_{33}^u$  et  $du/d\delta = du/d\eta_3$ . Reproduit de [8] avec la permission de la American Physical Society © 2010.

On note aussi une réduction du ratio des paramètres de maille  $c/a$  avec la fraction de ScN  $x$ , un résultat du fait que l'alliage  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  adopte progressivement le caractère d'une phase en plans hexagonaux comme le graphite. Cette baisse du  $c/a$  est notée plusieurs fois dans la littérature [7, 46] et est suggérée comme étant un indicateur d'une amélioration de l'activité piézoélectrique des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

Une limite de cette étude est l'absence de résultats théoriques pour les coefficients  $e_{31}$  et  $d_{31}$ . Il faut aussi dire qu'une analyse générale des propriétés PÉ de l'alliage sans réduction à une

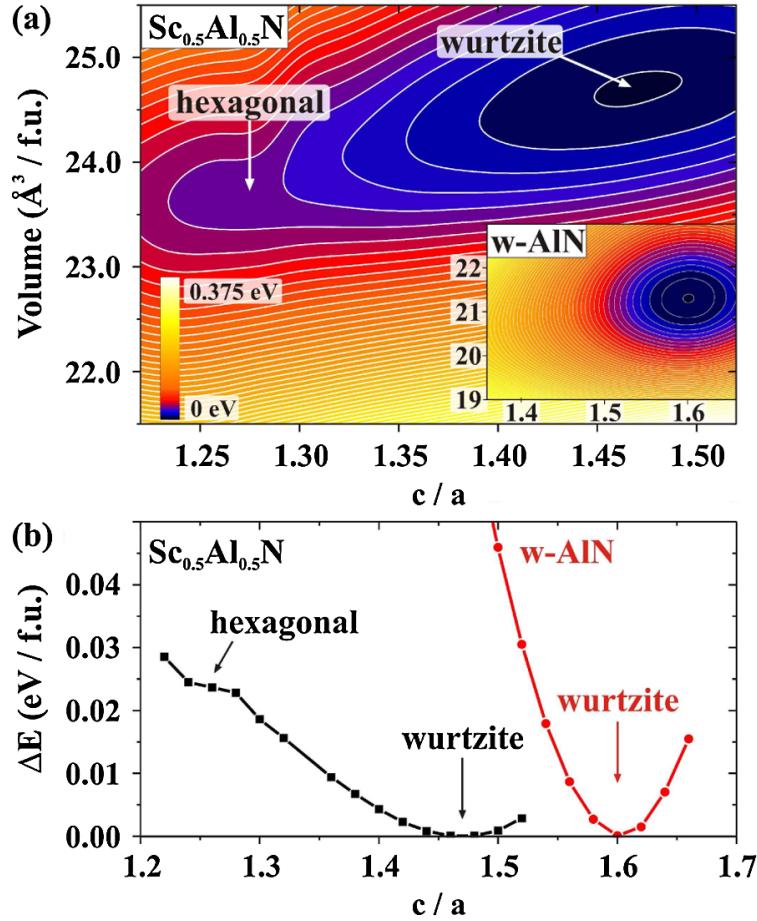


FIGURE 3.5 Énergie totale de l'alliage w-Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N en fonction du volume de la maille et son paramètre  $c/a$ . (a) Aplatissement du profil énergétique du w-Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N par rapport à celui du w-AlN. (b) Coupe transversale selon le chemin entre les phases hexagonales et wurtzite du Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N montrant le changement de courbure de la relation  $\Delta E$  vs  $c/a$ . Reproduit de [8] avec la permission de la American Physical Society © 2010.

cellule primitive établirait précisément le comportement intrinsèque de l'alliage du point de vue atomique.

La modélisation numérique *ab initio* permet aussi d'évaluer les énergies de formation des différentes phases de l'alliage Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [54, 46]. Hoglund *et al.* ont notamment déterminé qu'entre la phase wurtzite, cubique NaCl et la phase théorique hexagonale plane, la wurtzite possède l'énergie de formation la plus petite pour  $x \leq 0.55$ , ce qui peut expliquer en partie pourquoi on observe la phase wurtzite lors du dépôt pour  $x \leq 0.43$  [46]. Cependant toutes ces phases demeurent métastables et les conditions de dépôt en PMR contrôlent majoritairement la structure finale de l'alliage. Selon Momida *et al.*, stabiliser la phase wurtzite du Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N à  $x \geq 0.5$ , bénéficierait encore plus à son activité PÉ [50].

Tholander *et al.* présentent aussi comment la différence de volume relatif entre les cellules élémentaires des nitrures constituants un alliage substitutif à base de w-AlN peut affecter l'ampleur de l'amélioration des propriétés PÉ. Ceci est mis en évidence à la figure 3.6 où un écart plus important du positionnement des atomes par rapport à la structure idéale de la wurtzite est associée à de plus faibles coefficients  $d_{33,f}$  [52]. Les distorsions de la structure wurtzite engendrées par la différence de volume des nitrures mènent à des orientations différentes des liens chimiques B2 et B1 entre les atomes. Notons cependant que cette étude ne porte que sur les alliages avec des fractions  $x = 0.5$  et l'impact de la différence entre les volumes des nitrures reste à déterminer pour les  $x$  plus faibles.

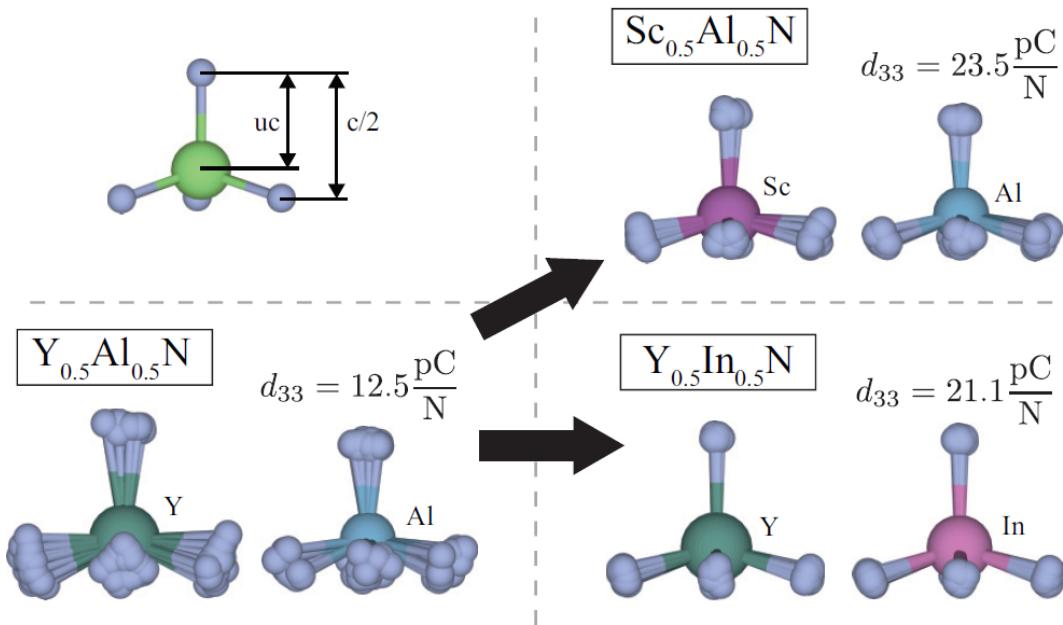


FIGURE 3.6 Schématisation de l'effet des distorsions cristallines sur le coefficient PÉ  $d_{33,f}$  via la superposition des environnements chimiques des atomes métalliques de l'alliage. Ici la différence de volume entre les cellules primitives de h-YN et w-AlN mène à des distorsions plus importantes de la structure wurtzite que pour le h-ScN et w-AlN. Il est suggéré que l'alliage w-Y<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>N présente moins de déviations par rapport à la structure wurtzite que le w-Y<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N, ce qui mène à un  $d_{33,f} = 21.1 \text{ pm V}^{-1}$ . Reproduit de [52] avec la permission de la American Physical Society © 2013.

La détermination précise des coefficients PÉ  $e_{i\alpha}$  et  $d_{i\alpha}$  pour les alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N est rendue difficile par la taille limitée du domaine de simulation. Une méthode proposée par Caro *et al.* pour se rapprocher autant que possible des coefficients expérimentaux est de simuler plusieurs systèmes ayant des configurations du sous-réseau métallique différentes et de calculer des moyennes pour chaque coefficient [51]. Une transformation sur le tenseur PÉ

obtenu avec un projecteur permet ensuite d'éliminer les écarts par rapport à la symétrie hexagonale. Ultimement, les expressions théoriques suivantes, en fonction de la fraction de ScN  $x$  et pour une fonctionnelle PBE, sont proposées comme références pour des comparaisons futures en C m<sup>-2</sup>, GPa et pm V<sup>-1</sup> respectivement [51] :

$$e_{33} = 1.449(1 - x) + 8.182x - 5.912x(1 - x), \quad (3.2)$$

$$c_{33}^E = 357.5(1 - x) - 51.3x - 101.4x(1 - x), \quad (3.3)$$

$$d_{33} = 5.12 + 70.8x - 485x^2 + 1243x^3. \quad (3.4)$$

### 3.4.2 Applications bénéfiques des alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002]

Le potentiel technologique des alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] est surtout une conséquence de son activité PÉ donnant lieu à des coefficients  $d_{33,f}$ ,  $e_{31,f}$  et des coefficients de couplage électromécaniques  $k_{33,f}^2$ ,  $k_{33}^2$  et  $k_{31}^2$  significativement supérieurs à ceux du w-AlN [002].

Un autre avantage est la stabilité thermique de l'alliage. En effet une couche mince de w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] peut subir des traitements thermiques à 1000 °C pour  $x = 0.2$  et à 500°C pour  $x = 0.43$  pendant plusieurs heures sans dégradations apparentes de ses propriétés PÉ [55, 7] ce qui est impossible pour des ferroélectriques comme les PZT. De plus, le procédé de fabrication du w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] est simple en comparaison avec celui des PZT [56] et ne demande pas d'alignement de dipôles électriques.

Il faut toutefois mentionner que les résonateurs fabriqués avec du w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] souffrent d'une fréquence de résonance  $f_r$  et un facteur de qualité de résonance  $Q_r$  moindre que pour les dispositifs basés sur du w-AlN [002] [57, 35]. Ceci est une conséquence de l'assouplissement du matériau et des défauts induits dans la couche mince à cause de l'inclusion du scandium. Le facteur de qualité Q pourrait être amélioré en maîtrisant davantage le processus de fabrication [56], mais il est probable que pour optimiser le produit  $k_{33}^2 Q_r$  des résonateurs, la fraction  $x$  doit rester modérée [35].

De plus, une diminution de  $E_g$  avec  $x$  a aussi été démontrée avec des mesures d'absorption optiques par Deng *et al.* [58]. Pour  $x \leq 0.2$ , on a la relation suivante

$$E_g(x) = 6.15 - 9.32x \quad (3.5)$$

avec  $E_g$  en eV. Obtenir un  $E_g$  significatif est nécessaire pour obtenir un matériau isolant. Les auteurs signalent aussi des problèmes de dégradation de la qualité cristalline de l'alliage quand on augmente la fraction de ScN  $x$ .

Plusieurs exemples de dispositifs MSEM mettent en valeur les avantages des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002]. Considérons d'abord les résonateurs PÉ utilisés dans les technologies de télécommunications. Moreira *et al.* rapportent un gain du couplage électromécanique  $k_{33}^2$  de 100% par rapport à une référence de nitride d'aluminium dans des résonateurs grâce à une couche mince w- $\text{Sc}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{N}$  [002] [35]. La fabrication de résonateurs à ondes acoustiques de surface à base de w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] a aussi été démontrée par Teshigahara *et al.* [55]. Des résonateurs à ondes de Lamb ont aussi été fabriqués et caractérisés et permettent de maintenir un haut facteur de qualité  $Q_r$  tout en exploitant les propriétés du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] [57].

Des gains de 50 % du coefficient PÉ effectif  $e_{31,f}$  et de 100 % du taux de conversion énergétique par rapport à ceux du w-AlN [002] sont aussi rapportés pour une couche mince de w- $\text{Sc}_{0.17}\text{Al}_{0.83}\text{N}$  [002] [59]. Il est argumenté que ce matériau serait excellent pour des applications de récupération d'énergie et de capteurs PÉ.

L'usage du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] dans des transducteurs ultrasoniques mène aussi à des coefficients de couplage électromécaniques supérieurs [60]. Contrairement à certains résonateurs PÉ, les transducteurs ultrasoniques sont perçus comme n'étant pas affectés négativement par la perte de rigidité des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [60].

Finalement, des pompes microfluidiques fabriquées avec des couches minces de w- $\text{Sc}_{0.27}\text{Al}_{0.73}\text{N}$  [002] possèdent de plus grandes vélocités de pompage et un seuil énergétique plus faible que celles incorporant du w-AlN [002] [61].

### 3.4.3 Processus de fabrication des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ [002]

L'optimisation de la fabrication de la couche mince de w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] pour son utilisation dans des dispositifs PÉ a fait l'objet de plusieurs études. L'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] est principalement fabriqué par PMR d'une cible d'alliage  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}$  ou co-PMR de deux cibles (Al et Sc) [7, 45, 62, 59, 35]. La PMR et la co-PMR sont expliquées plus en détail en annexe lors de la discussion de résultats expérimentaux (annexe D). Il est aussi possible d'obtenir un alliage d'excellente qualité cristalline par épitaxie de jets moléculaires pour  $x \sim 0.18$  [28]. On vise à obtenir une couche mince dense sans défauts avec une texture caractéristique des plans (002) de la wurtzite pour favoriser des coefficients PÉ élevés [62]. Les conditions de croissance optimales du w-AlN [002] en PMR sont un bon point de départ pour déposer une

couche mince de qualité [46].

La structure en colonnes de la couche mince de w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] ainsi que la sensibilité de sa structure cristalline aux conditions de dépôt suggèrent un mode de croissance de la couche mince en zone T et caractérisée par une texture fibreuse dense selon le modèle de Thornton [61, 62, 63, 61, 55, 38].

La température du substrat  $T_{sub}$  lors du dépôt varie entre la température pièce et 400 ° C, au-delà de laquelle il se produit une dégradation de la structure cristalline métastable et une désorientation des grains culminants en une séparation de phases surtout pour  $x \geq 0.2$  [45, 47, 62, 35, 46, 58]. On note en général une amélioration de la qualité cristalline de la couche mince jusqu'à cette température critique, car l'énergie thermique supplémentaire aide la réorganisation des atomes en surface.

Il est préférable d'effectuer le dépôt de la couche mince de w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] dans des conditions évitant les collisions entre les atomes pulvérisés et les composants du plasma de la chambre. Ce faisant, on évite la perte de l'énergie des adatomes [64]. Ceci implique un dépôt à une pression de quelques mTorr pour garantir un libre parcours moyen  $\ell$  élevé et une minimisation de la distance cible substrat  $d_{C-S}$ , qui se retrouve souvent entre 5 cm et 10 cm [35, 62]. Le ratio des gaz atmosphériques pendant la pulvérisation argon :diazote  $R_{Ar:N_2}$ , par exemple de 1 :1 ou 1 :2, est un compromis entre le plus grand taux de pulvérisation permis par l'argon et l'accessibilité des adatomes métalliques au gaz réactif.

La PMR de w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] est effectuée avec des générateurs courant continu (CC), CC pulsé ou radio fréquence [59, 45, 62]. Une augmentation de la puissance de pulvérisation favorise de hauts taux de croissance de la couche mince. Un bombardement ionique généré par une tension électrique négative imposée entre la chambre et le substrat de dépôt est suggéré pour transférer de l'énergie aux adatomes [62]. Il existe une puissance de dépôt optimale qu'il ne faut pas dépasser pour éviter la détérioration de l'alliage métastable [65].

Par souci d'éviter l'ajout de contaminants dans la couche mince de w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] la pression de base de la chambre de dépôt est maintenue sous  $10^{-7}$  Torr et les gaz d'azote et d'argon sont filtrés pour obtenir une pureté jusqu'à 7N. Typiquement, les cibles de pulvérisation sont conditionnées dans le mélange gazeux de pulvérisation pendant quelques minutes pour éliminer les résidus en surface de la cible [7].

Un substrat de silicium de texture [001] est adéquat pour le dépôt d'un film d'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] de qualité tel que démontré dans de nombreux articles, dont ceux d'Akiyama *et al.* [45, 7, 55]. Ceci facilite l'intégration de la couche mince dans les MSEM PÉ, car une couche mince tampon n'est pas nécessaire. L'utilisation d'un tel tampon (*e.g.* du platine

métallique [111]) agissant comme un motif de croissance peut cependant mener à une couche mince d' excellente qualité cristalline [62].

### 3.5 Alliages de nitride d'aluminium et de nitrides excluant ceux de terres rares

La revue de littérature sur les alliages substitutifs de nitride d'aluminium et de nitride de terres rares autres que le Sc sera faite en section 3.8. Ici sont discutés sommairement d'autres alliages à base de w-AlN présentant des propriétés PÉ intéressantes.

La recherche d'autres combinaisons de nitrides possédant des propriétés PÉ technologiquement prometteuses a mené à la fabrication d'alliages quaternaires PÉ [66, 41, 67]. La formule chimique de ces quaternaires a la forme  $w\text{-A}_{x/2}\text{B}_{x/2}\text{Al}_{1-x}\text{N}$  avec les éléments A et B possédant une oxydation **moyenne** de +3. Par exemple, Yokoyama *et al.* rapportent un coefficient de couplage  $k_{33}^2 = 8.5\%$  et un  $d_{33} = 10.4 \text{ pm V}^{-1}$  pour un échantillon de  $w\text{-Mg}_{0.13}\text{Zr}_{0.13}\text{Al}_{0.76}\text{N}$  [002] fabriqué par co-PMR ce qui est supérieur à  $k_{33}^2 = 7.1\%$  et un  $d_{33} = 7.0 \text{ pm V}^{-1}$  pour le w-AlN [002], déterminés par des caractérisations électriques [66]. La fabrication d'alliages quaternaires gagne un plus grand nombre de choix possibles de composantes en sacrifiant la simplicité du matériau. Il est suggéré que la compétition entre les états de coordination des éléments est à l'origine de l'activité PÉ accrue des alliages quaternaires [67].

Récemment, les alliages substitutifs de nitride d'aluminium et de nitride de chrome en phase wurtzite ( $w\text{-Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) ont été proposés comme des alternatives au  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [68, 69]. L'étude TFD de Manna *et al.* prédit que le  $w\text{-Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70}\text{N}$  possèdent un  $e_{33} = 2.59 \text{ C m}^{-2}$  et un  $d_{33} = 19.5 \text{ pm V}^{-1}$  et la caractérisation PÉ de couches minces de  $w\text{-Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  déposés en co-PMR semble supporter cette prédition [68]. L'optimisation des propriétés PÉ de ces couches minces est encore d'actualité [69].

Liu *et al.* rapportent aussi que l'alliage substitutif de nitride de tantale et de nitride d'aluminium en phase wurtzite  $w\text{-Ta}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{N}$  [002] possède un  $d_{33} = 8.2 \text{ pm V}^{-1}$  en comparaison avec  $d_{33} = 4.2 \text{ pm V}^{-1}$  pour le w-AlN [002] [70].

### 3.6 Configuration du sous-réseau métallique des alliages $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Le sous-réseau métallique d'une couche mince de  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] peut adopter l'une d'innombrables configurations pour une composition  $x$  donnée lors d'un dépôt en PMR. La question de la nature de l'impact de cette configuration du sous-réseau sur les propriétés physiques du  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est intéressante. Sa résolution raffinerait probablement notre compréhension des processus physiques régissant les propriétés de l'alliage  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Par exemple, en

quoi cette configuration affecte l'instabilité structurale expliquant les propriétés PÉ du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ? Si l'influence de la configuration sur les propriétés physiques de l'alliage est importante, ceci pourrait constituer une motivation pour le développement de techniques de fabrication d'alliages ordonnés où l'ordre de la configuration sert de variable d'optimisation.

La modélisation en TFD de cristaux demande de travailler avec un domaine de simulation périodique fini. Dans le cas d'alliages substitutifs, ce domaine de simulation crée un ordre artificiel du sous-réseau métallique. L'utilisation d'une SQS pour limiter cet ordre artificiel est une pratique courante justifiée par l'impact possible de l'ordonnancement sur les résultats théoriques [8, 51, 52, 71, 67].

Des matériaux de pointe ordonnés ont déjà été synthétisés et sont discutés dans la littérature. Par exemple, Hong-Chun *et al.* ont investigué la microstructure d'alliages  $\text{Sm}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cu}$  fabriqués par filage par fusion en MET [72]. Leurs résultats suggèrent la présence de superstructures périodiques de substitutions  $2\text{Co}_{Sm}$  stables jusqu'à 670 °K. Un autre exemple d'organisation dans un alliage est la phase ordonnée Si-C riche en carbone observée par Qin *et al.* [73]. Finalement, mentionnons la présence possible d'ordre à longue portée dans le système  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  [74].

Plus proche de la chimie du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , Ebling *et al.* rapportent la croissance par épitaxie en jets moléculaires de superstructure de w- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  où les couches d'aluminium et de gallium s'alternent dans le sous-réseau métallique [75]. Illiopoulos identifie aussi ces structures auto-organisées dans ses travaux [76]. Le même type d'ordonnancement est observé ailleurs pour le système  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  [77].

Ainsi des alliages comportant des sous-réseaux ordonnés peuvent être obtenus grâce à l'utilisation astucieuse des technologies de synthèse des matériaux. Les conditions de dépôt et la cinétique des processus en surface expliquent souvent l'organisation des alliages en structures ordonnées [74, 76, 73]. Le stress à l'échelle microscopique et les différences de paramètres des mailles des matériaux en hétéroépitaxie favorisent aussi l'ordonnancement des alliages [78]. Finalement on peut argumenter que la thermodynamique du système peut intervenir, par exemple lors des recuits, pour que la structure s'organise afin de réduire l'énergie libre du système.

Il est aussi suggéré dans la littérature sur les alliages substitutifs III-V que la configuration de leur sous-réseau métallique affecte leurs propriétés physiques. Par exemple, Tasnadi *et al.* démontrent une dépendance configurationnelle du coefficient de couplage électromécanique  $k_{33}^2$  via une étude théorique de la piézoélectricité d'alliages w- $\text{B}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [71]. Aussi Bernardini *et al.* concluent que la polarisation spontanée d'alliages w- $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  et w- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dépend grandement de la microstructure de l'alliage [79]. Finalement, Ebling *et al.* argumentent que

pour des alliages substitutifs w-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N la courbe  $E_g(x)$  dépend de la structure du sous-réseau métallique [75].

Pour ce qui est du système d'alliage w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N, l'étude retrouvée la plus pertinente portant sur l'effet des configurations est celle de Caro *et al.* [51]. Le but primaire de l'étude était de retrouver des formules théoriques exprimant les coefficients PÉ de l'alliage macroscopique aléatoire de w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N (équations 3.2-3.4). Ceci a été fait grâce à des moyennes sur les propriétés de plusieurs supermailles aux sous-réseaux métalliques choisis au hasard. Suite à l'observation de la variation des coefficients PÉ  $e_{i\alpha}$  et  $d_{i\alpha}$  d'une structure à l'autre, Caro *et al.* proposent que les paramètres de déplacement en réponse de déformation interne  $\Gamma_{\alpha m}$  d'un atome varient en fonction de son environnement chimique. Cette conclusion repose sur les résultats théoriques d'une étude antérieure tentant de modéliser la polarisation électrique locale d'alliages [80].

La portée de cette explication est limitée. La démonstration du changement local de  $\Gamma_{\alpha m}$  a été omise, l'objectif de l'article n'étant pas l'étude de la dépendance des propriétés de l'alliage sur la configuration du sous-réseau métallique. Notons aussi que le w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N n'est pas garanti de montrer les mêmes tendances que le système w-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N utilisé pour tester la validité du modèle de la polarisation électrique locale même s'il s'agit aussi d'un alliage III-V [80]. La sélection de sous-réseaux métalliques avec un haut degré d'ordonnancement, au lieu de structures semi-aléatoires, constitue aussi un meilleur choix pour mettre en évidence l'étendue de l'effet configurationnel. Finalement, il manque une discussion sur le lien entre les changements de propriétés liés à la configuration du sous-réseau métallique et le modèle actuel du comportement PÉ du w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N tel que présenté en section 3.4.1.

En résumé, on peut argumenter que l'investigation de l'impact de la configuration du sous-réseau métallique des alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N sur leurs propriétés PÉ reste pertinente et approfondirait notre compréhension de la physique de ce système. Une approche théorique similaire au travail de Tasnadi *et al.* [8] constitue un bon point de départ et permettrait en même temps d'étudier comment la configuration du sous-réseau métallique de l'alliage impacte son énergie de formation et sa largeur de bande interdite  $E_g$ .

### 3.7 Impact d'une contrainte biaxiale sur les propriétés des alliages w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N

Il est courant dans le domaine de la microfabrication de rencontrer une couche mince caractérisée par une contrainte résiduelle parallèle au substrat, une contrainte biaxiale résiduelle  $\sigma_R$ . Cette contrainte a une déformation  $\eta_R$  correspondante dictée par les propriétés mécaniques de la couche mince. L'ampleur de  $\sigma_R$  peut être calculée à partir de la courbure de l'échantillon

avec l'équation de Stoney [81].  $\sigma_R$  peut prendre une valeur positive (contrainte en tension) ou encore négative (contrainte en compression).  $\sigma_R$  et  $\eta_R$  peuvent être contrôlés en utilisant un patron de croissance [82], en choisissant de bonnes conditions de dépôt en PMR [83, 84, 85] ou en exploitant la différence de coefficients d'expansion thermique lors de la fabrication de la couche mince [81]. Des niveaux de contraintes des couches minces de l'ordre de  $\pm 1$  GPa sont réalisables dans la pratique [86, 87, 84, 85].

La contrainte résiduelle d'une couche mince est souvent vue comme indésirable lors de la fabrication de MSEM, car si elle est trop importante elle peut mener à la déformation du dispositif ou encore causer des fractures. D'un autre côté, l'ingénierie de la déformation  $\eta_R$  de matériaux est un outil d'optimisation des propriétés des couches minces pour certaines applications. Par exemple, il est bien connu que  $\eta_R$  affecte la structure de bande des solides [88], ce qui a été démontré avec les technologies de silicium sous contraintes à hautes mobilités de porteurs de charge et pour le GaN et le ZnO [89, 90, 91].

Quelques études documentent l'effet de  $\sigma_R$  et  $\eta_R$  sur les propriétés du w-AlN. Par exemple, Yokoyama *et al.* démontrent des améliorations modestes du coefficient de couplage électromécanique  $k_{33}^2$  et des coefficients  $e_{33}$  et  $d_{33}$  lorsque des contraintes biaxiales positives sont favorisées pour le w-AlN [002] [86]. Le coefficient  $e_{33}$  varie de 1.47 à 1.62 C m<sup>-2</sup> pour des  $\sigma_R$  de -2 et 2 GPa respectivement tel que déterminé avec une modélisation numérique. Le dépôt et la caractérisation de couches minces de w-AlN [002] avec  $-1.5 \text{ GPa} \leq \sigma_R \leq 0 \text{ GPa}$  met ensuite en évidence que l'élimination de la contrainte compressive permet d'augmenter la valeur du coefficient  $d_{33}$  de 6.5 à 7.1 pm V<sup>-1</sup> et la valeur de  $k_{33}^2$  de 6 à 6.5%. La cause de ces tendances n'est cependant pas expliquée.

Une autre étude numérique *ab initio* par Duan *et al.* prédit une transition de phase de la wurtzite à la structure hexagonale plane MgO pour le w-AlN en compression hydrostatique à 65 GPa [92]. Proche de la transition de phase,  $e_{33}$ ,  $e_{31}$  et  $d_{33}$  présentent des valeurs plus importantes et un assouplissement de  $c_{33}^E$  est noté. Ces mêmes tendances sont retrouvées dans les travaux de Qin *et al.* lors de l'application d'une déformation  $\eta_3$  en compression sur le w-AlN [93]. Une valeur impressionnante de  $d_{33} = 540 \text{ pm V}^{-1}$  autour d'une compression hydrostatique à 64 GPa est retrouvée. Il est suggéré qu'une variation de la charge effective de Born réduite  $Z_{N,33}^*$  de 3% est responsable de l'augmentation de 100% du coefficient  $e_{33}$  et celle d'environ 10000% pour le  $d_{33}$  par rapport à l'état relaxé. Ceci exclut cependant le rôle du paramètre  $du/d\eta_3$  et je juge que cette explication est incomplète.

Considérant l'effet de  $\sigma_R$  et  $\eta_R$  sur les propriétés PÉ du w-AlN [002], comment  $\sigma_R$  et  $\eta_R$  impactent les propriétés PÉ, élastiques et diélectriques du w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] ? Là aussi, certains éléments de réponses sont disponibles dans la littérature.

Noor-A-Alam *et al.* par exemple, ont réalisés des calculs *ab initio* pour déterminer l'impact de  $\eta_R$  sur un alliage ferroélectrique hautement ordonné de w-Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N [002] avec un sous-réseau métallique constitué de plans alternés de Al et de Sc [94]. Il est déterminé que  $\eta_R$  affecte fortement les coefficients PÉ  $d_{33}$ ,  $e_{33}$  et le coefficient élastique de rigidité  $c_{33}^E$ . Pour un  $\eta_R$  allant de 0 à 5% en tension, le coefficient  $e_{33}$  varie de 1.8 C m<sup>-2</sup> à 3.8 C m<sup>-2</sup>, le coefficient  $d_{33}$  passe de 10 pm V<sup>-1</sup> à ~50 pm V<sup>-1</sup> et le coefficient  $c_{33}^E$  s'assouplit de 260 GPa à 80 GPa, des tendances analogues à celles engendrées par l'augmentation de  $x$  des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. Il est aussi déterminé avec une analyse similaire à celle de Tasnadi *et al.* que  $\eta_R$  et  $du/d\eta_3$  croissent avec  $\eta_R$ . Jiang *et al.* retrouve des tendances similaires pour  $d_{33}$ ,  $e_{33}$  et  $c_{33}^E$  avec le même système [95]. Il faut dire cependant que le haut degré d'ordre de cette structure en plans ne représente pas très bien l'état aléatoire des alliages pulvérisés de w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N utilisés dans les MSEM PÉ. De plus, l'impact de  $\eta_R$  et  $\sigma_R$  pour  $x < 0.5$  n'est pas discuté. Finalement, il manque des données sur les propriétés diélectriques des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N [002] à  $\eta_R$  et  $\sigma_R$  non nuls. Celles-ci sont importantes, par exemple, pour le calcul des coefficients de couplages électromécaniques. Ainsi il peut être pertinent d'entreprendre des calculs additionnels pour retrouver cette information.

Expérimentalement, certains rapports suggèrent un impact non négligeable de  $\sigma_R$  ou  $\eta_R$  sur les propriétés PÉ des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. Mishin *et al.* mentionnent entre autres que  $\sigma_R$  influence le couplage électromécanique de résonateurs PÉ [96]. De plus, il a été rapporté que l'élimination d'une contrainte en compression augmente l'efficacité de récupération énergétique de porte-à-faux fabriqués avec du w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N [23]. Dans un article récent de Fitchner *et al.* le champ coercitif  $E_i$  nécessaire pour changer la polarité d'alliages ferroélectriques w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N diminue d'une manière monotone avec la contrainte  $\sigma_R$  [85]. L'impact exact de  $\sigma_R$  ou  $\eta_R$  sur les propriétés intrinsèques des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N reste difficile à établir expérimentalement à cause de la complexité du processus de fabrication de la couche mince et sa microstructure. Par exemple, Mertin *et al.* notent une dégradation du coefficient  $e_{31,f}$  à  $\sigma_R \geq 100$  MPa pour une couche mince PÉ de w-Sc<sub>0.28</sub>Al<sub>0.72</sub>N [002] corrélée à la présence de grains anormaux [87].

En résumé, il est jugé nécessaire d'effectuer une autre étude pour établir l'impact de  $\sigma_R$  (ou  $\eta_R$ ) sur les propriétés PÉ, élastiques et diélectriques intrinsèques d'alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N représentatifs de ceux utilisés pour la fabrication de MSEM PÉ. Outre une meilleure compréhension du comportement du système w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N [002] sous contrainte, l'utilité de  $\sigma_R$  et  $\eta_R$  comme variables d'optimisation des caractéristiques de ces matériaux serait déterminée.

Le choix de la méthode de calculs *ab initio* TPFD est idéal pour réaliser cette étude, car elle permet d'éliminer la complexité du problème apportée par la microstructure de la couche

mince et de retrouver les informations recherchées.

### 3.8 Alliages substitutifs de nitrule d'aluminium et de nitrures de terres rares autres que le scandium

Le scandium fait partie d'une famille de 17 éléments connue sous le nom de terres rares (TR) ou *rare earths* (RE) en anglais. Ces éléments ainsi que leurs propriétés atomiques d'intérêt sont présentés au tableau 3.2 et comprennent le scandium, l'yttrium ainsi que les lanthanides [97, 98, 99]. La référence courante à cette famille d'éléments est justifiée par le fait que leurs propriétés chimiques sont similaires, au point où plusieurs anciennes références considèrent ces éléments interchangeables dans leurs applications et la tâche de les séparer les uns des autres a constitué la carrière de nombreux scientifiques [98, 99]. Les terres rares ont plusieurs applications industrielles et il est prévu que leur demande en technologie de pointe va croître fortement dans les prochaines années [100].

TABLEAU 3.2 Numéro atomique Z, configuration électronique, rayons et électronégativité des TR et de leurs ions en fonction de leur état d'oxydation EO [99, 97, 101]. L'aluminium est inclus pour fins de comparaisons. Ici, le nombre de coordination des ions +3 est de 6.

Z	Élément	Conf. électronique Atome	ÉO +3	ÉO +4	ÉO +2	Rayons (pm) Atomique	Électronégativité EO +3
13	Al	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ne]			124	1.61
21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]			159	74.5
39	Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]			176	90.0
57	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]			187.7	103.2
58	Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	[Xe]		182.5	101.0
59	Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>		182.8	99.0
60	Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	182.1	98.3
61	Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>			181.0	97.0
62	Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>		[Xe] 4f <sup>6</sup>	180.2	95.8
63	Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>		[Xe] 4f <sup>7</sup>	204.2	94.7
64	Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>			180.2	93.8
65	Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>		178.2	92.3
66	Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	177.3	91.2
67	Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>			176.6	90.1
68	Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>			175.7	89.0
69	Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>		[Xe] 4f <sup>13</sup>	174.6	88.0
70	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>		[Xe] 4f <sup>14</sup>	194.0	86.8
71	Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>			173.4	86.1

Comme le scandium et l'yttrium, les lanthanides (Ln) préfèrent un état d'oxydation +3 lorsqu'ils forment des liens chimiques, bien que d'autres états d'oxydation existent aussi pour

quelques éléments comme l'ytterbium et le cérium (table 3.2) [99, 98, 97]. La faible électronégativité des terres rares implique que les liens chimiques formés avec d'autres éléments auront tendance à avoir un caractère ionique [101]. Elles sont aussi très réactives et peuvent facilement s'oxyder [102, 103]. Lorsque des liens chimiques sont créés entre les lanthanides et d'autres atomes, la couche 4f peut perdre des électrons seulement après les couches 6s et 5d [99]. Après la perte d'un électron, la couche 4f se contracte et devient écrantée par le cœur [Xe] de l'atome ce qui réduit sévèrement sa capacité à perdre d'autres électrons et ses interactions avec l'environnement chimique [99]. Les orbitales 4f adoptent alors un comportement d'orbitales localisées de cœur.

L'étude des rayons atomiques des lanthanides et leur ion +3 révèle ce qui est cité comme étant la contraction des lanthanides : en général les rayons atomiques diminuent avec le nombre atomique. Ceci est une conséquence du fait que les orbitales 5s et 5p pénètrent l'orbitale 4f et ne sont pas écrantées de l'influence d'un noyau chargé de plus en plus positivement [99]. Sous l'attraction du noyau, ces orbitales se contractent ce qui fait diminuer le rayon atomique. Les atomes de Eu et Yb font exception à cette règle, car ils possèdent un EO +2 moins instable que les autres lanthanides. Par conséquent l'atome se comporte comme s'il avait la structure  $[Ln^{2+}(e^-)_2]$ , avec un rayon plus gros [99].

Considérant la similarité des propriétés physiques des lanthanides et de l'yttrium au scandium on peut se demander si les alliages substitutifs en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride de terres rares ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ), en général, partagent les tendances des propriétés PÉ du  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Par exemple, on peut supposer l'existence d'une instabilité structurale donnant lieu à une augmentation significative des coefficients PÉ.

Dans un premier temps il faut déterminer si la substitution de l'aluminium par un lanthanide (un gros atome) est possible. Ceci semble être le cas du moins pour des fractions de nitride de lanthanide  $x$  faibles. Dans une étude par Brien *et al.* sur des alliages  $w\text{-Er}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] cru par PMR avec  $x \leq 0.06$ , les atomes d'erbium sont situés majoritairement sur les sites du sous-réseau métallique quoique l'occupation de sites intersticiels est aussi possible [104]. La même substitution est identifiée pour le cas du gadolinium (Gd) pour  $x = 6\%$  [105].

De plus, la présence de piézoélectricité dans les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  nécessite qu'ils possèdent un caractère isolant sans trop de porteurs de charge. Malgré qu'elle soit localisée, la couche 4f des lanthanides avec un EO +3 est souvent incomplète. De ce fait le transport de charges dans les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  doit être considéré. Il a été démontré expérimentalement que plusieurs nitrures de lanthanides en phase NaCl sont des semiconducteurs avec la capacité d'être ferromagnétiques [103, 106, 102, 107]. Ceci implique une largeur de bande interdite non nulle. Entre autres, le YbN, DyN, SmN, GdN et NdN sont des semiconducteurs

avec un ÉO +3 pour le lanthanide [103, 106, 102, 107]. Il a été démontré que  $E_g = 0.9$  eV pour le NdN [102]. Ainsi un comportement isolant est probable pour les alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  qui profitent du  $E_g = 6.2$  eV du w-AlN et comportent une plus faible proportion de lanthanides à faibles  $x$ . Ceci est surtout vrai pour les ions +3 de Y et La ne possédant pas d'électrons 4f et l'ion +3 de Lu avec sa couche 4f complète.

Certaines études semblent corroborer cette hypothèse. Par exemple, Zhang *et al.* déterminent que l'alliage w-Gd<sub>0.12</sub>Al<sub>0.88</sub>N a un  $E_g \sim 2$  eV avec des simulations *ab initio* [108]. De plus, l'alliage w-Dy<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N [002], basé sur le nitride de gallium qui est similaire au w-AlN, semble être un semiconducteur ferromagnétique [109].

Les lanthanides peuvent aussi se comporter comme des donneurs et accepteurs de porteurs de charge en fonction des niveaux énergétiques de leurs hôtes [110, 111]. Les transitions impliquent le changement de ÉO du lanthanide. Par exemple  $\text{Ln}^{3+} \Rightarrow \text{Ln}^{2+}$  pour un accepteur d'électron ou un donneur de trou et  $\text{Ln}^{3+} \Rightarrow \text{Ln}^{4+}$  pour un accepteur de trou ou un donneur d'électrons. Les résultats de Dorenbos *et al.* suggèrent que pour un alliage w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  à faible  $x$  comportant un lanthanide, ce dernier peut agir comme piège à électron, sauf pour le Tb, Ce et Pr qui agissent comme des pièges à trous [110].

En résumé, rien ne semble empêcher la fabrication d'alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  PÉ incorporant des lanthanides ou de l'yttrium. Certaines études sont par ailleurs déjà disponibles pour l'yttrium (Y), l'erbium (Er) et l'ytterbium (Yb).

Entre autres, Zukauskaite *et al.* rapportent des résultats théoriques et expérimentaux pour du w-Y <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N [002] avec  $x \leq 0.22$  [82]. D'un côté théorique, une étude des enthalpies de mélange démontre que la phase wurtzite métastable est favorisée jusqu'à  $x = 0.75$ . Les énergies de mélange sont notées comme étant plus élevées que pour le système w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N, ce qui est attribué au volume plus élevé de la maille primitive de YN. Les résultats de diffraction rayon X (DRX) pour des couches minces déposées par PMR suggèrent que ces alliages sont substitutifs. Une baisse progressive de  $E_g$  de 6.2 eV à  $x = 0$  jusqu'à 4.5 eV à  $x = 0.22$  est aussi mise en évidence.

De plus, Mayrhofer *et al.* argumentent que les alliages w-Y <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N [002] peuvent potentiellement avoir des coefficients de couplage électromécaniques supérieurs à ceux du w-AlN [002] [40]. Leurs résultats de modélisation *ab initio* montrent une augmentation de 700% et 600% des coefficients  $d_{31}$  et  $d_{33}$  respectivement pour du w-Y<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N en comparaison avec le w-AlN. Ceci est une conséquence d'un assouplissement important du  $c_{33}^E$  et une augmentation de la valeur du  $e_{33}$ , comme pour les alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. La permittivité relative  $\epsilon_{r,33}^\sigma$  des couches minces de w-Y <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N [002] déposées en PMR augmentent de 10 pour  $x = 0$  à 13 pour  $x \sim 0.09$ . De plus, le  $d_{33}$  mesuré sur ces couches minces augmente de 3.2 pm V<sup>-1</sup> pour  $x$

$= 0$  à  $3.7$  pour  $x = 0.06$ . Cependant, leur explication des tendances observées n'est pas aussi profonde que celle de Tasnadi *et al.* Aussi, les coefficients de couplage électromécaniques de ces matériaux ne sont pas rapportés.

Pour ce qui est de l'erbium, Kabulki, Narang *et al.* présentent des résultats suggérant qu'une couche mince déposée par PMR de  $w\text{-Er}_{0.03}\text{Al}_{0.97}\text{N}$  [002] possède un  $d_{33,f}$  de  $10$  à  $15$  pm V $^{-1}$  en comparaison avec un  $w\text{-AlN}$  [002] dont le  $d_{33,f} = 7$  pm V $^{-1}$  [112, 113]. Les auteurs mentionnent cependant que la méthodologie de mesure utilisée peut surestimer ce résultat et que le rôle de l'erbium dans le comportement PÉ des alliages  $w\text{-Er}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est encore à déterminer.

Dans une étude ayant pour objectif de déterminer l'impact de  $T_{sub}$  sur les propriétés PÉ de couches minces de  $w\text{-Er}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] fabriquées par PMR, Hu *et al.* rapportent un  $d_{33} = 9.2$  pm V $^{-1}$  à  $T_{sub} = 200$  °C tel que mesuré par microscopie à force de réponse piézoélectrique [114]. L'absence de données sur la teneur en ErN et d'explications supplémentaires limite la portée de cette étude.

Très récemment, des études de la piézoélectricité des alliages  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  furent publiées [115, 116, 117]. Par exemple, Hirata *et al.* démontrent avec une étude théorique que la substitution de l'aluminium par de l'ytterbium engendre un assouplissement du coefficient de rigidité élastique  $c_{33}^E$  et un renforcement du coefficient  $e_{33}$  jusqu'à  $x \sim 0.6$ . Ceci est accompagné d'une réduction progressive du ratio c/a. Le coefficient  $d_{33,f} \approx 70$  pm V $^{-1}$  pour le  $w\text{-Yb}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{N}$ . L'analyse d'enthalpies de mélange pour différentes phases de l'alliage démontre aussi que la wurtzite est celle de moindre énergie jusqu'à  $x \approx 0.8$ . Avec une analyse par maille primitive réduite similaire à celle de Tasnadi *et al.* [8], la variation du paramètre  $du/d\eta_3$  est identifiée comme la contribution majoritaire à l'augmentation du coefficient  $e_{33}$ , ce qui suggère un comportement similaire au  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Le coefficient théorique  $k_{33}^2$  atteint aussi 0.30 pour  $x = 0.6$ .

Les tendances théoriques ont été reproduites par Uehara *et al.* peu après via des expériences de dépôt en co-PMR et de caractérisation de couches minces de  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] ayant pour but l'optimisation des propriétés PÉ de la couche mince. Par exemple, un coefficient  $d_{33,f} = 12$  pm V $^{-1}$  mesuré avec un piézomètre à effet Berlincourt est rapporté pour une couche mince optimisée de  $w\text{-Yb}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$  [002].

On peut argumenter que le caractère récent de ces travaux justifie d'entreprendre des études additionnelles sur les propriétés PÉ des alliages  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , selon le principe fondamental de la répétabilité de la méthode scientifique.

Il manque un portrait d'ensemble des propriétés élastiques, diélectriques et PÉ intrinsèques

des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . En effet, il existe un manque d'information dans la littérature sur l'effet de la substitution de l'aluminium par plusieurs TR. Certains résultats, comme ceux pour les alliages w- $\text{Er}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , méritent aussi d'être réexamинés. Déterminer l'effet de la contraction des lanthanides sur les propriétés des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est aussi jugé intéressant. L'application d'une méthode rigoureuse d'analyse excluant la réduction à une maille primitive est aussi un objectif méritant des travaux additionnels.

Outre une meilleure compréhension des propriétés des systèmes w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , ces travaux additionnels permettraient d'identifier des alternatives à l'utilisation du scandium pour des dispositifs MSEM PÉ. En effet, pour une pureté 3N, le scandium est un métal extrêmement dispendieux (environ 200 \$US/g) alors qu'il est question de quelques \$US/g pour plusieurs lanthanides (*e.g.* Yb, Dy) [118].

Les méthodes théoriques *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité sont idéales pour investiguer les propriétés élastiques, diélectriques et PÉ des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Bien que le traitement des lanthanides en TFD est difficile à cause de la forte corrélation électronique des électrons 4f et leur caractère localisé [119, 120, 121], certaines stratégies peuvent faciliter cette tâche. Des corrections basées sur les modèles de Hubbard et de Anderson sont des possibilités [122, 123, 124, 125, 117]. Une autre stratégie plus simple, mais qui doit être utilisée avec précaution, est l'inclusion les électrons 4f de l'ion de TR +3 dans le cœur du pseudopotentiel lors des calculs [126, 122, 127].

Pour ce qui est de la fabrication de couches minces de w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002], en particulier les alliages w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002], la PMR semble être la technique à privilégier considérant sa familiarité et l'information déjà disponible [116, 82, 40, 112, 7].

### **3.9 Conclusion sur les manquements dans la littérature**

La revue critique de la littérature sur les alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  permet d'identifier des opportunités de recherche sur cet ensemble de matériaux.

En premier lieu, il a été argumenté que la dépendance des propriétés PÉ des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sur la configuration du sous-réseau métallique n'est pas clairement établie ou expliquée. Le point de vue de l'exploitation d'un ordonnancement du sous-réseau métallique pour optimiser les propriétés PÉ de la couche mince reste à être considéré. On voudrait surtout déterminer si de présumées modifications des propriétés PÉ en fonction de cette configuration peuvent être expliquées par le mécanisme de compétition de phases structurales proposé par Tasnadi *et al.* [8].

De plus, il est clair que l'effet intrinsèque d'une contrainte biaxiale résiduelle sur des couches

minces d'alliages substitutifs w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] doit être investigué davantage. Il serait bon de déterminer si les conclusions théoriques de Noor-A-Alam [94] tiennent pour des systèmes représentatifs de ce qui est rencontré expérimentalement. On souhaite aussi déterminer les propriétés diélectriques des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] en fonction de cette contrainte résiduelle, ce qui permettrait le calcul des coefficients de couplage électromécaniques.

Finalement, un manque de données sur les propriétés PÉ des alliages w- $\text{Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  comportant des lanthanides a été démontré. En particulier, on aimerait déterminer si les alliages w- $\text{Er}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  présentent vraiment des augmentations dramatiques de coefficient  $d_{33,f}$  pour des  $x \sim 0.03$ . L'impact de la contraction des lanthanides sur les propriétés diélectriques, élastiques et PÉ est aussi à établir. Il faut aussi se demander s'il est possible de généraliser le mécanisme de compétition de phases structurales pour la famille complète d'alliages w- $\text{Tr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

D'un point de vue expérimental, il serait aussi intéressant de caractériser les propriétés des électrons 4f des alliages w- $\text{Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et de reproduire les résultats PÉ mesurés par Uehara *et al.* sur des couches minces de w- $\text{Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] [116].

De ce constat, on comprend alors les objectifs de recherche qui ont été énumérés au chapitre 1. Comme il a déjà été mentionné, les réponses à ces questions peuvent être obtenues à l'aide de modélisations numériques basées sur la TFD et la TPFD. La PMR est aussi privilégiée pour les expériences de dépôts de couches minces. Ces techniques seront expliquées plus en détail au chapitre 4 et en annexe D.

## CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

Les discussions scientifiques de cette thèse font appel à des notions techniques avancées du domaine de la modélisation numérique *ab initio* de matériaux. Dans un souci de permettre la compréhension et la reproduction des résultats, une description de la méthodologie est fournie plus bas. Elle inclut une revue des principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de densité, son expansion en perturbations et une description des algorithmes de calculs utilisés.

### 4.1 Simulations numériques par la théorie de la fonctionnelle de densité

Les calculs dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (TFD) ou *density functional theory (DFT)* en anglais, est la technique standard pour l'évaluation théorique des propriétés physiques de la matière condensée [128, 129]. Elle consiste sommairement à déduire les propriétés physiques d'un cristal ou molécule à partir de la distribution de densité électronique de son état fondamental de plus basse énergie. Elle a permis dans ce projet d'évaluer les propriétés piézoélectriques (PÉ), élastiques et diélectriques et leurs quantités dérivées pour la modélisation des alliages substitutifs en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride de terres rares ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). Ici  $x$  est la fraction de nitride de terre rare de l'alliage.

#### 4.1.1 Implémentation des calculs et logiciels utilisés

Les calculs par TFD utilisent le logiciel de calcul ABINIT [129, 130]. Ce dernier est un code en accès libre très puissant avec toutes les fonctionnalités permettant de calculer les propriétés piézoélectriques de matériaux. Les versions 7.8 à 8.6 du logiciel ont été utilisées pour le projet. Le projet ABINIT, qui supporte le développement de l'application, est un effort par une communauté de chercheurs de plus d'une centaine de personnes. Le logiciel ABINIT est comparable au logiciel VASP [131] et tous deux sont souvent cités dans les publications scientifiques. L'application ANADDB permet d'analyser les résultats de calculs numériques dans le cadre de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD) et est intégrée dans la distribution ABINIT.

Les calculs TFD d'un alliage demandent l'utilisation d'un supercalculateur. Cette puissance de calcul est fournie par l'organisme Calcul Canada [132] ainsi que Calcul Québec [133]. Les serveurs de calculs utilisés sont Mammouth Parallèle 2 (MP2) et dans une moindre mesure le calculateur CEDAR.

Le traitement des données est effectué avec les applications de la distribution Anaconda [134] basé sur le langage de programmation scientifique Python, v3, avec la bibliothèque graphique Matplotlib. Dans une moindre mesure, la distribution GNU Octave [135] a aussi permis l'analyse des données pour l'article 1 (chapitre 5).

De plus, pour représenter le plus efficacement la structure d'un alliage substitutif PÉ avec une supermaille, la bibliothèque ATAT libre d'accès est employée pour organiser la distribution des atomes [136].

Finalement, des pseudopotentiels représentant les lanthanides *4f-in-core* (4fc), nous ont été fournis par Éric Bousquet *et al.* de l'Université de Liège. Ces pseudopotentiels sont générés par un logiciel nommé ATOMPAW [137]. Les autres pseudopotentiels utilisés font partie de bibliothèques standards en accès libre [138, 139].

#### 4.1.2 Problème fondamental et théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le comportement quantique des électrons dans un cristal est décrit par l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps, avec l'approximation de Born-Oppenheimer (noyaux atomiques stationnaires), telle que présentée à l'équation 4.1 (en unités S.I.) :

$$\widehat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}) = [\widehat{T} + \widehat{V}] \Psi(\{\mathbf{r}\}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\{\mathbf{r}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}). \quad (4.1)$$

Cette équation comporte l'énergie  $E$  des électrons. L'énergie totale du système  $E_t = E + E_{II}$  inclue aussi l'énergie d'interaction entre les ions  $E_{II}$ . Dans cette équation 4.1, on note que l'opérateur hamiltonien pour les électrons  $\widehat{H}$  est constitué des opérateurs de moment cinétique  $\widehat{T}$  et de potentiel  $\widehat{V}$ . Ces opérateurs sont définis pour chaque électron  $i$  du système qui ressentent le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$  formé par les noyaux situés à des positions  $\{\mathbf{R}_i\}$  et la répulsion électrostatique propre des électrons qui est fonction de la distance entre eux. Les autres termes sont la masse de l'électron  $m_e$  la charge élémentaire  $e$  et la constante de Planck réduite  $\hbar$ . Ces opérateurs s'appliquent à la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi(\{\mathbf{r}\})$  pour un ensemble de position  $\{\mathbf{r}\}$  des électrons du système.

La solution de cette équation permet de déterminer la fonction d'onde multiélectronique et les énergies du système. Cependant, l'équation 4.1 dans sa forme actuelle est difficile à résoudre d'un point de vue informatique, et ce même pour des petits systèmes de quelques atomes. Pour contourner ce problème Hohenberg, Kohn, Sham et leurs successeurs ont formulé une approche basée sur la densité électronique  $n_0(\mathbf{r})$  du système à l'étude au lieu de sa fonction

d'onde  $\Psi(\{\mathbf{r}\})$  pour déterminer les propriétés physiques du système.

La base de cette méthodologie, qui est le fondement de la méthode TFD, est l'ensemble des théorèmes de Hohenberg et Kohn [140]. En utilisant un raisonnement *ad absurdum* il est possible de démontrer que [128, 140] :

- **Théorème 1** : Pour tout système de particules interagissant entre elles dans un potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , la fonction de potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est déterminée uniquement, à une constante près, par la densité électronique  $n_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental (*ground state*) du système.
- **Corollaire 1** : Il s'en suit que l'hamiltonien du système est aussi uniquement déterminé par  $n_0(\mathbf{r})$  et donc il en est de même pour toutes les propriétés physiques du système découlant de la fonction d'onde  $\Psi(\{\mathbf{r}\})$ .

Ce premier théorème, appliqué sur plusieurs densités  $n(\mathbf{r})$  permet de retrouver :

- **Théorème 2** : Il est possible de définir une fonctionnelle  $E[n]$  dépendant de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  valide pour tout potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . La densité électronique  $n_0(\mathbf{r})$  minimisant cette fonctionnelle correspond à celle de l'état fondamental du système.
- **Corollaire 2** : La fonctionnelle  $E[n]$  à elle seule permet de déterminer l'énergie totale du système et la densité électronique de l'état fondamental du système par la méthode variationnelle.

La schématisation de ces théorèmes est présentée sur la partie gauche de la figure 4.1. Bien que ces théorèmes sont intéressants il faut en plus utiliser la méthodologie de Kohn-Sham pour retrouver la densité électronique du système et ainsi calculer ses propriétés. Cet *ansatz* est expliqué en section 4.1.3.

#### 4.1.3 *Ansatz* de Kohn-Sham

L'*ansatz* de Kohn-Sham (KS) consiste à remplacer le système comportant des particules interagissant entre elles par un système auxiliaire de particules indépendantes, mais avec la présence d'un potentiel modifié incorporant des effets d'échanges et de corrélations  $V_{KS}(\mathbf{r})$ , qui donne lieu à la même densité électronique de l'état fondamental [142]. Le problème du système auxiliaire est plus simple à résoudre, d'où l'intérêt de cette méthode pour retrouver  $n_0(\mathbf{r})$ . Cet *ansatz* est représenté à la droite de la figure 4.1.

On considère d'abord que l'hamiltonien du système auxiliaire de Kohn-Sham est donné par,

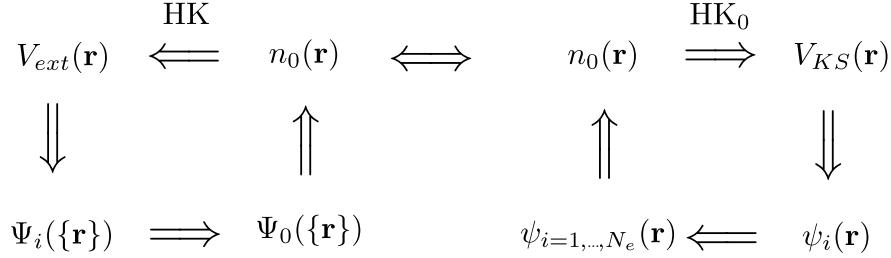


FIGURE 4.1 Description du théorème d’Hohenberg-Kohn et de l’*ansatz* de Kohn-Sham. Ici les flèches indiquent qu’une quantité peut mener à une autre. La nature cyclique des relations met en évidence la nature autoconsistante de l’algorithme de résolution (section 4.1.9). Inspiré de [141].

$$\widehat{H}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

où il reste à définir  $V_{KS}(\mathbf{r})$ .

Dans le contexte d’électrons indépendants, la densité électronique du système  $n(\mathbf{r})$ , l’énergie cinétique du système  $T_s$  et l’énergie d’interaction de Hartree  $E_H$  sont données par les équations 4.3 à 4.5,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.3)$$

$$T_s = \sum_i \int \psi_i(\mathbf{r})^* \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (4.4)$$

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (4.5)$$

et dépendent des fonctions d’ondes indépendantes  $\psi_i(\mathbf{r})$  de chaque électron. Ici on considère que les bandes électroniques sont remplies progressivement depuis le niveau énergétique le plus bas et que chaque bande comporte deux électrons de spin opposés que l’on ne traite pas explicitement dans cette thèse.

L’astuce de Kohn et Sham est de représenter la fonctionnelle énergétique de Hohenberg-Kohn pour le système auxiliaire par l’équation 4.6 :

$$E_{KS} = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{II} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (4.6)$$

Dans cette équation le terme comportant  $V_{ext}$  est l’énergie associée à l’interaction entre les électrons et le potentiel externe du système d’électrons (le potentiel des noyaux, des champs électriques, etc.). Les phénomènes complexes d’interaction entre les particules sont pris en

compte par une énergie d'échange corrélation  $E_{xc}$  qu'il reste à définir.

Selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn la densité électronique minimisant la fonctionnelle énergétique  $E_{KS}$  est celle de l'état fondamental du système étudié. Par principe variationnel et employant les équations 4.3 à 4.5 il est possible d'évaluer la forme des équations de Kohn-Sham ainsi que la définition explicite du potentiel  $V_{KS}$  [141] :

$$(\widehat{H}_{KS}(\mathbf{r}) - E_i)\psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.7)$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

L'équation 4.7 est comparable à un ensemble d'équations de Schrödinger pour un groupe d'électrons  $\{i\}$  indépendants où l'électron  $i$  possède la fonction d'onde  $\psi_i(\mathbf{r})$ . Elles peuvent se résoudre facilement avec des méthodes numériques basées sur des problèmes de valeurs propres.

La difficulté maintenant est de déterminer l'expression de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Ceci constitue actuellement le plus gros problème dans l'utilisation des méthodes TFD. Une expression générale et exacte n'existe pas actuellement. Heureusement des approximations utiles sont disponibles.

Il est à noter que pour un domaine de simulation périodique comme un cristal, les solutions des équations de Kohn-Sham donneront lieu à des fonctions d'ondes de Bloch de moment cristallin  $\mathbf{k}$  avec une composante périodique  $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tel que

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

où  $j = \sqrt{-1}$ .

Ainsi, considérant l'énergie  $E_i$  associée à la fonction d'onde  $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , il est possible de tracer des diagrammes de bandes électroniques (Énergies vs  $\mathbf{k}$ ) des états de Kohn-Sham. Il faut faire attention, car bien qu'il permet de retrouver la densité électronique physique du solide à l'étude ce système auxiliaire n'est pas rigoureusement physique. En général la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) déterminée en TFD est inférieure à la valeur expérimentale pour un solide, ce que l'on observe dans les chapitres 5-7. Les caractéristiques qualitatives de ce diagramme de bandes sont tout de même intéressantes, ce pourquoi il est souvent discuté dans la littérature [141].

#### 4.1.4 Énergies et potentiels d'échange-corrélation

Il a été proposé par Kohn et Sham que la matière condensée est dans de nombreux cas comparable à un gaz homogène d'électron [142]. Ainsi pour approximer l'expression de  $E_{xc}$ , une première approximation de la densité locale (ADL) ou *local density approximation* (LDA) en anglais est de considérer la densité d'énergie d'échange  $e_x^{hom}$  et de corrélation  $e_c^{hom}$  et leur somme la densité d'énergie d'échange-corrélation  $e_{xc}^{hom}$  d'un gaz homogène d'électrons pour une densité  $n(\mathbf{r})$ . Ces quantités sont connues avec une grande précision grâce aux méthodes de simulation Monte-Carlo quantique et sont tabulées dans des ouvrages de référence [143]. Il en découle que l'énergie d'échange corrélation  $E_{xc}^{ADL}$  est donnée par :

$$E_{xc}^{ADL}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) (e_x^{hom}(n(\mathbf{r})) + e_c^{hom}(n(\mathbf{r}))) d^3\mathbf{r}. \quad (4.10)$$

Ceci permet de retrouver la forme du potentiel  $V_{xc}^{ADL}(\mathbf{r})$  par dérivation variationnelle (voir équation 4.8) :

$$V_{xc}^{ADL}(\mathbf{r}) = \left[ e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} \right]_{\mathbf{r}}. \quad (4.11)$$

Il existe plusieurs saveurs de  $E_{xc}^{ADL}$  découlant des multiples façons de calculer les propriétés du gaz homogène d'électrons. Pour les travaux de cette thèse, la version de Perdew et Wang (PW) est privilégiée [144]. Qualifiée de simple et possédant une bonne exactitude [144], elle est utilisée par défaut par le logiciel ABINIT.

Une généralisation de l'ADL consiste à prendre en compte l'impact du gradient de la densité électronique sur l'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation du gradient généralisée (AGG) ou *generalized gradient approximation* (GGA) en anglais se base aussi sur les propriétés d'un gaz d'électrons homogène [145]. Il existe encore de multiples versions de  $E_{xc}^{AGG}$  et pour les chapitres suivants celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) est privilégiée [145]. La forme de  $E_{xc}^{AGG}$  et  $V_{xc}^{AGG}$  pour cette approximation est donnée par les équations 4.12 et 4.13 [143] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) e_x^{hom}(n(\mathbf{r})) F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r}, \quad (4.12)$$

$$V_{xc}^{AGG}(\mathbf{r}) = \left[ e_{xc}^{hom} + n(\mathbf{r}) \frac{\partial e_{xc}^{hom}}{\partial n(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left( n(\mathbf{r}) \frac{\partial e_{xc}^{hom}}{\partial \nabla n(\mathbf{r})} \right) \right]_{\mathbf{r}}. \quad (4.13)$$

On note dans ces équations l'utilisation du module d'un gradient  $|\nabla(\cdot)|$ .  $F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$  est

une fonction taillée sur mesure adimensionnelle basée sur des arguments physiques justifiés par les propriétés du gaz d'électron homogène [145].

L'AGG est adoptée en recherche sur la matière condensée et permet de reproduire les propriétés de nombreux semiconducteurs. L'exactitude généralement supérieure des solutions générées avec cette approximation en comparaison avec l'ADL permet l'utilisation de méthodes TFD en chimie physique. Elle est toutefois plus complexe à implémenter à cause de sa lourdeur mathématique. De ce fait pour les simulations du chapitre 7 utilisant des pseudopotentiels OAP, l'ADL est choisie, alors que pour les chapitres 5-6 on utilise l'AGG.

#### 4.1.5 Forces et tenseur de contrainte d'un cristal en TFD

La densité électronique d'un ensemble d'atomes peut être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham, mais il reste encore à utiliser cette densité électronique pour retrouver les propriétés physiques du système modélisé.

Le théorème de force de Feynman permet de retrouver le vecteur de force  $\mathbf{F}_I$  appliquée sur un noyau atomique avec les coordonnées  $R_I$  [146, 147] :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_t}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3\mathbf{r} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (4.14)$$

De plus, comme le démontrent Nielsen et Martin, les composantes du tenseur de contrainte  $\sigma_\alpha$  peuvent être calculées à l'aide d'une somme de 'contraintes planaires' sur les surfaces de la maille d'un cristal [148, 149]. Les éléments du tenseur de contrainte dépendent de  $n(\mathbf{r})$  et sont exprimés avec l'équation

$$\sigma_\alpha = -\Omega_0^{-1} \frac{\partial E_t[n(\mathbf{r})]}{\partial \eta_\alpha}, \quad (4.15)$$

où  $\Omega_0$  est le volume de la maille modélisée non perturbé et  $\eta_\alpha$  sont les composantes de la déformation de la maille cristalline.

La forme explicite du tenseur de contrainte dépend alors directement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham  $\psi_i$  (voir [148]). Il devient ainsi possible de déterminer l'état relaxé d'un ensemble d'atomes comme un cristal en recherchant des coordonnées atomiques où les forces sont nulles.

#### 4.1.6 Théorie moderne de la polarisation électrique et phase de Berry

Le calcul des propriétés PÉ de matériaux demande le calcul de leurs propriétés de polarisation électrique  $\mathbf{P}$ .

Le calcul de la différence de polarisation électrique entre deux états  $a, b$  d'un cristal avec des méthodes TFD est possible depuis qu'elle est comprise comme étant le résultat d'un courant de charges. Ce paradigme a donné naissance à la théorie moderne de la polarisation électrique, où seules les différences de polarisation  $\Delta P$  sont physiquement pertinentes [150, 151, 152].

En considérant les contributions ioniques  $\Delta \mathbf{P}_I$  et électroniques  $\Delta \mathbf{P}_e$ ,  $\Delta P$  peut être exprimé à travers les équations suivantes pour un cristal :

$$\Delta \mathbf{P} = \Delta \mathbf{P}_I + \Delta \mathbf{P}_e = \mathbf{P}_I^b - \mathbf{P}_I^a + \mathbf{P}_e^b - \mathbf{P}_e^a, \quad (4.16)$$

$$\mathbf{P}_I^{(a,b)} = \frac{e}{\Omega_0} \sum_I Z_I^* \mathbf{r}_I^{(a,b)}, \quad (4.17)$$

$$\mathbf{P}_e^{(a,b)} = \frac{e}{8\pi^3} \text{Im} \sum_i \int_{ZB} \left\langle u_{i\mathbf{k}}^{(a,b)} \right| \nabla \mathbf{k} \left| u_{i\mathbf{k}}^{(a,b)} \right\rangle d\mathbf{k} + m \frac{e\mathbf{R}}{\Omega_0} = -\frac{e}{\Omega_0} \sum_i \int_{\mathbf{r}} \mathbf{r} |w_{i,\mathbf{R}}^{(a,b)}|^2 d\mathbf{r}, \quad (4.18)$$

avec  $Z_I^*$  la charge électrique réduite des ions,  $u_{i\mathbf{k}}$  la partie périodique des ondes de Bloch et  $w_{i,\mathbf{R}}$  les fonctions de Wannier représentant des fonctions localisées construites avec les ondes de Bloch. L'indice entier  $m$  arbitraire et son terme comportant le vecteur de maille  $\mathbf{R}$  symbolise le quanta de polarisation électrique établissant des 'branches' de valeurs de  $\mathbf{P}_e$ , d'où le besoin de considérer des différences de  $\mathbf{P}_e$  [151].

On note deux formulations équivalentes de la polarisation électrique. La première se base sur une intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) d'une phase de Berry. L'autre permet de visualiser le déplacement des charges entre les états  $a, b$  via les centres des fonctions de Wannier [151]. Dans les deux cas, les sommes  $i$  sont sur les états énergétiques  $i$  de valence.

#### 4.1.7 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité

La TFD bénéficie d'une cinquantaine d'années de travail par des théoriciens depuis son introduction par Hohenberg et Kohn [140]. Un des développements majeurs de la théorie est l'extension en perturbation, la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD) ou *density functionnal perturbation theory* (DFPT) en anglais [153, 154, 19].

Cette théorie permet d'exprimer l'effet de perturbations  $\lambda_a$  (*e.g.* une déformation  $\eta_\alpha$ , champ électrique  $E_i$  et déplacement interne des atomes  $u_m$  infinitésimal) sur l'énergie électronique d'un système  $E$  avec les fonctions d'ondes  $\psi_i$  et la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  d'un système quantique comme un cristal [153, 154, 19]. Le principal résultat de la TPFD utilisé pour cette

thèse (Eq. 4.22) sert à construire les expressions nécessaires pour le calcul des propriétés élastiques, PÉ et diélectriques de la section 4.1.8.

Supposons deux perturbations  $\lambda_1, \lambda_2$ , qui peuvent être du même type, agissant sur une propriété  $X(\lambda_1, \lambda_2)$  du système comme  $E = E(\lambda_1, \lambda_2)$ , fonction d'onde de Kohn-Sham  $\psi_i(\lambda_1, \lambda_2)$  ou le potentiel externe  $V_{ext}(\lambda_1, \lambda_2)$ .  $X(\lambda_1, \lambda_2)$  peut être exprimé comme une série de Taylor autour de  $\lambda_a = 0$  de ces perturbations tel que

$$X(\lambda_1, \lambda_2) = X^0 + \lambda_1 X^{(\lambda_1)} + \lambda_2 X^{(\lambda_2)} + \frac{1}{2} \lambda_1 \lambda_2 X^{(\lambda_1, \lambda_2)} + \dots, \quad (4.19)$$

où l'ordre des dérivées est exprimé par le nombre d'éléments de l'exposant [153, 155, 19].

Le respect du principe variationnel par l'énergie du système  $E$  implique que le choix de  $\psi_i^{(\lambda_1)}, \psi_i^{(\lambda_2)}$  doit minimiser  $E^{(\lambda_1, \lambda_2)}$ , soit [153, 155, 19]

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} = E^{(\lambda_1, \lambda_2)} = \min_{\psi_\alpha^{(\lambda_1)}, \psi_\alpha^{(\lambda_2)}} [E(\psi_\alpha^0, \psi_\alpha^{\lambda_1}, \psi_\alpha^{\lambda_2})]^{(\lambda_1, \lambda_2)}, \quad (4.20)$$

avec les contraintes en notation bra-ket sur les états occupés

$$\langle \psi_i^{(\lambda_a)} | \psi_j^0 \rangle + \langle \psi_i^0 | \psi_j^{\lambda_a} \rangle = 0. \quad (4.21)$$

Il en découle [153, 155, 19] que  $E^{(\lambda_1, \lambda_2)}$  prend alors la forme (ici non-stationnaire)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} = E^{(\lambda_1, \lambda_2)} &= \sum_i \langle \psi_i^{(\lambda_2)} | \hat{T}^{(\lambda_1)} + V_{ext}^{(\lambda_1)} + V_{xc}^{(\lambda_1)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \\ &\sum_i \langle \psi_i^{(0)} | \hat{T}^{(\lambda_1 \lambda_2)} + V_{ext}^{(\lambda_1 \lambda_2)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} \right]_{n^{(0)}}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

avec une sommation sur les états énergétiques  $i$  occupés par des électrons de l'état fondamental et que  $\psi_i^{(\lambda_a)}$  est donné par la solution de l'équation de Sternheimer, soit

$$\hat{P}_c (\hat{H}^{(0)} - E_i^{(0)}) \hat{P}_c | \psi_i^{(\lambda_a)} \rangle = -\hat{P}_c \hat{H}^{(\lambda_a)} | \psi_i^{(0)} \rangle, \quad (4.23)$$

où  $\hat{P}_c$  est un projecteur sur les états de conduction et

$$\hat{H}^{(\lambda_a)} = V_{ext}^{(\lambda_a)} + V_H^{(\lambda_a)} + V_{xc}^{(\lambda_a)}. \quad (4.24)$$

Les formes explicites pour  $E^{(\lambda_1, \lambda_2)}$  sont disponibles dans la littérature pour les différentes

combinaisons de perturbations de champ électrique, déplacement atomique interne et déformation de la maille cristalline [153, 155, 19]. Fait intéressant, les formes explicites avec une perturbation de champ électrique comportent le calcul d'une phase de Berry mentionnée dans la théorie moderne de la polarisation électrique.

#### 4.1.8 Calcul des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques d'un cristal

Les propriétés PÉ, élastiques et diélectriques d'un cristal peuvent être exprimées avec les dérivées deuxièmes de la densité d'énergie non perturbée du système  $\tilde{E} = E_t \Omega_0^{-1}$  par rapport aux perturbations de déformation  $\eta_\beta$ , champ électrique  $E_i$  et changement de coordonnées internes des atomes  $u_m$  [19, 156]. La méthodologie de Hamann, Wu *et al.* [19, 156] permet de retrouver ces propriétés en se basant sur le calcul de quantités fondamentales issues des perturbations en TPFD.

Ces quantités fondamentales sont la matrice de constantes de forces  $K_{mn}$ , la permittivité électrique à déformation constante sans relaxations atomiques  $\epsilon_{ij}^{\eta;u}$  et la rigidité à champ électrique constant  $c_{\alpha\beta}^{E,u}$  sans relaxations atomiques, les charges effectives de Born  $Z_{mi}$ , les composantes de force en réponse de déformation interne  $\Lambda$  et finalement le coefficient piézoélectrique de contrainte sans relaxations atomiques  $e_{i\alpha}^u$ . Elles sont définies par les équations (en unités S.I.)

$$K_{mn} = \Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_n \partial u_m} \right]_{\mathbf{E}, \boldsymbol{\eta}}, \quad (4.25)$$

$$\epsilon_{ij}^{\eta;u} = \left[ -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial E_j} + \epsilon_0 \delta_{ij} \right]_{u, \boldsymbol{\eta}}, \quad (4.26)$$

$$c_{\alpha\beta}^{E,u} = \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\beta \partial \eta_\alpha} \right]_{\mathbf{E}, u}, \quad (4.27)$$

$$Z_{mi} = -\Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_m \partial E_i} \right]_{\boldsymbol{\eta}}, \quad (4.28)$$

$$\Lambda_{m\alpha} = -\Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_m \partial \eta_\alpha} \right]_{\mathbf{E}}, \quad (4.29)$$

$$e_{i\alpha}^u = - \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial \eta_\alpha} \right]_u, \quad (4.30)$$

qui peuvent toutes être obtenues par l'application de la TPFD.

On s'intéresse aux propriétés PÉ, élastiques et diélectriques d'un cristal où les atomes sont relaxés selon leurs coordonnées  $u_m$ , ce qui est rencontré dans la pratique. Les quantités  $c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E},u}$  et  $e_{i\alpha}^u$  ne peuvent pas vraiment être observées expérimentalement. En incluant une condition supplémentaire au système qui demande de minimiser la densité d'énergie en fonction des changements de coordonnées internes  $u_m$ , Hamann, Wu et Vanderbilt démontrent que les propriétés relaxées en  $u_m$  du cristal peuvent s'exprimer en fonction des quantités fondamentales tel que [19, 156, 157]

$$\epsilon_{ij}^\eta = \left[ -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial E_j} + \epsilon_0 \delta_{ij} \right]_\eta = \epsilon_{ij}^{\eta,u} + \Omega_0^{-1} Z_{im}(K)_{mn}^{-1} Z_{nj}, \quad (4.31)$$

$$c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E}} = \left[ -\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \eta_\beta} \right]_{\mathbf{E}} = \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\beta \partial \eta_\alpha} \right]_{\mathbf{E}} = c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E},u} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{\alpha m}(K)_{mn}^{-1} \Lambda_{n\beta}, \quad (4.32)$$

$$e_{i\alpha} = -\frac{\partial P_i}{\partial \eta_\alpha} = -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial \eta_\alpha} = e_{i\alpha}^u + \Omega_0^{-1} Z_{im}^\eta(K)_{mn}^{-1} \Lambda_{n\alpha}. \quad (4.33)$$

avec  $\epsilon_{ij}^\eta$  la permittivité à déformation constante,  $c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E}}$  les coefficients élastiques de rigidité à champ électrique constant,  $e_{i\alpha}$  le coefficient PÉ de contrainte et  $(K)_{mn}^{-1}$  la pseudo-inverse de la matrice de constante de forces. Il en résulte une méthode robuste reproduisant des résultats obtenus par des calculs par différences finies de systèmes [19]. Les quantités  $\epsilon_{ij}^\eta$ ,  $c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E}}$  et  $e_{i\alpha}$  peuvent être manipulées selon les relations du chapitre 2 pour retrouver d'autres valeurs, comme  $d_{i\beta}$ .

Une façon de simplifier la représentation des équations 4.31-4.33 est d'introduire les composantes de déplacement en réponse de déformation interne  $\Gamma_{\alpha m}$  exprimant le déplacement d'un atome suite à la déformation de la maille cristalline. L'importance de  $\Gamma_{\alpha m}$  est discutée aux chapitres 6-7 et est donné par [157, 156]

$$\Gamma_{m\alpha} = (K)_{mn}^{-1} \Lambda_{n\alpha} = [\Lambda_{\alpha n}(K)_{nm}^{-1}]^\top, \quad (4.34)$$

où  $\top$  dénote une transposée matricielle. Ceci implique que  $(K)_{mn}^{-1}$  en notation matricielle est symétrique, une conséquence de la symétrie innée de  $K_{mn}$ . Notons que l'équation 4.33 est une généralisation des équations 3.1 et 5.1 de la piézoélectricité linéaire pour une maille primitive

à 4 atomes. Par inspection, on peut voir que le rôle de  $\Gamma_{m\alpha}$  et de  $du/d\eta_3$  est similaire.

Une autre méthode précédemment mentionnée qui permet de déterminer les propriétés de cristaux est la méthode de différences finies (DF). Elle s'applique bien pour des gros systèmes où les calculs en TPFD demandent trop de ressources informatiques.  $e_{i\alpha}$  et  $c_{\alpha\beta}^E$  peuvent être obtenus par différences finies en calculant la polarisation électrique  $P_i$  et la contrainte  $\sigma_\beta$  pour une série de structures représentant le cristal sous plusieurs déformations  $\eta_\alpha$  et en calculant la dérivée de la tendance obtenue (voir le début des équations 4.32 et 4.33) [8, 51, 158]. Le calcul de  $e_{33}$  et  $c_{33}^E$  est par exemple très facile avec cette méthode. Pour les autres coefficients le concept de 'coefficent propre' est à considérer et des ajustements sont nécessaires [51, 159].

#### 4.1.9 Détails des calculs TFD et TPFD dans ABINIT

Certains détails techniques de la modélisation et du calcul des propriétés des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  dans ABINIT sont discutés ici. Un exemple de code annoté est fourni en annexe F, pour permettre de reproduire les résultats des calculs numériques.

L'ordre général des calculs menant aux propriétés d'intérêt est schématisé à la figure 4.2. Une structure approximative du système à modéliser comportant la position des atomes, le type d'atome, les paramètres de mailles et le choix de pseudopotentiels (PSP) est d'abord construite. Cette structure est ensuite relaxée pour obtenir l'état fondamental du cristal dans le cadre de la TFD, donnant les  $\psi_{i,\mathbf{k}}$  et leurs niveaux énergétiques  $E_i(\mathbf{k})$ . L'échantillonnage des  $E_i(\mathbf{k})$  permet alors de tracer le diagramme de bandes KS et l'énergie de bande interdite  $E_g$ . Les calculs en TPFD utilisent aussi les  $\psi_{i,\mathbf{k}}$  pour obtenir les quantités perturbées  $\psi_{i,\mathbf{k}}^{(k)}$  et ensuite  $\tilde{E}^{(\lambda_1, \lambda_2)}$ , ce qui permet de constituer une base de données utilisables par le code ANADDB pour retrouver les propriétés recherchées selon les équations de la section 4.1.8. Le système relaxé peut aussi être étiré selon une série de déformations  $\eta_\beta$  et subir une deuxième relaxation, seulement de la position des atomes. Le calcul de  $P_i$  et  $\sigma_\alpha$  selon les équations des sections 4.1.5 et 4.1.6 permet le calcul des propriétés avec la technique de différences finies (sec. 4.1.8).

#### Cycle autoconsistant de calcul

La résolution des équations de KS et de Sternheimer est faite d'une façon autoconsistante. En premier lieu, une densité électronique approximative  $n_0(\mathbf{r})$  est choisie, à partir de laquelle  $V_{KS}$  est calculé (Eq. 4.8). Celui-ci permet de résoudre les équations de KS et de recalculer  $n(\mathbf{r})$ . Cette opération est répétée jusqu'à la convergence de  $n(\mathbf{r})$ , ce qui est typiquement obtenu (voir la figure 9.1 de [160]).

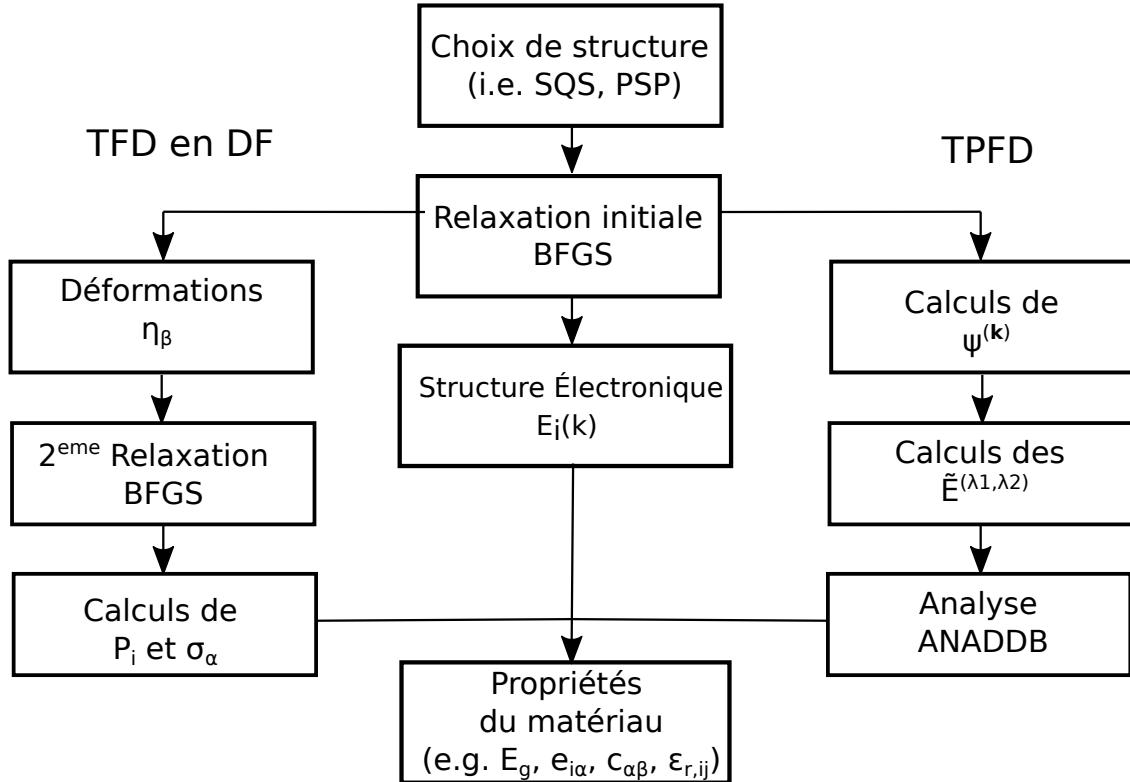


FIGURE 4.2 Ordre des calculs pour retrouver les propriétés physiques recherchées.

### Méthode de calcul par ondes planes et grille de points $\mathbf{k}$

Un système périodique comme la supermaille d'alliage w-TR<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N accorde l'occasion de représenter les fonctions d'ondes de KS avec des ondes planes de façon à obtenir [161]

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_m c_{im}(\mathbf{k}) e^{j\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.35)$$

avec  $c_{im}$  des constantes associées aux ondes planes de vecteur d'onde  $\mathbf{G}_m$  correspondant à des éléments du réseau réciproque du cristal. Cette forme simplifie grandement la résolution des équations de KS et permet de traiter les états  $\mathbf{k}$  séparément. Un échantillonnage sur les états  $\mathbf{k}$  permet de retrouver dans la pratique les propriétés comme la densité électronique. En effet,

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{ik} n_{ik}(\mathbf{r}), \quad (4.36)$$

avec  $N_k$  le nombre de points  $\mathbf{k}$ . Les grilles de points  $\mathbf{k}$  uniformément réparties similaires à celles de Monkhorst et Pack (MP) sont privilégiées dans les calculs [162].

Le choix du nombre d'ondes planes ainsi que la densité de points  $\mathbf{k}$  de la grille MP affectent

les valeurs des résultats de calculs. Pour assurer la convergence numérique des résultats, les calculs sont effectués pour un nombre d'ondes planes et une densité de la grille MP progressivement plus grands jusqu'à la convergence des résultats élastiques, PÉ et diélectriques. L'énergie de coupure (*ecut*) contrôle le nombre d'ondes planes dans ABINIT. Typiquement, ces tests sont effectués sur de petits systèmes de même nature que la supermaille (*e.g.* un alliage d'une maille primitive de 4 atomes) pour retrouver la densité MP et le *ecut* nécessaire, avec le paramètre *kptrlen* pour guider le choix de la densité MP.

### **Algorithme de relaxation des structures**

La relaxation de la structure des alliages emploie un algorithme itératif de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [163]. Les forces  $\mathbf{F}_I$  calculées sur chaque ion après un cycle auto-consistant sont introduites dans l'algorithme pour estimer des positions où ces forces sont minimisées. Un nouveau calcul auto-consistant est fait avec ces positions. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'une tolérance de force maximale est atteinte.

### **Choix de structure pour la représentation d'un alliage substitutif**

Pour représenter les alliages substitutifs, les Structures Quasi aléatoires Spéciales (SQS) ou *special quasi-random structure* en anglais sont utilisées [53, 164]. De toutes les configurations possibles du sous-réseau métallique de la supermaille d'alliage modélisé, la SQS est celle qui réduit l'écart entre sa fonction de figures de corrélation et celle pour l'alliage macroscopique [53]. La SQS est la structure qui en théorie permet de retrouver les résultats les plus proches de l'alliage macroscopique. Le logiciel MCSQS de la suite ATAT est choisi pour la construction de ces SQS [136].

### **Utilisation de pseudopotentiels**

Un pseudopotentiel (PSP) est une représentation d'un ion composé du noyau atomique ainsi que des électrons de cœur ne participant pas dans les liaisons chimiques entre atomes [165]. Un PSP est représenté par un opérateur de potentiel effectif  $\hat{V}$  qui est introduit dans les équations de KS. Les propriétés des électrons de valence calculées avec le PSP doivent être équivalentes à celles pour un calcul tout-électron n'incluant pas de PSP. La réduction du nombre d'électrons du système avec un PSP résulte en une économie de ressources informatique.

Une grande variété de PSP est disponible. Les calculs des chapitres 5 et 6 utilisent les PSP à conservation de norme optimisés de Hamann [139]. Dans le cas du chapitre 7, les PSP à

ondes augmentées par projecteurs (OAP) [166] de la bibliothèque JTH [138] sont employés, en plus de PSP incorporant la couche électronique 4f de l'ion de lanthanide +3 dans le coeur du pseudopotentiel selon la méthodologie *4f-in-core* (4fc). Ceux-ci sont fournis par Éric Bousquet et Wou Lian de l'Université de Liège.

**CHAPITRE 5 ARTICLE 1 : *AB INITIO PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF Al<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>N : IMPACT OF ALLOY CONFIGURATION ON THE d<sub>33,f</sub> PIEZOELECTRIC STRAIN COEFFICIENT***

### 5.1 Présentation de l'article 1

Ce premier article a été publié dans la revue *Physical Review Materials* en octobre 2017 [158]. Les simulations, l'analyse des résultats, l'écriture de l'article et du matériel supplémentaire ont été réalisées par le candidat. Les autres auteurs ont participé à la discussion des résultats et de l'approche ainsi que révisé le manuscrit.

L'article démontre que le mécanisme proposé par Tasnadi *et al.* [8] à l'origine des propriétés piézoélectriques (PÉ) exemplaires des alliages de w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N est modulé par la configuration du sous-réseau métallique de l'alliage. L'étude de la configuration SQS met en évidence un comportement similaire en termes des résultats des coefficients  $c_{33}^E$  et  $e_{33}$ , cette fois-ci avec le logiciel ABINIT et non VASP, qui supporte les conclusions de Tasnadi *et al.* De plus, il est démontré que la largeur de la bande interdite de Kohn-Sham  $E_g$  de l'alliage dépend beaucoup de la configuration du sous-réseau métallique, ce qui suggère une dépendance des propriétés optiques et électriques de l'alliage sur cette configuration. La littérature rapporte que le ratio du paramètre de maille  $c/a$  est inversement proportionnel à l'activité PÉ des composés à base d'AlN. Notre publication est en accord et démontre que la configuration impacte ce ratio. De plus, on propose de considérer l'organisation des alliages PÉ à base d'AlN pour optimiser leurs propriétés et de fabriquer des super-réseaux en plans (structure Cu-Pt) par dépôt par couche atomique pour confirmer les résultats de simulation. Finalement, le matériel supplémentaire à l'article présenté en annexe A documente la distribution des longueurs et les angles des liens interatomiques, en plus des paramètres de maille pour les différentes structures étudiées. On obtient aussi une approximation du coefficient effectif du film mince en usant de la relation  $d_{33,f} = e_{33}/c_{33}^E$ .

Il a été noté par les arbitres que "les résultats présentés forment une belle histoire utile qui suggéra probablement de nouvelles approches pour ajuster les propriétés piézoélectriques [d'alliages]" et que "l'article est bien écrit, le sujet est d'actualité et d'un grand intérêt pour la communauté des matériaux de pointe". L'article a été accepté après révisions mineures.

Une section supplémentaire portant sur le bris de symétrie apporté par la configuration et sur l'approximation de la réduction à une cellule primitive est incluse en section 5.3.

## 5.2 Article 1

PHYSICAL REVIEW MATERIALS 1, 055402 (2017)

### ***Ab initio* piezoelectric properties of $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$ : Impact of alloy configuration on the $d_{33,f}$ piezoelectric strain coefficient**

P. Daoust, P. Desjardins, and R. A. Masut

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and Département de Génie Physique, Polytechnique Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, H3C 3A7, Montréal, Québec, Canada

V. Gosselin and M. Côté

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and Département de Physique, Université de Montréal, P.O. Box 6128, Station Centre-ville, H2C 3J7, Montréal, Québec, Canada

(Dated: October 12, 2017)

#### 5.2.1 ABSTRACT

*Ab initio* density-functional theory simulations of scandium and aluminum nitride ( $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ ) alloys have been carried out to investigate the impact of alloy configuration on their piezoelectric activity. The  $d_{33,f}$  piezoelectric strain coefficient has been calculated for six ordered III-V configurations for  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  alloys – including chalcopyrite-like and CuPt-like structures. It varies from 9.3 to 41.4 pm V<sup>-1</sup>, while its value for a randomized configuration is 28.3 pm V<sup>-1</sup>. The alloy configurations have an impact on the degree of competition between near-neighbor coordination of the parent compounds (AlN, ScN) which is known to be responsible for local structural instabilities. This in turn affects (i) the strain sensitivity along the c-axis of the wurtzite internal parameter  $u$  for Al and Sc sites and (ii) the stiffness of the material, both identified as key contributors to  $d_{33,f}$ . These findings suggest that spontaneous ordering of the alloy during film deposition or post-treatments should be considered as a way to optimize the piezoelectric activity of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloys.

### 5.2.2 INTRODUCTION

Wurtzite-structure aluminum nitride (AlN) is a promising piezoelectric (PE) material for the micro electro mechanical system (MEMS) industry [A1]. Growing AlN thin films with a c-axis texture allows the exploitation of the thin film effective transverse<sup>1</sup> PE strain coefficient  $d_{33,f} = 5.5 \text{ pm V}^{-1}$  [A1]. Incorporating scandium in substitutional aluminum scandium nitride alloys ( $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ ) increases this figure by up to 490% for  $x \sim 0.4$  [A1], a desirable property for the fabrication of devices with higher sensitivity and for improved actuation [A1].

Density functional theory (DFT) simulations have demonstrated that the lower electronegativity of Sc affects chemical bonds in a way that results in larger Born effective charges [A2]. The competition between coordination states of nitrogen in hexagonal ScN and wurtzite AlN are responsible for the softening of the alloy and an increased sensitivity of localization of the highly positive Sc sites to strain as shown by DFT analyses of random alloys [A2, A3]. These effects are believed to be responsible for the increase of PE activity in  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  systems [A1, A2, A3].

The present investigation was undertaken in order to develop a detailed understanding of the effects of ordering on the PE properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloys. Since Sc and Ga belong to chemically comparable groups whereas Sc has a larger Slater covalent atomic radius (160 pm vs 130 pm),  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  is expected to exhibit ordered structures. Also, alloy ordering is often observed during lattice mismatched heteroepitaxy [A4]. The ordering of the structure is expected to change the alignment of the electrical dipoles, the capacity for competition between the possible coordination states of nitrogen and the strength of the Born effective charges. As a consequence, the PE and mechanical properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloys are expected to depend on the configuration of the solid solution.

Theoretical research on nitride alloys, including AlGaN, AlBN and ScGaN, has shown that alloy ordering can change the electronic band structure of the material, the electromechanical coupling factor of devices and create structural and optical anomalies [A4, A5, A6]. In particular, it has been suggested that alloy ordering dramatically affects the PE properties of alloys [A7, A5], in which polarization does not follow a linear composition dependence as does the lattice parameter (*i.e.* Vegard's law) [A8].

In this work we present simulation results for the  $d_{33,f}$  value of commonly expected ordered alloy structures such as chalcopyrite-like [A8] and plane ordered structures [A8, A7, A9] for  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$ . We find a significant dependence of the PE properties, ground-state energy and the c/a ratio of the alloy on its configuration and establish that ordering changes the degree

---

1. Devrait être: longitudinal

of local structural instability of the Al and Sc sites.

### 5.2.3 METHOD

The calculations were carried out with the DFT simulation software ABINIT [A10], in conjunction with the generalized gradient approximation (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functionnal [A11] and the modern theory of electrical polarization [A12]. The core electrons were represented with Garrity-Bennett-Rabe-Vanderbilt (GBRV) pseudopotentials [A13] under the projected augmented-wave (PAW) formalism [A14].

The simulations of the PE and stiffness coefficients were based on a finite difference approach. Wurtzite  $4 \times 4 \times 2$  or  $3 \times 3 \times 3$  supercells under  $0, \pm 1, \%$  c-axis strain constituted the simulation domain. Nonlinear PE contributions were found to be negligible in that range. An energy cut-off of 20 Ha and a  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack grid [A15] were chosen to limit numerical errors under 1% for the  $e_{33}$ ,  $c_{33}$  and  $d_{33,f}$  values. The starting alloy configuration is allowed to relax following a Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization scheme [A16]. The supercell is then strained along the c-axis and the stress according to the c-axis is calculated [A17]. The polarization is determined by using a Berry phase calculation [A18]. The modern theory of electrical polarization is considered to be accurate within a few percent when compared to the experimental values for III-V nitrides [A8]. The proper PE  $e_{33}$  and stiffness  $c_{33}$  coefficients are then calculated and the value of  $d_{33,f}$  is calculated as  $d_{33,f} = e_{33}/c_{33}$  [A2, A19]. This value constitutes a lower bound on the value of the true  $d_{33}$  coefficient because of the sign of  $d_{31}$  [A19]. It represents the effective PE response of a thin film clamped to a substrate, which is normally measured in MEMS devices.

The band gap, ground state total energy and lattice parameters are calculated from the fully relaxed structure. A statistical analysis of the bonds centered on the nitrogen atoms of the alloy as well as a site averaged evaluation of the Al and Sc site sensitivity to strain were carried out to understand the role of ordering on the material properties.

A Special Quasi-random Structure (SQS) was constructed with a Monte-Carlo anneal algorithm in order to simulate a randomized alloy [A20, A21]. Pairs up to the 6<sup>th</sup> shell and triplets up to the 2<sup>nd</sup> shell were considered for the construction of the SQS. As a verification of the adequate size of the SQS, a  $d_{33,f} = 28.3 \text{ pm V}^{-1}$  for  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  was calculated, which is comparable to other theoretical results in the literature [A2, A3].

The structures considered in our investigation are depicted in Fig.5.1. In addition to the SQS alloy, we studied several observed and expected lattices described in the literature [A8, A7, A9]. We also modeled the effect of clustering. Together, these lattice structures allow

to quantify how the ordering will influence charge transfer, alignment and material stiffness. All simulations were performed at  $x=0.5$  composition in order to facilitate the comparison between systems, to offer greater choice of configurations, and to exacerbate the effect on the PE coefficients.

The site averaged analysis was validated with Density Functional Perturbation Theory (DFPT) [A10] calculations incorporating Hamann optimized norm conserving pseudopotentials [A22] in GGA PBE on equivalent  $1 \times 1 \times 1$  and  $2 \times 2 \times 2$  supercells for the Cu-Pt and Lines structures respectively. These calculations were run with a 40 Ha energy cut off in addition to  $14 \times 14 \times 14$  and  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack grids for the Cu-Pt and Lines structures respectively.

#### 5.2.4 RESULTS AND DISCUSSION

TABLE 5.1 Calculated values for the ordered structures. The numerical error on  $e_{33}$ ,  $c_{33}$  and  $d_{33,f}$  values are estimated to be  $\leq 1\%$ .  $\Delta E$  is the difference in ground state energy per mole of  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  for a given structure with respect to that of the SQS structure. A structure with a  $\Delta E < 0$  is energetically favored compared to the SQS.

Structure	$e_{33}$ (C m $^{-2}$ )	$c_{33}$ (GPa)	$d_{33,f}$ (pm V $^{-1}$ )	$c/a^*$	Gap (eV)	$\Delta E$ (kJ mol $^{-1}$ )
SQS [A3]	3.1	130	23.5			
SQS	3.3	118	28.3	1.46	2.7	0
Cu-Pt	1.8	191	9.3	1.56	3.2	6.56
ChPy	2.9	151	19.0	1.48,1.50	3.0	-3.94
Cluster	3.2	126	25.1	1.48	2.8	-0.79
Columns	3.9	114	34.6	1.43	2.3	-4.07
Lines	4.2	102	41.4	1.38,1.41	2.4	1.58

\*The parameter  $a$  can take two values if symmetry is broken.

The results presented in Table 5.1 confirm that  $d_{33,f}$  values vary significantly with the  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  alloy configuration, ranging from 9.3 to 41.4 pm V $^{-1}$ . The PE coefficient for the randomized system,  $d_{33,f} = 28.3$  pm V $^{-1}$ , is approximately in the middle of these extrema. We note that our value for the SQS configuration is slightly larger than that reported in Refs. 2 and 3, which can presumably be explained by the different size and construction parameters of the SQS. Still, a  $d_{33,f} = 28.3$  pm V $^{-1}$  for our SQS calculation is close to the experimental value of 27.6 pm V $^{-1}$  reported for  $\text{Al}_{0.57}\text{Sc}_{0.43}\text{N}$ . Further comparison between calculated and experimental values would require a detailed discussion on the film microstructure.

The data in Table 5.1 reveal that the rise in  $d_{33,f}$  is caused by a drop in  $c_{33}$  stiffness as well

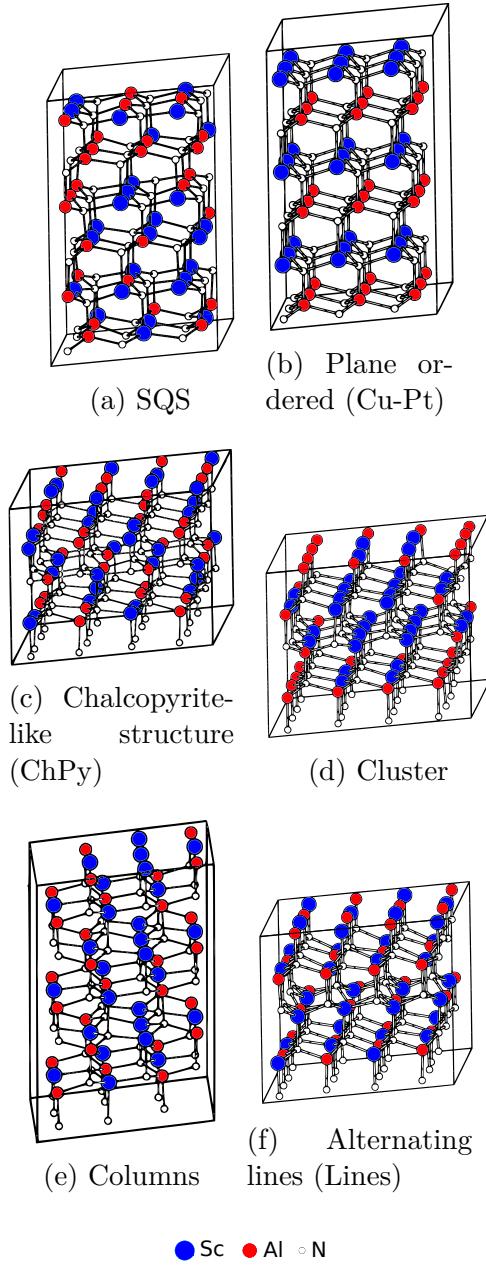


FIGURE 5.1 Schematic representation of simulated alloy structures.

as a rise of the proper PE constant  $e_{33}$ . The lowering of  $c_{33}$  and the rise of  $e_{33}$  are linearly correlated for the studied structures ( $R^2 = 0.94$ ), suggesting a unique root cause.

The difference  $\Delta E$  between the ground-state energy for a given structure compared to that for the SQS is negative for three configurations (ChPy, Cluster, Columns) and positive for the other two (Cu-Pt and Lines). This was expected for the ChPy like structure from past studies with AlGaN [A8]. We consider the Al-N bond dissociation energy of 370 kJ mol<sup>-1</sup>

to be a lower bound of the activation energy for inter configuration changes [A23]. With much lower values of thermal energies available at any reasonable operating temperature, inter configuration changes are not kinetically favored.

Mixing enthalpy calculations of the hexagonal, wurtzite and cubic phases of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  demonstrate that for  $x = 0.5$  the wurtzite phase is slightly favored energetically when compared to the rocksalt phase [A24]. The phase to be experimentally obtained however, will be heavily determined by the chosen deposition conditions [A24].

The calculated GGA Kohn-Sham band gap is 2.7 eV for the SQS configuration. Values for the other structures range from 2.3 to 3.2 eV. We note that the value of  $d_{33,f}$  is inversely correlated to the band gap, implying that other electrical and optical properties of the film such as resistivity and absorption can be affected by ordering. These variations in band gap values are evidence of a bowing effect that changes with the alloy configuration, similar to the order dependent bowing effect in AlGaN alloys [A25]. Since the DFT method is known for underestimating band gap values, the data presented here are only meant to illustrate the overall trend.

The  $c/a$  ratio of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloys is smaller than for AlN [A3], since a planar structure typical of hexagonal ScN compete with the wurtzite structure of AlN [A3]. It has been proposed that such lowering of  $c/a$  results in improved piezoelectric properties [A3]. Our DFT results clearly support this relationship and further demonstrate that  $c/a$  values can be affected by structural ordering.

The proper PE coefficient  $e_{33}$  represents the extent of the electrical polarization change  $\Delta P$  that can occur in a crystal under a change in strain  $\Delta\epsilon$ . The amplitude of  $\Delta P$  is determined in part by the Born effective charges  $Z^*$  and the displacement of these charges in the crystal [A12, A26]. A greater difference in electronegativity between the constituents or a suitable electrostatic environment can impact the interaction of the Wannier centers of the bonding electrons and the formal charges of the ions leading to enhanced Born effective charges [A26]. The Born effective charges are larger in  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ , than in AlN but the increase in  $e_{33}$  is mostly a consequence of greater displacement sensitivity to strain along the c-axis of the internal parameter  $u$  around Sc and Al sites,  $du/d\epsilon$  [A2]. This sensitivity is caused by local structural instabilities brought by the competition between the chemical environments imposed by ScN and AlN, more specifically the hexalcoordination vs tetalcoordination of nitrogen [A2]. These same structural instabilities were found to be responsible for the softening of the  $c_{33}$  stiffness coefficient due to the flattening of the energy vs c-axis elongation curve [A2].

The correlation found in our simulations between  $c_{33}$  and  $e_{33}$  suggests a varying degree of

local structural instabilities controlled by the alloy configuration. The  $c_{33}$  column in Table 5.1 demonstrates the softening or hardening created by this varying degree of structural instabilities.

In order to solidify our interpretation, we calculated the proper PE coefficient  $e_{33}$  through a site averaging approximation (SAA) [A2]. The results presented in Table 5.2<sup>2</sup> indicate that  $e_{33}$  is mostly dependent on the axial site sensitivity to strain  $du/d\epsilon$ . As expected, the impact of  $du/d\epsilon$  dominates other contributions from the Born effective charges  $Z^*$  or the clamped ion proper PE coefficient  $e_{33c}$ . We obtained the  $Z_{SAA}^*$  through calculations with  $du/d\epsilon$ ,  $e_{33c}$  and  $e_{33}$  for each structure and the  $Z_{DFPT}^*$  with DFPT only for the Cu-Pt and Lines structures. The 1-2% difference between  $Z_{SAA}^*$  and  $Z_{DFPT}^*$  supports the validity of the site averaged approximation and gives an upper bound for the error  $\Delta e_{33} = 0.08 \text{ C m}^{-2}$  in the case of the Cu-Pt and Lines structures. We find that  $du/d\epsilon$  and  $e_{33}$  are well linearly correlated ( $R^2 = 0.99$ ), supporting no extraneous factor.

TABLE 5.2 Site averaged calculated components of the proper PE coefficient  $e_{33}$  for the ordered structures.  $e_{33} = e_{33c} + \frac{4e}{\sqrt{3}a_0^2} Z^* \frac{du}{d\epsilon}$

Structure	$e_{33}$ (C m <sup>-2</sup> )	$e_{33c}$ (C m <sup>-2</sup> )	$4e/\sqrt{3}a_0^2$ (C m <sup>-2</sup> )	$Z_{SAA}^*$	$Z_{DFPT}^*$	$du/d\epsilon$ (%)
SQS	3.3	-0.48	3.22	3.11		38.1
Cu-Pt	1.8	-0.65	3.31	2.95	2.93	24.9
ChPy	2.9	-0.52	3.24	3.09		33.9
Cluster	3.2	-0.46	3.25	3.03		36.7
Columns	3.9	-0.38	3.21	3.10		43.3
Lines	4.2	-0.33	3.13	3.19	3.14	45.8

A statistical analysis of bond lengths, interbond angles centered around the nitrogen atoms, and the response of these parameters to strain has been performed to gain further insight on the impact of alloy ordering on PE activity [A28]. For AlN the B2 bond refers to the coordination bond oriented along the c-axis while the other three are known as B1 bonds [A29].

We find that the average B1-B2 angle of a configuration is inversely proportional to its  $d_{33,f}$  coefficient. Also, the magnitude of the modification of these angles with strain is proportional

2. Le tableau tel que présenté dans la publication demande plusieurs précisions. En effet l'ampleur des valeurs numériques était discutée comme dans la référence [A2] dans le cadre de l'approximation d'une réduction à une cellule primitive, ce qui n'est pas explicite. Il manque une valeur absolue pour la dernière colonne, ce que les lecteurs peuvent déduire en lisant le matériel supplémentaire.  $du/d\epsilon$  pour ces résultats est toujours négatif. Suivant la référence [A27], les substitutions suivantes sont suggérées pour clarifier le sens des valeurs numériques:  $Z_{SAA}^* \rightarrow -Z_{33,N,SAA}^*$ ,  $Z_{DFPT}^* \rightarrow -Z_{33,N,DFPT}^*$  et  $du/d\epsilon \rightarrow -du/d\epsilon_3$ . Dans tous les cas, les valeurs numériques de la table restent identiques.

to the  $d_{33,f}$  coefficient. For example, the most promising system (Lines) has B1-B2 angles of  $100.3^\circ$  on average and undergoes a shift of  $1.4^\circ$  following the  $\pm 1\%$  strain. In contrast, the system that exhibits the lowest  $d_{33,f}$  value (Cu-Pt) has B1-B2 angles of  $106.4$  on average that undergo a shift of  $1.0^\circ$  with strain. However, the non-normal character of the distributions makes the statistical analysis between systems delicate; its main interest is to reveal the existence of many subgroups of chemical environments.

The degree of order of the ChPy and Cu-Pt systems can be appreciated from the narrowness of the distributions around very few peaks, especially when compared to the SQS system (Fig. S1 to S3). The rather large  $d_{33,f}$  of the SQS demonstrates that small lattice distortions are not critically detrimental to PE activity. For Cu-Pt, the limited interaction between Al and Sc limits the competition for the coordination of nitrogen and hinders the presence of structural instabilities explaining the low  $d_{33,f}$  value.

Lower B1-B2 angles and  $c/a$  ratios correlated with large  $d_{33,f}$  suggest that biaxial tensile stress applied uniformly to a thin film of c-axis oriented  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  may bolster it's PE coefficients by promoting low ratios. Simulations show that this is the case for biaxially stressed AlN [A30]. Indeed, ongoing DFT simulations demonstrate an increase in PE  $d_{33,f}$ , of up to 50%, when a biaxial in plane stress of  $1.2$  GPa is applied to a  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  SQS supercell. These results will be reported elsewhere.

A very small sample of the total number of possible configurations for  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  systems has been examined. Also, the impact of ordering at lower Sc concentration remains to be determined. Still, our results demonstrate the significant effect of alloy ordering on material properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloys and reveal the underlying cause. An optimal configuration maximizing the  $d_{33,f}$  coefficient for a given supercell of  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  alloy could be found, at least in principle, with the tensorial cluster expansion method [A31].

## 5.2.5 CONCLUDING REMARKS

In summary, our results indicate that the ordering of  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  alloys can significantly modify their PE properties. The  $d_{33,f}$  coefficients are found to vary in the range of  $9.3$  to  $41.4$  pm V $^{-1}$  for the considered structures. The different configurations have a direct impact on the stiffness of the material and the proper PE constants through the strain sensitivity of the internal wurtzite parameter  $u$  at the Sc and Al sites. Both effects are related to local structural instabilities resulting from the competition between the nitrogen coordination states of AlN and ScN.

Provided that future advanced manufacturing techniques are able to control the atomic position of the constituents of alloys, the PE performance of films could be optimized by choosing a given alloy configuration and adequate deposition/post-processing conditions. While our ability to control all relevant parameters may be limited and exclude certain configurations, others are already at our fingertips. The Cu-Pt ordered structure reported in the present paper can be manufactured using techniques such as atomic layer deposition provided that appropriate precursors are available. Aluminum nitride is already deposited with this technique [A32]. Using stress to favor certain configurations such as in AlGaN alloys [A4] is also a possibility. Even if a particular configuration is not favored energetically, one must consider that deposition techniques such as reactive sputtering can enable the manufacture of materials away from thermodynamic equilibrium conditions [A33, A19]. Finally, a configuration minimizing the distortions in the lattice brought by larger atoms like rare earth yttrium [A3] could lead to the efficient exploitation of elements other than Sc in PE AlN based alloys.

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Discovery grants) and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQ-NT) through an industrial innovation scholarship (Grant 185853) in collaboration with Teledyne-DALSA. Computations were made on the MP2 supercomputer from Université de Sherbrooke, managed by Calcul Québec and Compute Canada (RAC dbu-931-aa). The operation of this supercomputer is funded by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the ministère de l'Économie, de la science et de l'innovation du Québec (MESI) and the FRQ-NT.

### 5.2.6 REFERENCES

- [A1] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 593–596, 2008.
- [A2] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, “Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite  $\text{Sc}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$  alloys,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 137601, 2010.
- [A3] C. Tholander, I. A. Abrikosov, L. Hultman, and F. Tasnadi, “Volume matching condition to establish the enhanced piezoelectricity in ternary  $(\text{Sc},\text{Y})_{0.5}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_{0.5}\text{N}$  Alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 094107, 2013.

- [A4] A. Lakdja, B. Bouhafs, and P. Ruterana, “Ordering effects on the electronic structures of AlN/GaN, InN/GaN and InN/AlN superlattices,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 157–162, 2005.
- [A5] F. Tasnadi, I. Abrikosov, and L. Katardjiev, “Significant configurational dependence of the electromechanical coupling constant of  $B_{0.125}Al_{0.875}N$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 151911, 2009.
- [A6] A. Alsaad and A. Ahmad, “Optical and piezoelectric anomalies of ordered (Sc, Ga) and (Sc, In) N ternaries,” *Eur. Phys. J. B.*, vol. 65, pp. 65–77, 2008.
- [A7] A. Al-Yacoub and L. Bellaiche, “Piezoelectricity of ordered  $(Ga_{0.5}In_{0.5})N$  alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 2166, 2001.
- [A8] F. Bernardini and V. Fiorentini, “Nonlinear Behavior of Spontaneous and Piezoelectric Polarization in III-V Alloys,” *Phy. Status Solidi A*, vol. 190, pp. 65–73, 2002.
- [A9] D. Ebling, L. Kirste, K. Benz, N. Teofilov, K. Thonke, and R. Sauer, “Optical properties and ordering of  $Al_xGa_{1-x}N$  MBE-layers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 33, pp. 157–162, 2005.
- [A10] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouzec, J.-M. Beukena, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. D. Pieve, M. Delaveau, M. D. Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. L. Janssen, S. L. Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. L. A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. V. Setten, B. V. Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. Zwanziger, “Recent developments in the ABINIT software package,” *Computer Phys. Comm.*, vol. 205, pp. 106–131, 2016.
- [A11] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [A12] R. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 1651, 1993.
- [A13] K. F. Garrity, J. Bennett, K. Rabe, and D. Vanderbilt, “Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 446–452, 2013.
- [A14] P. Blöchl, “Projector augmented wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [A15] H. Monkhorst and J. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [A16] C. Broyden, “The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. the new algorithm,” *IMA J. Appl. Math.*, vol. 6, pp. 222–231, 1970.

- [A17] O. H. Nielsen and R. Martin, “Quantum-mechanical theory of stress and force,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 3780, 1985.
- [A18] J. Zwanziger, J. Galbraith, Y. Kipouros, M. Torrent, M. Giantomassi, and X. Gonze, “Finite homogeneous electric fields in the projector augmented wave formalism: Applications to linear and nonlinear response,” *Comput. Mat. Science*, vol. 58, pp. 113–118, 2012.
- [A19] C. Tholander, F. Tasnadi, I. Abrikosov, L. Hultman, J. Birch, and B. Alling, “Large piezoelectric response of quaternary wurtzite nitride alloys and its physical origin from first principles,” *Phys. Rev. B.*, vol. 92, p. 174119, 2015.
- [A20] A. Zunger, S. Wei, L. Ferreira, and J. Bernard, “Special quasirandom structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 353, 1990.
- [A21] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Chen, and Z. Liu, “Efficient stochastic generation of special quasirandom structures,” *CALPHAD*, vol. 42, pp. 13–18, 2013.
- [A22] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085117, 2013.
- [A23] Y. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, 2007. p.9-65.
- [A24] C. Hoglund, J. Birch, B. Alling, J. Bareno, Z. Czigany, P. O. A. Persson, G. Wingqvist, A. Zukauskaite, and L. Hultman, “Wurtzite structure  $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy: Structural characterization and first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 123515, 2010.
- [A25] J. Fritsch, O. Sankey, K. Schmidt, and J. Page, “First-principles local-orbital calculation of the structural and electronic properties of ordered and random alloys of GaN and AlN,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, p. 2351–2361, 1999.
- [A26] N. A. Spaldin, “A beginner’s guide to the modern theory of polarization,” *J. Solid State Chem.*, vol. 195, pp. 2–10, 2012.
- [A27] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous Polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Phys. Rev. B.*, vol. 56, p. R10024(R), 1997.
- [A28] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevMaterials.1.055402> for bond length, angle and site sensitivity to strain statistics.
- [A29] F. Medjani, R. Sanjinés, G. Allidi, and A. Karimi, “Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 260– 265, 2006.

- [A30] Y. Duan, L. Qin, L. Shi, G. Tang, and H. Shi, “Anomalous structural transformation, spontaneous polarization, piezoelectric response, and band structure of semiconductor aluminium nitride under hydrostatic pressure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 103712, 2011.
- [A31] A. V. D. Walle, “A complete representation of structure-property relationships in crystals,” *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 455–458, 2008.
- [A32] S. Goerke, M. Ziegler, A. Ihring, J. Dellith, A. Undisz, M. Diegel, S. Anders, U. Huebner, M. Rettenmayr, and H. G. Meyer, “Atomic layer deposition of AlN for thin membranes using trimethylaluminium and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 338, pp. 35–41, 2015.
- [A33] A. Zukauskaite, *Metastable YAlN ScAlN thin films: Growth and characterization*. PhD thesis, Linkoping University, Linkoping, Sweden, 2012.

## 5.3 Notes supplémentaires pour l'article 1

### 5.3.1 Bris de symétrie causé par l'ordonnancement

L'ordonnancement du sous-réseau métallique de l'alliage w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  brise la symétrie de la phase wurtzite. Ceci a pour conséquence que certains éléments du tenseur PÉ  $e_{i\alpha}$  et par conséquent  $d_{i\alpha}$  normalement nuls pour la wurtzite peuvent posséder des valeurs non nulles. On peut alors obtenir des coefficients PÉ significatifs autres que le  $d_{15}$ ,  $d_{31}$  et  $d_{33}$ . Pour un alliage substitutif aléatoire macroscopique, que l'on tente de représenter avec une SQS, on peut considérer que ces éléments sont éliminés. Comme l'expression du coefficient effectif longitudinal de la couche mince  $d_{33,f}$  est calculé en considérant la symétrie wurtzite, il peut y avoir un écart entre les valeurs retrouvées dans l'article 1 et les valeurs mesurées dans la pratique pour une même configuration de l'alliage.

Notre étude néglige cet effet de bris de symétrie causé par l'ordonnancement, qui est difficile à investiguer avec la théorie de la fonctionnelle de densité et une méthode par différences finies. On considère que la symétrie wurtzite est essentiellement conservée ce qui nous permet d'omettre les composantes tensorielles supplémentaires. Cette approche pourrait ne plus être valide si les distorsions créées à l'intérieur de l'alliage par la différence de taille entre les types de cations sont trop importantes. Une étude ultérieure avec une méthode plus raffinée basée sur la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD), est suggérée pour identifier les éléments non nuls des tenseurs PÉ.

L'apparition de nouvelles composantes tensorielles ouvre la porte à l'ingénierie de matériaux possédant des coefficients PÉ autres que ceux déjà disponibles pour la phase wurtzite. Les applications technologiques résultant de l'ordonnancement et de l'apparition de ces composantes supplémentaires restent à déterminer.

### 5.3.2 Approximation de la réduction à une cellule primitive

Le but de l'approximation de la réduction à une cellule primitive est de pouvoir discuter du comportement moyen de la structure d'alliage en se ramenant à une simple cellule primitive, comportant 4 atomes pour le système w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . On peut alors considérer une expansion linéaire du coefficient PÉ  $e_{33}$  qui prend la forme

$$e_{33} = e_{33}^u + \frac{4e}{\sqrt{3}a^2} Z_{33,N}^* \frac{du}{d\eta_3}, \quad (5.1)$$

avec  $e_{33}^u$  le coefficient PÉ figé sans relaxation des atomes,  $Z_{33,N}^*$  la charge effective de Born réduite (divisée par la charge élémentaire) de l'anion et  $du/d\eta_3$  la sensibilité du paramètre

interne  $u$  à la déformation de la cellule  $\eta$  selon la direction cristallographique [001] [34].

Suivant Tasnadi *et al.* [8], on peut alors effectuer la moyenne  $du/d\eta_3 = \frac{1}{N} \sum_x du_x/d\eta_3$  sur chaque site métallique pour retrouver le comportement moyen de l'alliage. Ceci permet alors de calculer  $Z_{33,N}^*$  selon la relation 5.1, en considérant que  $e_{33}^u$  est obtenu par différences finies de la même manière que  $e_{33}$  mais sans relaxation après l'étirement du système.

La valeur locale du paramètre interne  $u$  reste difficile à obtenir, les distorsions cristallines rendant la forme de la maille primitive locale mal définie. Dans le cadre de notre étude,  $du_x/d\eta_3$  a été approximé avec la relation

$$\frac{du_x}{d\eta_3} \approx \frac{\Delta u_x}{\Delta \eta_3} \approx \frac{\frac{B2_{x,2}}{c_2} - \frac{B2_{x,1}}{c_1}}{\eta_{3,2} - \eta_{3,1}}, \quad (5.2)$$

en assumant une structure wurtzite parfaite. Dans ce calcul,  $x$  est l'indice du site métallique et la longueur  $B2 \approx c \cdot u$  est le lien unique selon la direction [001] reliant un cation et un anion (voir figure 3.1a). Les indices 1,2 font référence à un état où l'alliage est compressé et étiré selon l'axe  $c$  respectivement.

Cette approximation comporte un certain degré d'erreur. Les distorsions causées par la différence de taille des cations dans le cristal font en sorte que la structure de l'alliage s'écarte de celle de la wurtzite. Le lien B2 peut être désaligné par rapport à la direction [001]. De plus, l'orientation de l'axe  $c$  et la dimension de ce paramètre peut varier localement. L'erreur devrait être proportionnelle à la quantité de distorsions et donc de la taille du cation autre que l'aluminium. Pour de gros atomes comme l'yttrium, la formule 5.2 pourrait être à retravailler. Localement la formule 5.2 sous-estime certains  $u$  et en surestime d'autres. Par effet de moyenne, l'erreur est donc compensée partiellement. De plus, l'erreur est nulle pour la structure Cu-Pt à cause de son haut degré d'ordre qui fait en sorte que l'approximation devient exacte.

Le coefficient  $e_{33}^u$  et les paramètres géométriques n'expliquant pas la variation du coefficient  $e_{33}$  d'après le tableau 5.2, il reste à considérer  $Z_{33,N}^*$  et  $du/d\eta_3$ . La réduction à une maille primitive mène au calcul de  $du/d\eta_3$  et par conséquent de  $Z_{33,N,SAA}^*$ . On peut aussi effectuer la moyenne directement sur les charges effectives de Born réduites, obtenues par des calculs avec la TPFD pour certains systèmes. Les valeurs retrouvées pour ces deux façons d'appliquer l'approximation sont présentées une fois de plus au tableau 5.3 pour les structures Cu-Pt et en lignes alternées. Dans un cas comme dans l'autre, on conclu que la source de variation la plus importante provient de  $du/d\eta_3$ , ce qui valide l'approche.

TABLEAU 5.3 Moyennes ( $\bar{x}$ ) et écart-types ( $\sigma$ ) pour  $du/d\eta_3$  et  $Z_{33,N,TPFD}^*$  dans le cadre de l'approximation de la réduction à une cellule primitive.

Système	$du/d\eta_3(\bar{x})$ (%)	$du/d\eta_3(\sigma)$ (%)	$Z_{33,N,SAA}^*$	$Z_{33,N,TPFD}^*(\bar{x})$	$Z_{33,N,TPFD}^*(\sigma)$
Cu-Pt	24.9	0.6	-2.95	-2.93	0.298
Lines	45.8	6.2	-3.19	-3.14	0.216

# CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : IMPACT OF APPLIED BIAXIAL STRESS ON THE PIEZOELECTRIC, ELASTIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SCANDIUM ALUMINUM NITRIDE ALLOYS DETERMINED BY DENSITY FUNCTIONAL PERTURBATION THEORY

## 6.1 Présentation de l'article 2

Ce deuxième article est sous presse chez *AIP Advances* à l'été 2021. Les simulations, l'analyse des résultats et l'écriture de l'article et du matériel supplémentaire ont été réalisées par le candidat. Les co-auteurs ont participé à la discussion des résultats et de l'approche ainsi que révisé le manuscrit.

Les résultats théoriques rapportés dans l'article démontrent l'impact d'une contrainte biaxiale résiduelle  $\sigma_R$  sur les propriétés piézoélectriques, élastiques et diélectriques des alliages substitutifs  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , avec une fraction  $x$  de ScN prenant six valeurs entre 0 et 0.5 inclusivement. La contrainte appliquée prend des valeurs  $|\sigma_R| \leq 1 \text{ GPa}$ . Ce niveau de contrainte est à portée de main expérimentalement.

La méthodologie utilisée est celle de la théorie en perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD) tel qu'implémenté dans ABINIT. Les supermailles d'alliages sont modélisées avec des structures quasi aléatoires spéciales (SQS).

À une fraction  $x > 0.25$ , les coefficients piézoélectriques effectifs longitudinal  $d_{33,f}$  et transverse  $e_{31,f}$  ainsi que le coefficient de couplage électromécanique  $k_{33,f}^2$  sont affectés significativement par  $\sigma_R$ . À titre d'exemple, pour l'alliage  $w\text{-Sc}_{0.438}\text{Al}_{0.562}\text{N}$   $d_{33,f} = 16 \text{ pm V}^{-1}$  pour un système relaxé et passe à  $d_{33,f} = 19.5 \text{ pm V}^{-1}$  avec  $\sigma_R = 1 \text{ GPa}$ .

Une analyse de décomposition des coefficients  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  et  $\epsilon_{r,33}^\eta$  en leurs composantes fondamentales permet de conclure que la contrainte, via la déformation de la maille selon le plan du substrat, affecte les coefficients de déplacement en réponse de déformation interne  $\Gamma_{m3}$  des atomes de l'alliage. Il est suggéré qu'une contrainte  $\sigma_R$  en tension favorise le caractère hexagonal de l'alliage  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  d'une façon analogue à la fraction de ScN  $x$ .

Les implications d'une contrainte  $\sigma_R$  non nulle sur les équations constitutives piézoélectriques et la fabrication de dispositifs piézoélectriques sous une contrainte  $\sigma_R > 0$  sont aussi discutées.

## 6.2 Article 2

ARTICLE ACCEPTED IN AIP ADVANCES

### **Impact of applied biaxial stress on the piezoelectric, elastic, and dielectric properties of scandium aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory**

P. Daoust, P. Desjardins, and R. A. Masut

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and Département de Génie Physique, Polytechnique Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-ville, H3C 3A7, Montréal, Québec, Canada

Michel Côté

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) and Département de Physique, Université de Montréal, P.O. Box 6128, Station Centre-ville, H2C 3J7, Montréal, Québec, Canada

(Submitted in summer 2021)

#### **6.2.1 ABSTRACT**

The effects of a biaxial in-plane stress on the elastic, dielectric and piezoelectric (PE) properties of c-axis textured thin film wurtzite phase scandium aluminum nitride ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) alloys have been calculated with density functional perturbation theory. The in-plane stress  $\sigma_R$  was kept below 1 GPa covering compressive and tensile values and applied to alloy supercells represented with special quasi-random structures. An increasingly tensile biaxial stress ( $\sigma_R > 0$ ) produces higher displacement-response internal-strain coefficients for the constituent atoms of the alloy and the related PE properties are more sensitive to  $\sigma_R$  when the fraction  $x$  increases. A significant rise of the relative dielectric permittivity  $\epsilon_{r,33}^\eta$  and softening of the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  are also reported with  $\sigma_R > 0$ . The effective thin film PE strain coefficient  $d_{33,f}$  and coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  show a relative increase of 22% and 26%, respectively, at  $\sigma_R = 1$  GPa and  $x = 0.438$ . Both tensile  $\sigma_R$  and  $x$  tend to decrease the  $c/a$  cell parameter ratio of the wurtzite structure with a significant impact on the PE coefficients. Based on the decomposition of the stiffness, dielectric, and PE coefficients as well as the structural data, it is suggested that tensile biaxial stress enhances the hexagonal

character of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  in a qualitatively similar manner as the scandium nitride fraction  $x$  does. The manufacture and PE characterization of a beneficially stressed thin film of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  on a substrate of w- $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{N}$  with adjusted  $x,y$  values are suggested to confirm the calculated values of  $d_{33,f}$ .

### 6.2.2 INTRODUCTION

Piezoelectric (PE) aluminum nitride (AlN) in the wurtzite structure (w) is a promising material for the microelectromechanical system (MEMS) industry [B1, B2]. w-AlN is often grown in thin film form with a c-axis texture to exploit the effective longitudinal PE stress coefficient  $d_{33,f} = 5.5 \text{ pm V}^{-1}$ . It is desirable to increase the PE effect of w-AlN in order to obtain better sensitivity of devices and improved actuation. At the same time one must be careful not to degrade other important properties of w-AlN such as the low constant strain dielectric permittivity  $\epsilon_{ij}^\eta$  of the material as this can negatively affect the figures of merits for devices such as acoustic filters [B2].

Incorporating scandium to form substitutional wurtzite-like scandium aluminum nitride (w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) alloys has been found experimentally to improve the PE properties of w-AlN, for example by increasing the  $d_{33,f}$  by as much as 490% [B3, B4], and ultimately leads to higher electromechanical coupling coefficients in MEMS devices when the concentration of scandium is optimized [B5, B6]. There has been much effort, both experimental and theoretical, in the material research community to study this type of alloy in order to better understand how the giant increase in PE activity occurs and how the effect could be replicated and further improved in other alloy systems [B7, B5, B8, B9, B10].

Experimentally, a correlation between a lowering of the structural cell ratio  $c/a$  and increase of the fraction  $x$  and  $d_{33,f}$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys has been found [B11, B3].

In addition, density functional theory (DFT) studies suggest that the competition between coordination states of nitrogen in hexagonal ScN and wurtzite AlN is responsible for the elastic softening of the alloy and for an increased sensitivity of localization of the positively charged Sc and Al atoms to strain [B8, B9, B10]. The lower electronegativity of Sc compared to Al also affects chemical bonds in a way that generates greater Born effective charges. The relatively close volume matching between hexagonal ScN and w-AlN also limits deviations from the ideal wurtzite structure [B12]. These findings are thought to be responsible for the increase of PE activity in w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  systems [B3, B8, B12, B9, B10].

Of particular interest is the profound impact of the deposition conditions of the thin film on its

physical properties. For example, a residual in-plane or biaxial stress  $\sigma_R$  (or corresponding residual strain  $\eta_R$ ) applied to a thin film promotes higher mobility of charge carriers in strained silicon-based electronics [B13]. It is well known that strain plays an important role in defining the electronic band structure of solids [B14] and this has been shown theoretically for the PE materials w-GaN and w-ZnO [B15, B16].

As for the PE activity of AlN thin films under a given  $\sigma_R$ , theoretical work by Yokoyama *et al.* suggests that the PE stress coefficient  $e_{33}$  and overall electromechanical coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  are beneficially affected by positive (tensile) values of  $\sigma_R$  [B17]. The gains remain quite modest with a 2% and 6% relative increase of  $e_{33}$  and  $k_{33,f}^2$ , respectively, at  $\sigma_R = 1$  GPa when compared to the relaxed film. In the same study, the inverse detrimental trend of  $k_{33,f}^2$  with compressive  $\sigma_R$  has been demonstrated experimentally for fabricated resonator devices [B17]. Similarly a theoretical study by Shimada *et al.* on the change in the PE stress coefficients with 'volume conserving strain' (conceptually close to  $\eta_R$ ) demonstrates a progressive increase of  $e_{33}$  with positive  $\eta_1 = \eta_2$  applied to w-AlN, which is attributed to a strengthening of its internal strain parameter [B18].

Strong variations of the PE coefficients of w-AlN caused by uniaxial strain along the c-axis and hydrostatic pressure have also been demonstrated theoretically by Duan *et al.* [B19] and Qin *et al.* [B20]. Interestingly for high levels of these constraints (*e.g.*, 70 GPa of pressure) w-AlN undergoes a phase transition to a hexagonal planar structure, which is deemed consistent with results for biaxially strained wurtzite semiconductors [B19].

It is thus expected that  $\sigma_R$  or  $\eta_R$  will affect the PE properties of devices incorporating w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys. Noor-A-Alam *et al.* showed in a theoretical study that positive  $\eta_R$  softens the  $c_{33}^E$  and strengthens  $e_{33}$  of a wurtzite highly organized ferroelectric AlN/ScN 1:1 superlattice [B21]. As a consequence, the  $d_{33}$  of this strained superlattice reaches a value 7 times larger than that of w-AlN at  $\eta_R = 4\%$ . These results are explained by heightened Born effective charges and atomic coordinate sensitivity to strain caused by  $\eta_R$ . The strong influence of  $\eta_R$  on  $e_{33}$  and  $d_{33}$  is also documented by Jiang *et al.* in another theoretical study on AlN/ScN superlattices [B22]. However, no dielectric data are provided, which are important to establish the coupling coefficients of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. Furthermore these superlattices are not typical of the sputtered w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys found in PE devices, which can possess fractions of ScN  $x < 0.5$ , and ordering has been shown to greatly affect the PE properties of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [B10, B9].

Experimental studies hint that the material properties of the w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloy are dependent on  $\sigma_R$ . For example, reports that biaxial stress influences the coupling coefficient of fabricated micro-actuated bulk acoustic wave resonators have been published [B23]. As such,

it was recommended to eliminate strain variations within the wafer. In addition, it was reported that eliminating a compressive stress increased the effectiveness of energy harvesting with w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  cantilevers [B24]. In a recent paper by Fitchner *et al.* w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys were also shown to be ferroelectric and the coercive electric field  $E_c$  required to change the orientation of the electric polarization monotonically decreases with greater tensile  $\sigma_R$  [B25]. However it remains difficult experimentally to establish the true effect of  $\sigma_R$  on the intrinsic PE, elastic and dielectric properties of the alloy because of the complex deposition process and complications such as anomalous grain growth [B26].

From an engineering perspective, residual film stress (strain) can be generated in many ways and can be controlled through an underlying template [B27], by using different processing conditions [B28, B7], or by exploiting differences in thermal expansion coefficients.

The present paper investigates, using density functional perturbation theory (DFPT), how the applied biaxial stress  $\sigma_R$  can affect the intrinsic properties of PE w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  films.  $\sigma_R$  is chosen as a control variable as it is typically encountered in reactive sputtered thin films and constrains the values of  $\eta_R$  that can be applied to the film without cracking or other degradation.

We find, quantify and discuss the effect of compressive ( $\sigma_R < 0$ ) and tensile ( $\sigma_R > 0$ ) biaxial stress on the PE, elastic and dielectric properties of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  systems for six different fractions  $x$  over a technologically attainable  $|\sigma_R|$  range of up to 1 GPa [B17, B26, B28, B7]. Large values of  $\sigma_R$  will require corrections of the constitutive PE equations. Our assessment, however, indicates that there is no need to correct them for the levels of  $\sigma_R$  considered here.

A significant increase of the PE figures of merit  $d_{33,f}$ ,  $e_{31,f}$  and  $k_{33,f}^2$  is found to be proportional to positive values of  $\sigma_R$  for  $x \geq 0.313$ . This is interpreted as a consequence of the sensitivity to  $\sigma_R$  of the atomic displacement-response internal-strain coefficients in w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys.

We propose that a positive  $\sigma_R$  ( $\eta_R$ ) promotes the hexagonal character of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , thus producing higher displacement-response internal-strain coefficients in a manner analogous to the effect of alloying ScN with w-AlN. Finally, we suggest a method to fabricate tensile stressed PE materials and examine the possible benefits for devices.

### 6.2.3 THEORETICAL APPROACH

#### A. Numerical calculations

The calculations were carried out with the ABINIT 8.08b DFT simulation package software [B29], in conjunction with the generalized gradient approximation (GGA) energy functional [B30], optimized norm conserving pseudopotentials [B31], and the modern theory of

electrical polarization [B32]. Results were analyzed using the ANADDB module provided in the ABINIT package. In the ABINIT implementation of DFPT, the second derivative of the energy with respect to strain, electric field and atomic displacement perturbations are calculated by solving the Sternheimer equation [B33]. These second derivatives are directly related to fundamental properties of the solid, such as the Born effective charges [B34].

To simulate a randomized alloy, six  $2 \times 2 \times 2$  wurtzite Special Quasi-random Structure (SQS) supercells were constructed with a Monte Carlo anneal algorithm (Fig.6.1) [B35, B36]. Pairs up to the 4th shell and triplets up to the 2nd shell were considered during the construction of the SQS. The anneal is performed at 1000 internal units of temperature over a period of several hours and repeated 10 times to find the optimal configuration. These structures are then constrained under varying applied biaxial stresses  $\sigma_R$  from -1 (compressive) to 1 (tensile) GPa and the atomic coordinates are then allowed to relax with a Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimization scheme [B37] to a level of internal forces below  $10^{-5}$  Ha bohr $^{-1}$ . The linear responses to strain  $\eta_\alpha$ , electric field  $E_i$  and internal displacement  $u_m$  are then calculated with DFPT, and finally, a relaxation term is added to the resulting fundamental properties of the solid to obtain the linear elastic stiffness, dielectric permittivity, and PE tensors [B33, B34]. The Berry phase approach of the modern theory of electrical polarization has been successfully applied to study III-V nitrides, such as w-AlN, and can provide reproducible results comparable to experiment [B38, B39].

An energy cutoff of 40 Ha and even spread  $4 \times 4 \times 4$  k-point grid in the spirit of the Monkhost-Pack method [B40] were chosen to lower the numerical convergence error under an estimated 1% for the elastic stiffness, dielectric and PE properties. The band gap, volumes and averaged lattice parameters  $a$  and  $c$  of the wurtzite structure are calculated from the fully relaxed system at each fraction  $x$  and residual stress level  $\sigma_R$ . We confirm from the electronic structure of the solid that the bandgap  $E_g$  is significantly greater than zero, a necessary condition for the correct calculation of the linear response of the system to a perturbation of the electric field in DFPT.

The size of the considered simulation domain ( $2 \times 2 \times 2$  supercell) is comparable to that of other works in DFPT [B41, B42, B5]. We opted for the more general and straightforward approach of DFPT in comparison to the finite difference method [B8, B9]. The implications of this choice are further discussed in section 6.2.5.

A limitation of density functional based methods is the difficulty to simulate the effects of temperature  $T$  on the properties of the system. However, it has been proposed that phonon processes related to temperature play a small role in the PE behavior of the w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  system [B8] and the experimental PE trends have been reproduced repeatedly in

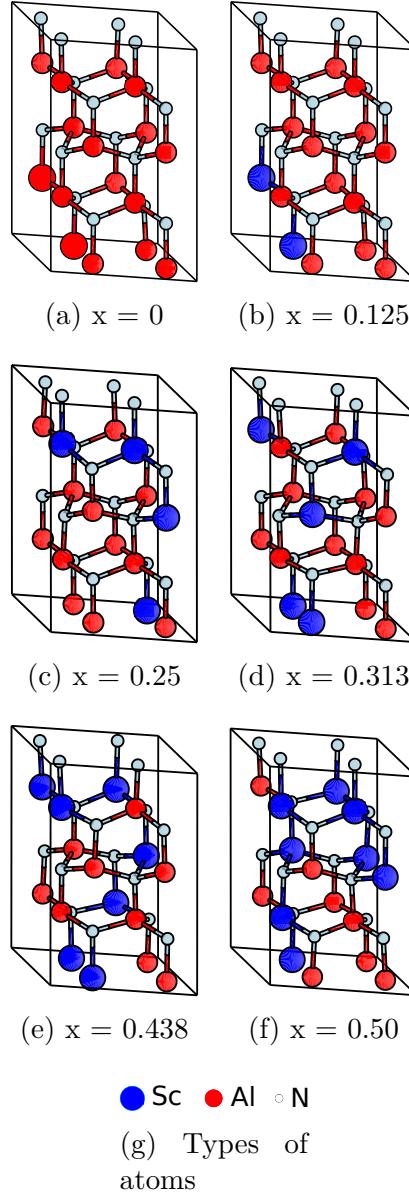


FIGURE 6.1 Schematic representation of simulated  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  SQS structures for various compositions  $x$ . Fig. 6.1a is pure  $w\text{-AlN}$ . Figs. 6.1b to 6.1f contain progressively more scandium, from  $x = 0.125$  to  $x = 0.5$ . Fig. 6.1g is a legend for the types of atoms.

DFT [B8, B9].

Aside from the fact that DFT simulations assume a system at 0 °K, a common source of error in the DFT method is the use of an imperfect exchange-correlation functional, in this case the GGA. For example, the use of GGA is known to overestimate the length and compliance of molecular bonds [B30]. However, GGA does offer significant advantages over more basic

functionals such as the local density approximation (LDA) [B30] and it remains somewhat of a gold standard for theoretical studies of PE properties in material science [B8, B9, B10].

## B. Non-zero stress of the simulation domain

DFPT is a powerful extension of standard DFT; ABINIT when utilizing the ANADDB analysis tool can output entire PE tensors of interest [B43]. This analysis of the energy derivative database software package is included in the base ABINIT distribution. This methodology has been utilized in the past in order to obtain the material properties of systems under stress, most notably by the developers of the method when studying a distorted AlP crystal cell [B33, B34]. It was demonstrated that the stiffness coefficients at constant electric field  $c_{ijkl}^E$  and the PE stress coefficients  $e_{ijk}$  obtained with DFPT were equivalent to those obtained through a finite difference approach utilizing standard DFT, validating the accuracy of the code.

DFPT calculations have been employed in the literature to study the impact of stress on the properties of boron phosphide up to pressures of hundreds of GPa, especially to calculate the PE coefficients  $d_{14}$  under hydrostatic pressure [B44]. The properties of w-AlN itself under strain were also investigated with DFPT and it was noted that positive  $\sigma_R$  led to a mild increase in the  $e_{33}$  PE coefficient at technologically relevant levels of applied  $\sigma_R$  [B17].

It must be noted that a material system under non-zero  $\sigma_R$  ( $\eta_R$ ) must be treated carefully in DFPT as this state can break the symmetry of the stiffness tensor and it is not clear that the PE constitutive relations between different variables remain strictly valid [B45, B33, B46]. For example, in the case of a fixed strain a correction must be applied to the calculated  $c_{ijkl}^E$  coefficients in order to take into account the deformation of the cell during a strain perturbation [B33]. For a general stress tensor  $\sigma_{ij}$ , the correct stiffness tensor  $c_{ijkl}^E$  is given by [B33]

$$c_{ijkl}^E(\sigma \neq 0) = c_{ijkl}^E(\sigma = 0) - \sigma_{ij}\delta_{kl}. \quad (6.1)$$

The PE  $e_{\alpha i}$  stress coefficient and dielectric permittivities at constant strain of the solid  $\epsilon_{\alpha\beta}^\eta$  do not suffer from such corrections but must be properly defined [B34]. As a verification of the validity of calculations on biaxially stressed systems in ABINIT for the stiffness coefficient  $c_{3333}^E$  and PE coefficient  $e_{333}$ , the results of calculations for these figures in the finite difference and DFPT approach were compared for a primitive cell of w-AlN under biaxial tension of 1 GPa. We find that for both methods, within 1 % precision,  $e_{333} = 1.53 \text{ C m}^{-2}$ . In addition, the results for the  $c_{3333}^E$  coefficient using the finite difference approach was 348 GPa while it

was 349 GPa for the DFPT approach, supporting the validity of Eq. 6.1. These results are consistent with the ones obtained for the  $2 \times 2 \times 2$  supercell of w-AlN presented later in this paper.

For the levels of  $\sigma_R$  considered, the corrections to  $c_{ijkl}^E$  are quite small compared with the stiffness coefficients of the order of 100 GPa [B9, B10, B8] of w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys. We take this as an indication that the constitutive equations remain relatively intact for these levels of applied  $\sigma_R$ . As a consequence we will consider in this study that the PE constitutive equations hold and that the usual relationships between the PE coefficients  $e_{ijk}$ ,  $d_{ijk}$  and the stiffness coefficients  $c_{ijkl}^E$  remain unchanged.

### C. PE constitutive equations and important definitions

The constitutive equations are assumed to be conserved and the Voigt notation will be utilized in the rest of this article to simplify equations. Moreover, the Einstein notation of tensor summations is applied. The resulting familiar relationships at constant temperature between the quantities under study are presented in the following equations [B47]:

$$\sigma_\alpha = c_{\alpha\beta}^E \eta_\beta - e_{\alpha i} E_i, \quad (6.2)$$

$$D_i = e_{i\alpha} \eta_\alpha + \epsilon_{ij}^\eta E_j, \quad (6.3)$$

$$\eta_\alpha = s_{\alpha\beta}^E \sigma_\beta + d_{\alpha i} E_i, \quad (6.4)$$

$$D_i = d_{i\alpha} \sigma_\alpha + \epsilon_{ij}^\sigma E_j. \quad (6.5)$$

The PE constitutive equations when considering all possible couples of independent variables then lead to relationships between the different coefficients [B47],

$$d_{i\alpha} c_{\alpha\beta}^E = e_{i\beta}, \quad (6.6)$$

$$c_{\alpha\beta}^E s_{\beta\gamma}^E = \delta_{\alpha\gamma}, \quad (6.7)$$

$$e_{i\alpha} s_{\alpha\beta}^E = d_{i\beta}, \quad (6.8)$$

$$c_{\alpha\beta}^D - c_{\alpha\beta}^E = e_{\alpha i} (\epsilon_{ij}^\eta)^{-1} e_{j\beta}. \quad (6.9)$$

Here,  $\sigma_\alpha$ ,  $\eta_\alpha$ ,  $E_i$  and  $D_i$  are the stress, strain, electric field and charge displacement field components respectively.  $s_{\alpha\beta}$  and  $c_{\alpha\beta}$  are the elastic compliance and stiffness coefficients at constant  $\mathbf{E}$  or  $\mathbf{D}$  fields (superscripts represent quantities that are kept constant). The

dielectric permittivity  $\epsilon_{ij}$  can also be defined at constant strain  $\boldsymbol{\eta}$  or constant stress  $\boldsymbol{\sigma}$ .  $\delta$  is the Kronecker delta.

Other important relationships are the linear expansions of  $c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E}}$ ,  $e_{i\alpha}$  and electric permittivity  $\epsilon_{ij}^{\boldsymbol{\eta}}$  as a function of the more fundamental quantities calculated by ABINIT: The Born effective charges  $Z_{mi}$ , force-response internal-strains  $\Lambda_{m\alpha}$ , force constant matrix  $K_{mn}$  and the frozen ion (at constant atomic displacement coordinates  $u_m$  with no relaxation, not to be confused with the internal parameter  $u$  of wurtzite) coefficients  $c_{\alpha\beta}^{u,\mathbf{E}}$ ,  $e_{i\alpha}^u$  and  $\epsilon_{ij}^{u,\boldsymbol{\eta}}$ . These fundamental quantities are defined as Eqs. 6.10-6.15 in terms of the energy per unit of unperturbed volume  $\tilde{E}$  and the volume  $\Omega_0$  of the unperturbed system under consideration [B34]:

$$K_{mn} = \Omega_0 \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_n \partial u_m} \Big|_{E,\boldsymbol{\eta}}, \quad (6.10)$$

$$\epsilon_{ij}^{u,\boldsymbol{\eta}} = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_j \partial E_i} \Big|_{u,\boldsymbol{\eta}} + \epsilon_0 \delta_{ij}, \quad (6.11)$$

$$c_{\alpha\beta}^{u,\mathbf{E}} = \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\beta \partial \eta_\alpha} \Big|_{u,\mathbf{E}}, \quad (6.12)$$

$$Z_{mi} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial u_m} \Big|_{\boldsymbol{\eta}}, \quad (6.13)$$

$$\Lambda_{m\alpha} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\alpha \partial u_m} \Big|_{\mathbf{E}}, \quad (6.14)$$

$$e_{i\alpha}^u = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\alpha \partial E_i} \Big|_u. \quad (6.15)$$

The linear expansions are presented as [B34, B33]

$$c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E}} = \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\beta \partial \eta_\alpha} \Big|_{\mathbf{E}} = c_{\alpha\beta}^{u,\mathbf{E}} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{\alpha m} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{n\beta} = c_{\alpha\beta}^{u,\mathbf{E}} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{\alpha m} \Gamma_{m\beta}, \quad (6.16)$$

$$e_{i\alpha} = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial \eta_\alpha} = e_{i\alpha}^u + \Omega_0^{-1} Z_{im} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{n\alpha} = e_{i\alpha}^u + \Omega_0^{-1} Z_{im} \Gamma_{m\alpha}, \quad (6.17)$$

$$\epsilon_{ij}^{\eta} = -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_j \partial E_i} \Big|_{\eta} + \epsilon_0 \delta_{ij} = \epsilon_{ij}^{u,\eta} + \Omega_0^{-1} Z_{im} (K^{-1})_{mn} Z_{nj}. \quad (6.18)$$

These will become important when discussing the origin of the observed trends. The more compact formulation on the right can be obtained with the displacement-response internal-strain coefficients  $\Gamma_{m\alpha}$ , expressing the displacement of atom  $m$  as opposed to a force applied to the atom in response to a strain  $\alpha$ . The force constant matrix  $K_{mn}$  and its pseudo-inverse  $(K^{-1})_{mn}$  are symmetric and  $\Gamma_{m\alpha}$  can be expressed in matrix form as [B43, B34]

$$\Gamma_{m\alpha} = (K^{-1})_{mn} \Lambda_{n\alpha} = [\Lambda_{\alpha n} (K^{-1})_{nm}]^{\top}, \quad (6.19)$$

where  $^{\top}$  denotes a matrix transpose.

Finally, the thin film effective transverse coefficient  $e_{31,f}$ , longitudinal coefficient  $d_{33,f}$  and coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  are often encountered in the literature and serve as figures of merit for the clamped PE materials used in devices. They will be calculated with the following definitions in order to discuss the technological benefits of PE w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N with finite  $\sigma_R$  ( $\eta_R$ ) [B2, B48, B49]:

$$d_{33,f} = \frac{e_{33}}{c_{33}^E}, \quad (6.20)$$

$$e_{31,f} = \frac{d_{31}}{(s_{11}^E + s_{12}^E)}, \quad (6.21)$$

$$k_{33,f}^2 = \frac{e_{33}^2}{c_{33}^D \epsilon_{33}^{\eta}}. \quad (6.22)$$

#### 6.2.4 RESULTS

Our calculations of the electronic band structure of the alloys under different levels of  $\sigma_R$  reveal that for all systems under consideration, the Kohn-Sham band gap remains comfortably over 3 eV, with our lowest result at 3.12 eV. The use of DFPT for PE calculations is thus valid.

Wurtzite alloys of AlN and ScN tend to have bandgaps  $E_g$  smaller than for w-AlN. For example, for fully relaxed systems the calculated band gap of w-Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N is 3.17 eV and that of w-AlN is 4.04 eV. A slight trend of the band gap to decrease with  $\sigma_R$  is also found. For example, in the case of w-Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N,  $E_g = 3.21$  at a compressive stress  $\sigma_R = -1$  GPa

and  $E_g = 3.12$  at  $\sigma_R = 1$  GPa. We limit ourselves to these observations for the Kohn-Sham bandgap since its physical relevance has always been a problem in DFT: the calculated  $E_g$  is usually much smaller than the experimentally determined one with the type of functional used in the present study.

Following this verification,  $c_{\alpha\beta}^E$ ,  $d_{i\alpha}$ ,  $e_{i\alpha}$ , the relaxed relative dielectric permittivities  $\epsilon_{r,ij}^\eta$ , electronic or frozen ion relative dielectric permittivities  $\epsilon_{r,ij}^{u,\eta}$ ,  $d_{33,f}$ ,  $e_{31,f}$  and finally  $k_{33,f}^2$  have been calculated and the results are presented below, focusing on a selection of coefficients where the impact of  $\sigma_R$  is significant or relevant to the discussion. The error bars represent a numerical uncertainty of at most 1% of the values. Other calculated material properties ( $c_{11}^E$ ,  $c_{22}^E$ ,  $c_{12}^E$ ,  $c_{13}^E$ ,  $c_{44}^E$ ,  $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$ ,  $\epsilon_{r,11}^\eta$ , and  $\epsilon_{r,33}^{u,\eta}$ ) have been included in the supplementary material (Figs. S1 - S8).

### A. Effect of stress $\sigma_R$ and composition $x$ on the stiffness coefficients

The stiffness coefficient  $c_{33}^E$  is presented in Fig. 6.2 as a function of  $\sigma_R$  for a selected number of ScN fractions. The figures for other stiffness tensor elements are presented in the supplementary material in figures S1 to S5. The effect of the fraction  $x$  of ScN in the alloy can be summarized as a softening of the main diagonal components of the stiffness coefficients and a slight hardening of the off-diagonal elements such as  $c_{12}^E$  and  $c_{13}^E$ . For example,  $c_{33}^E = 360$  GPa at  $x = 0$  and drops to  $c_{33}^E = 260$  GPa at  $x = 0.5$  in the case of  $\sigma_R = 0$ .

As for the effects of  $\sigma_R$ , a tensile (positive) biaxial stress softens further the stiffness components. This change is quite significant for  $c_{33}^E$  which has a value of  $c_{33}^E = 145$  GPa for  $\sigma_R = 0$  and a  $c_{33}^E = 125$  GPa for  $\sigma_R = 1$  GPa at  $x = 0.5$ . The effect of the applied biaxial stress on the diagonal stiffness coefficients can be characterized as approximately linear in this range.

The stiffness coefficients  $c_{\alpha\beta}^E$  calculated without correction are generally more than two orders of magnitude over the  $\pm 1$  GPa applied  $\sigma_R$  and thus the required correction according to equation 6.1 can be ignored. In fact, the level of correction necessary is of the same order as the numerical error considering our estimate of an approximate 1% relative accuracy.

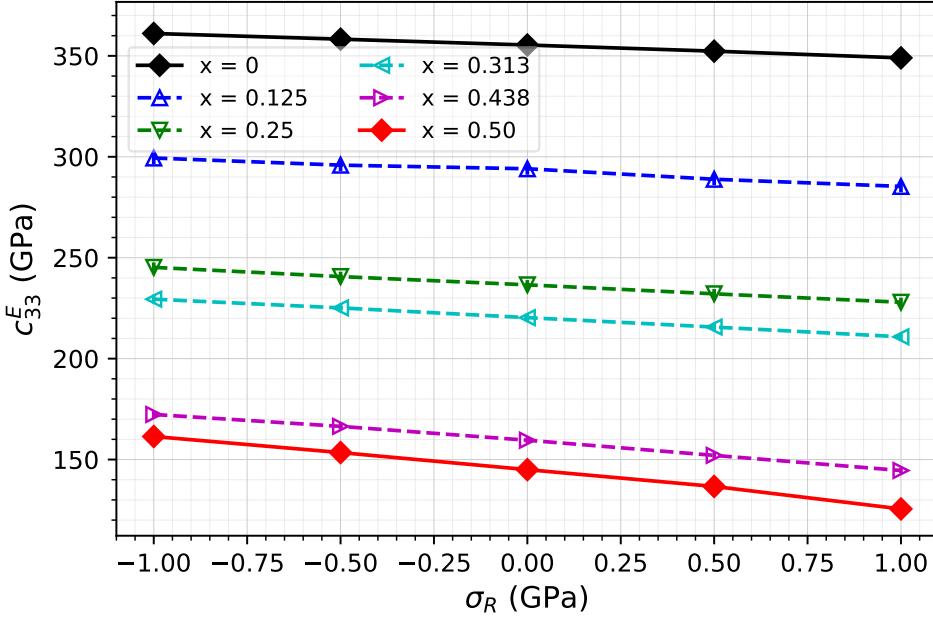


FIGURE 6.2  $c_{33}^E$  stiffness coefficient as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

## B. Effect of stress $\sigma_R$ and composition $x$ on the relative electric permittivity

The relaxed, or ionic response  $\epsilon_{r,33}^\eta$  relative dielectric permittivity at constant strain  $\boldsymbol{\eta}$  is presented in Fig. 6.3. The electronic, high frequency responses (typically  $f \geq 10^{16}\text{Hz}$ )  $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$ ,  $\epsilon_{r,33}^{u,\eta}$  as well as the static  $\epsilon_{r,11}^\eta$  are presented in the supplementary material (Figs. S6 - S8).

In all cases, there is a clear monotonic increase of the relative permittivity proportional to the fraction of scandium nitride  $x$ . For example,  $\epsilon_{r,33}^\eta = 9.6$  at  $x = 0$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta = 14.7$  at  $x = 0.5$  for the relaxed system. As expected, the ionic relative permittivities are greater than their electronic counterparts because of the contribution of the relaxation of the ions in these polar materials. Thus at  $x = 0.5$  and  $\sigma_R = 0$ , for example,  $\epsilon_{r,33}^{u,\eta} = 5.9 < \epsilon_{r,33}^\eta = 14.7$ .

Interestingly, the values of  $\epsilon_{r,11}^\eta$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  are also slightly sensitive to the residual biaxial stress applied to the supercell. This is especially the case for the component  $\epsilon_{r,33}^\eta$ , and we can appreciate that the degree of the effect is related to the scandium nitride content. While the effect of  $\sigma_R$  is negligible at  $x = 0$ , in the case of  $x = 0.5$   $\epsilon_{r,33}^\eta = 14.2$  for  $\sigma_R = -1$  GPa and increases to  $\epsilon_{r,33}^\eta = 15.6$  for  $\sigma_R = 1$  GPa.

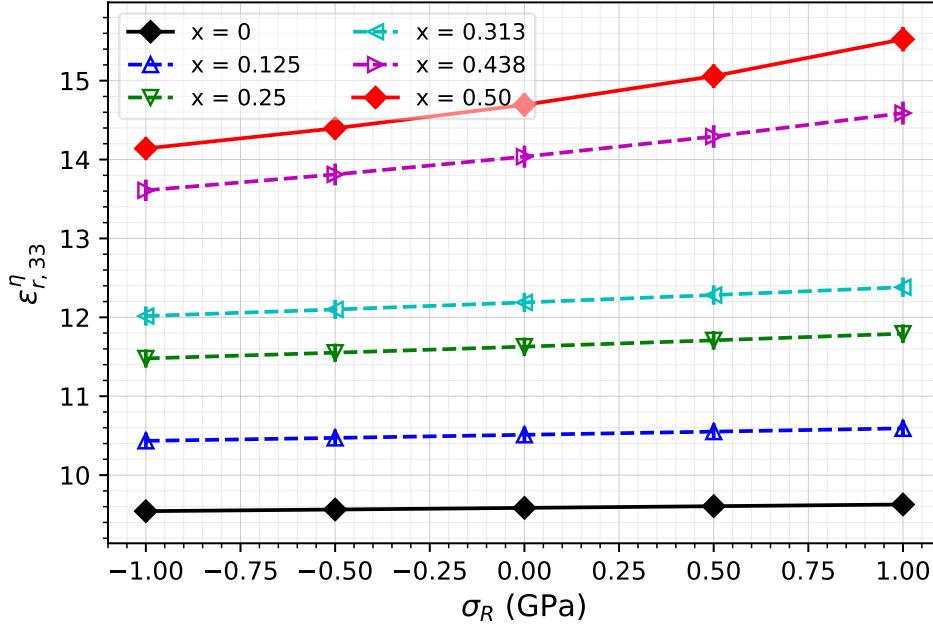


FIGURE 6.3 Relaxed relative permittivity coefficient  $\epsilon_r^\eta,33$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

### C. Effect of stress $\sigma_R$ and composition $x$ on the PE stress $e_{i\alpha}$ coefficients

Figures 6.4 and 6.5 present the effect of  $\sigma_R$  and  $x$  on the commonly discussed  $e_{33}$  and  $e_{31}$  PE stress coefficients.

The  $e_{33}$  coefficient monotonically increases with ScN fraction  $x$  and with applied stress  $\sigma_R$ . For example, at  $\sigma_R = 0$  the coefficient  $e_{33} = 1.5 \text{ C m}^{-2}$  for  $x = 0$  and about  $e_{33} = 2.7 \text{ C m}^{-2}$  for  $x = 0.5$ . In the case of  $e_{31}$  however, the modulus of this coefficient first decreases for low fractions and this trend is reversed starting with  $x = 0.313$  such as can be seen at  $\sigma_R = 0$  starting with  $e_{31} = -0.605 \text{ C m}^{-2}$  at  $x = 0$  going to  $e_{31} = -0.593 \text{ C m}^{-2}$  at  $x = 0.25$  and finishing at  $e_{31} = -0.683 \text{ C m}^{-2}$  for  $x = 0.5$ . However, it must be stated that at low  $x$  the error bars overlap for  $e_{31}$  and the overall changes remain relatively small; thus, the decreasing modulus found at first may be an artifact of the modeling.

The effect of the stress is also interesting and varies with fractions  $x$ . In the case of  $e_{33}$  it is clear that the coefficient is more sensitive to biaxial stress at high  $x$  by a factor of as much as four when comparing  $x = 0.5$  and  $x = 0$ . Moreover, in the case of  $e_{31}$ , the trend at  $x = 0$  and  $x = 0.5$  are opposite and significant;  $e_{31}$  changes from  $e_{31} = -0.618 \text{ C m}^{-2}$  to  $e_{31} = -0.598 \text{ C m}^{-2}$  and  $e_{31} = -0.678 \text{ C m}^{-2}$  to  $e_{31} = -0.705 \text{ C m}^{-2}$ , respectively, in the

range of  $\sigma_R = \pm 1$  GPa.

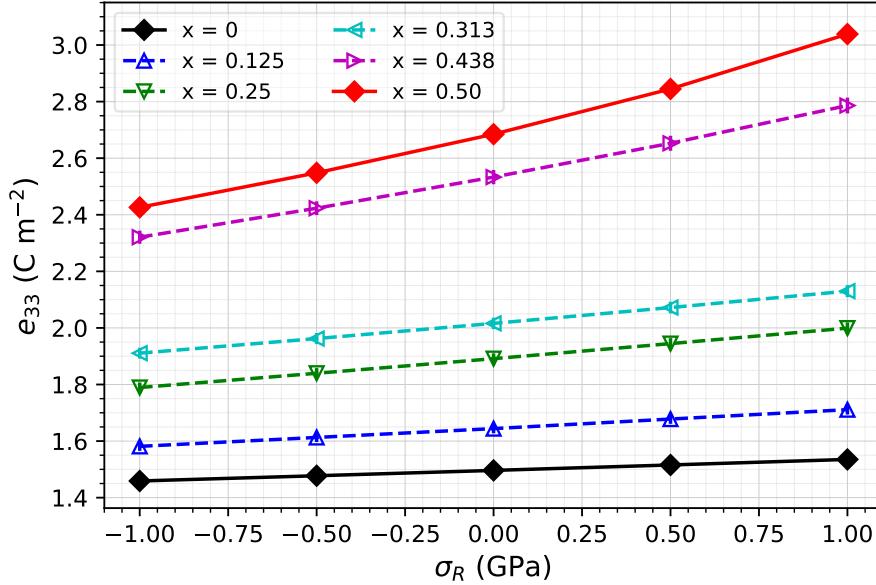


FIGURE 6.4 Piezoelectric stress coefficient  $e_{33}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

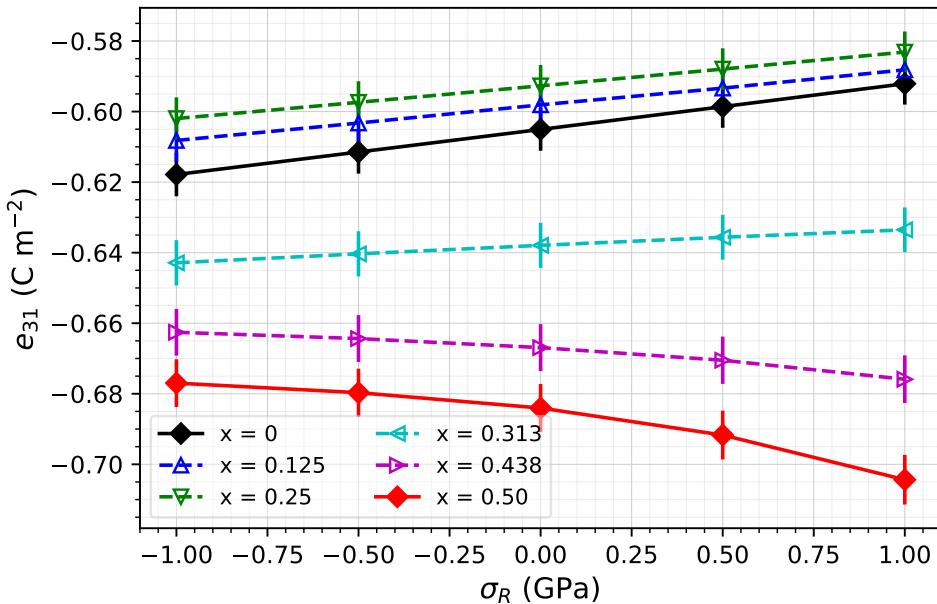


FIGURE 6.5 Piezoelectric stress coefficient  $e_{31}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

#### D. Effect of stress $\sigma_R$ and composition $x$ on the PE strain $d_{i\alpha}$ coefficients

Following our assumption that the PE constitutive equations still hold as mentioned earlier, we now obtain the PE strain tensor  $d_{i\alpha}$  from Eqs. 6.2 - 6.9.

The results for coefficients  $d_{33}$  and  $d_{31}$  are presented in Figs. 6.6 and 6.7. The magnitudes of the  $d_{33}$  and  $d_{31}$  coefficients increase monotonically with fraction  $x$ . Around  $x = 0.438$  for a completely relaxed structure, we find that  $d_{33}$  is  $\approx 590\%$  that of pure w-AlN at  $d_{33} = 5.5 \text{ pm V}^{-1}$ .

For high scandium nitride fraction  $x$ ,  $\sigma_R$  has a significant impact on the  $d_{33}$  and  $d_{31}$  coefficients raising  $d_{33}$  by as much as 64% for  $x = 0.5$ . At lower fractions  $x$ , the effect of  $\sigma_R$  is negligible.

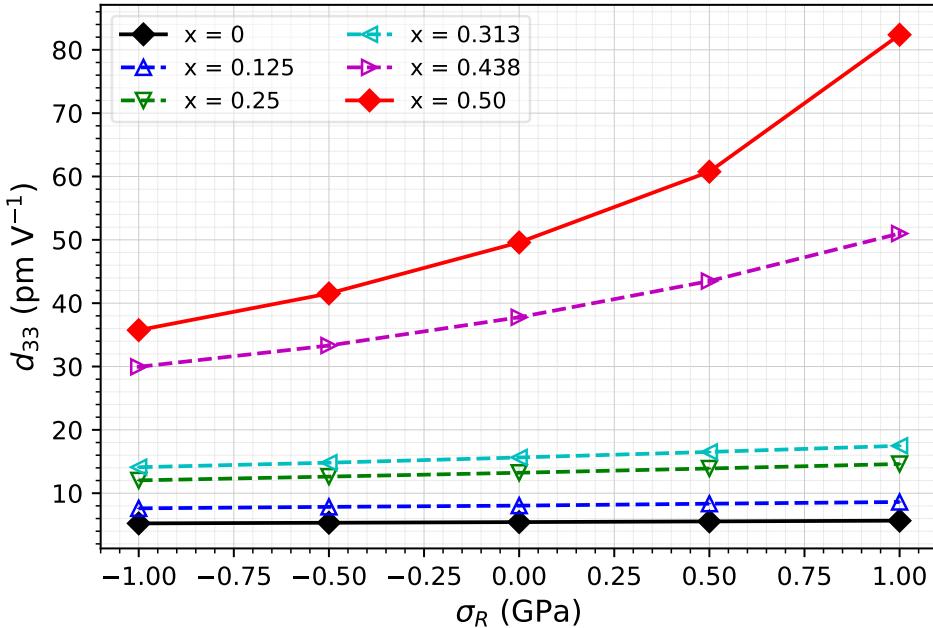


FIGURE 6.6 Piezoelectric strain coefficient  $d_{33}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

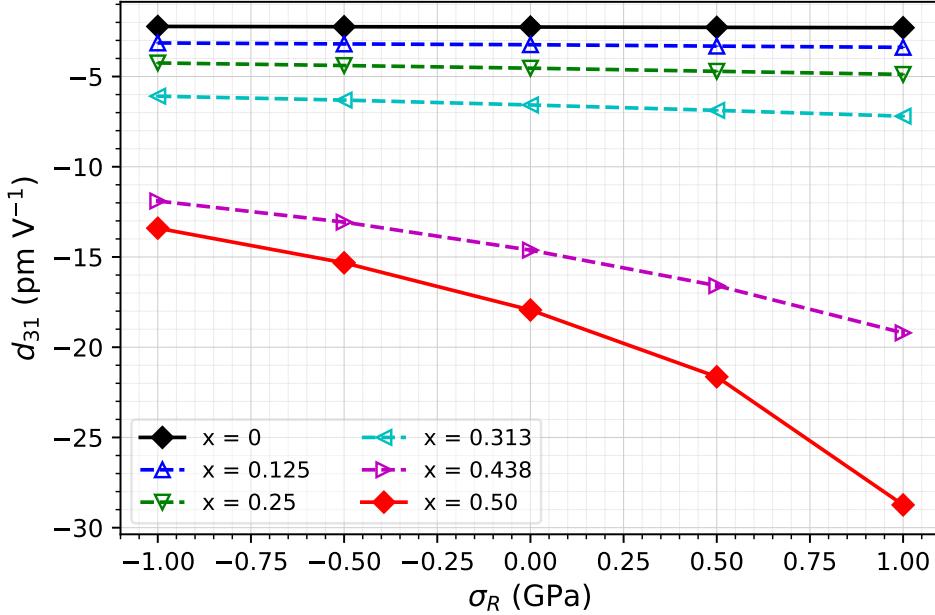


FIGURE 6.7 Piezoelectric strain coefficient  $d_{31}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

### E. Thin film effective coefficients and coupling coefficient

Finally, PE materials in MEMS are usually implemented as thin films, and as such, the effective coefficients  $e_{31,f}$  and  $d_{33,f}$  for the substrate clamped thin film are more relevant for the design of devices. Moreover, the electromechanical coupling factor  $k_{33,f}^2$  is the conversion ratio of mechanical energy to electrical energy of a clamped PE thin film considered for MEMS applications. We calculate these parameters and present the results in Figs. 6.8 - 6.10.

In all cases, we find a monotonic increase of the magnitude of the parameter with the scandium nitride fraction  $x$ . It is also clear that the sensitivity of the parameters to  $\sigma_R$  is proportional to the scandium nitride fraction  $x$ . For example, in the case of w- $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  the  $d_{33,f}$  coefficient is brought from 18.5 pm V $^{-1}$  at 0 GPa to 24 pm V $^{-1}$  at 1 GPa, while it is negligible in w-AlN for the same change in  $\sigma_R$ .

As expected from the definition of the effective coefficients (Eqs. 6.20 - 6.22), we note that for the same  $x$  and  $\sigma_R$  parameters, the effective coefficient  $d_{33,f}$  is significantly smaller than the bulk coefficient  $d_{33}$ . Interestingly,  $e_{31,f}$  is much more sensitive to the variation of  $x$  and  $\sigma_R$  than its bulk equivalent  $e_{31}$ .

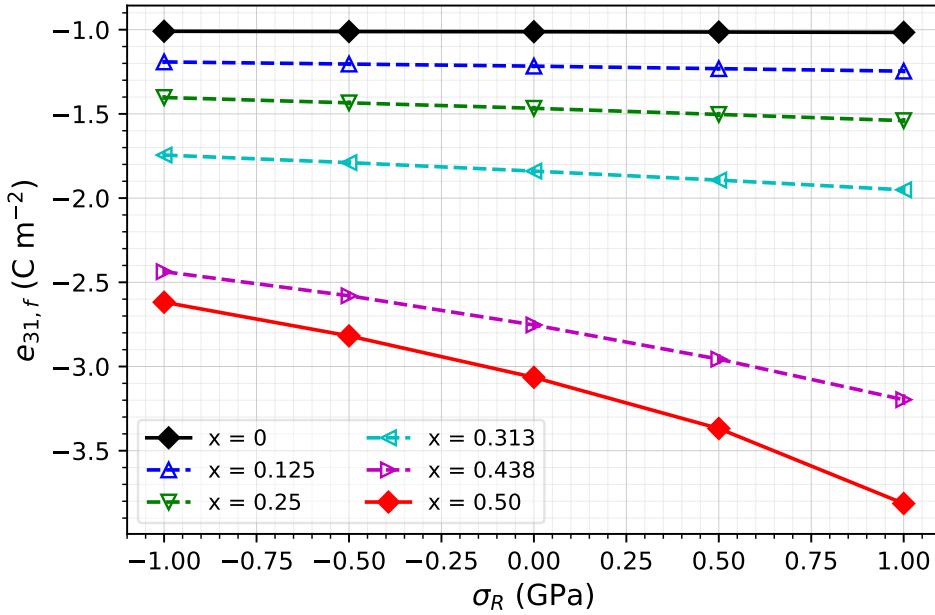


FIGURE 6.8 Effective piezoelectric coefficient  $e_{31,f}$  of a thin film as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

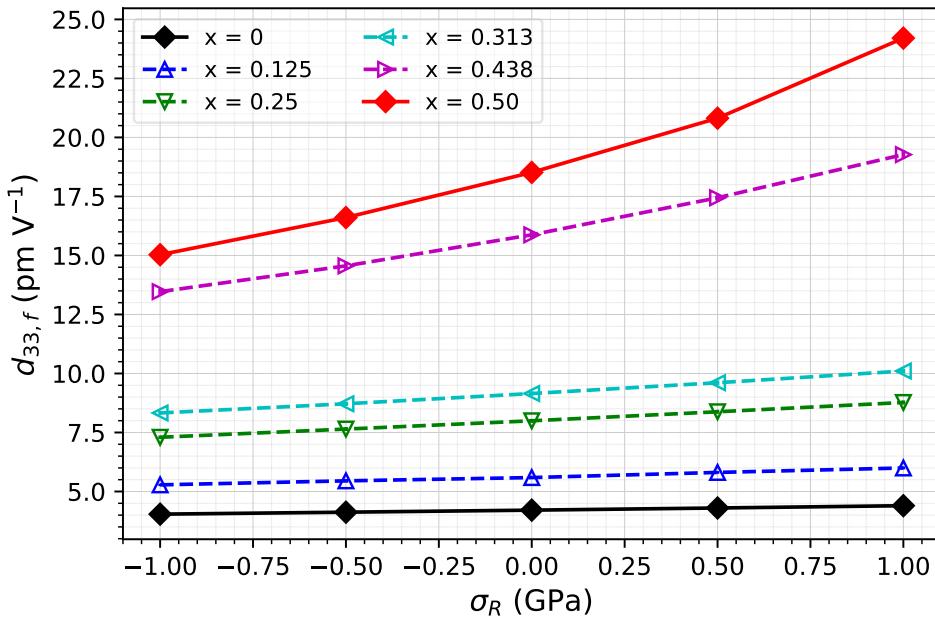


FIGURE 6.9 Effective piezoelectric coefficient  $d_{33,f}$  of a thin film as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

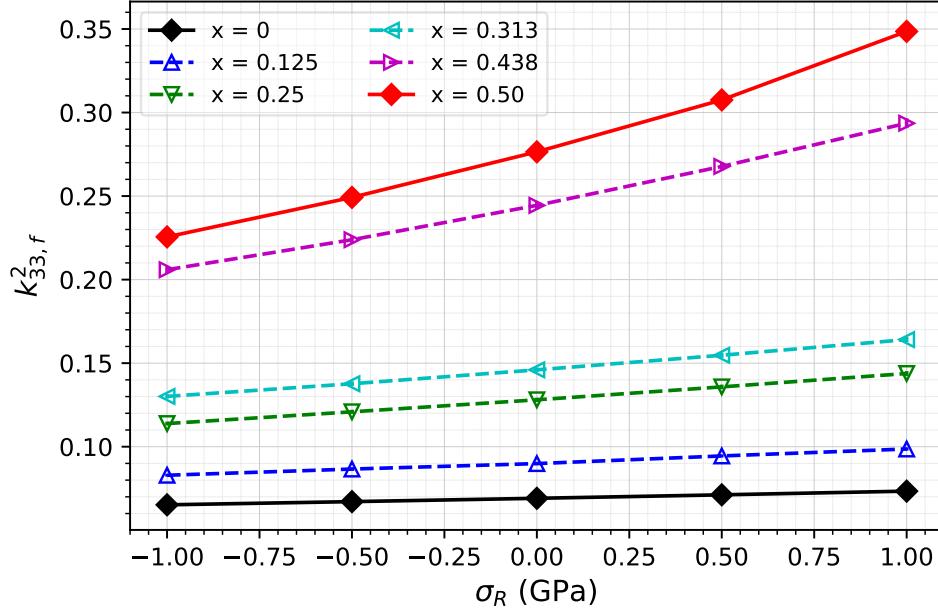


FIGURE 6.10 Effective coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  of a thin film as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

### 6.2.5 DISCUSSION

In Secs. 6.2.5 A - 6.2.5 E, the main results are compared with the literature. In addition, the coefficient expansions of  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  are presented. Finally, the origin of the effect of  $\sigma_R$  on the structure of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys and the possible benefits for devices of  $\sigma_R > 0$  are discussed.

#### A. Discussion and comparison of the results at $\sigma_R = 0$ with the literature

While the present study focuses on the effects of  $\sigma_R$  (and by extension  $\eta_R$ ) on the material properties of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, it is worthwhile to compare our results with the data from the literature as a function of ScN content  $x$  at  $\sigma_R = 0$ . When possible, the data of the comprehensive and thorough study by Caro *et al.* with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional will be used as a base of comparison [B9].

Figure 6.11 demonstrates that our results reproduce the trends for  $e_{33}$ ,  $e_{31}$  and  $c_{33}^E$  found in the literature. However, for  $x > 0.3$  our results tend to underestimate  $e_{33}$ .

As noted earlier, the rise of  $e_{33}$  with  $x$  has been explained by Tasnadi *et al.* to be a consequence of strong increased internal parameter  $u$  sensitivity to axial strain of the alloys [B8].

Tasnadi *et al.* also argue that a flattening of the energy landscape as a function of the structural parameters of the alloys is responsible for the softening of the  $c_{33}^E$  coefficient [B8].

In addition, our results and trends for the other stiffness coefficients, mainly the softening of  $c_{11}^E$  and  $c_{22}^E$ , slight hardening of  $c_{12}^E$  and  $c_{13}^E$  and curved shape of  $c_{44}^E$  compare well with those of Caro *et al.* (See Figs. S1-S6 in comparison with Fig.6 of Caro *et al.* [B9]).

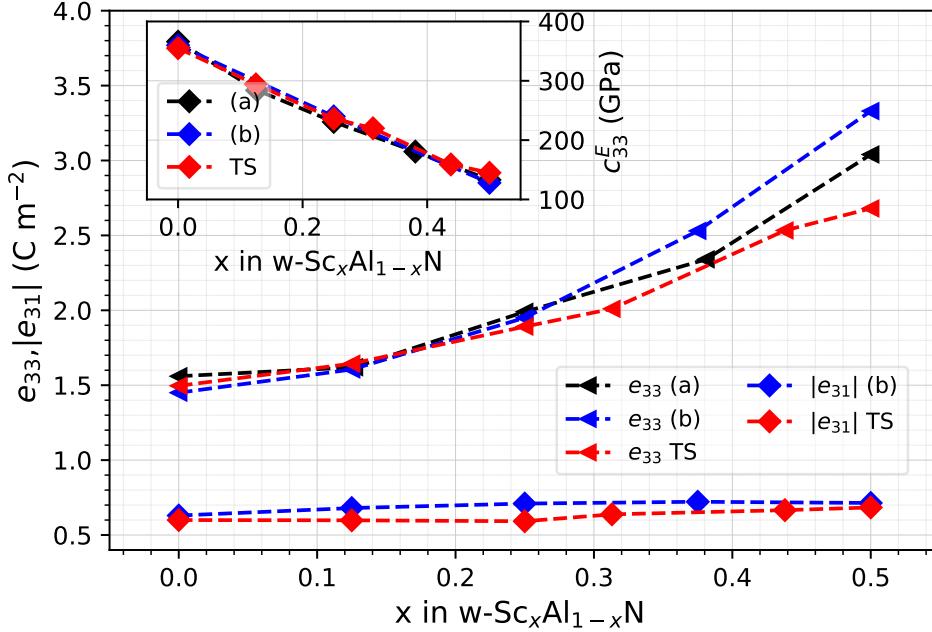


FIGURE 6.11 PE coefficients  $e_{33}$ ,  $e_{31}$  and stiffness coefficient  $c_{33}^E$  at  $\sigma_R = 0$ , compared with the literature. TS stands for 'this study'. The references used are theoretical studies of (a) Tasnadi *et al.*[B8] and (b) Caro *et al.*[B9].

As for the PE coefficients  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  and relative dielectric permittivity  $\epsilon_{r,33}^\eta$ , Fig. 6.12 again demonstrates the reported trends in the literature. Our results for the PE coefficients at high  $x$  seem to be underestimated here as well. We note that other studies report an increase of  $\epsilon_{r,33}^\eta$  with  $x$  [B50, B6].

Finally, our calculated  $c/a$  ratios and effective PE coefficient  $d_{33,f}$  are presented in Fig. 6.13. The cell ratio  $c/a$  drops with  $x$ , in excellent agreement with theoretical data by Hoglund *et al.* [B11]. This trend is also found in other studies [B3, B42]. This is seen as the consequence of the increased hexagonal character of w- $Sc_xAl_{1-x}N$  alloys with  $x$  caused by the competition between the wurtzite and hexagonal phases of the constituents of this material [B8]. Interestingly, as can be appreciated with the structural data found at the top of table 6.1, this is caused mostly by the increase of the cell parameter  $a$ , noted in past studies [B11, B3]. The

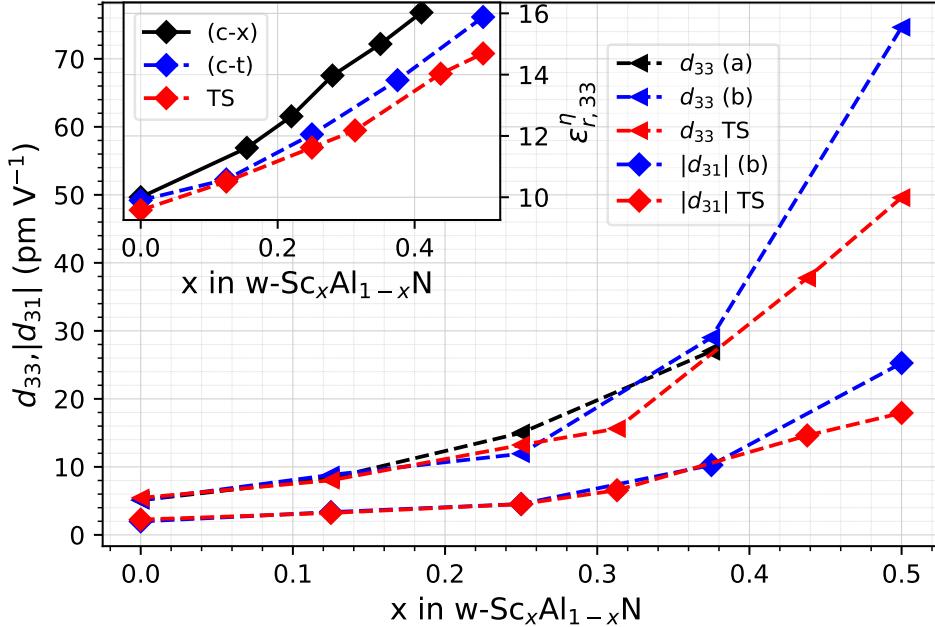


FIGURE 6.12 PE coefficients  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  and relative permittivity  $\epsilon_{r,33}^\eta$  at  $\sigma_R = 0$ , compared to the literature. TS stands for 'this study'. The references used are the theoretical works of (a) Umeda *et al.*[42], (b) Caro *et al.*[B9], and the experimental (c-x) and theoretical (c-t) data of Akiyama *et al.*[B5].

flattening of the tetrahedral structure of AlN along the  $a$  axis due to the adoption of a more hexagonal character compensates for the effects of the larger Sc atoms on the parameter  $c$ . As a consequence, the volume of the simulation domain  $\Omega_0$  rises with  $x$ .

Our  $d_{33,f}$  values are in excellent agreement with those of Tasnadi *et al.* at  $x < 0.3$  for their  $4 \times 4 \times 2$  SQS supercells. Beyond this point, deviations are apparent, especially at  $x = 0.5$  with a difference of  $-4.3 \text{ pm V}^{-1}$ . However, the theoretical and experimental trends are consistent and reproduce the well documented strengthening of  $d_{33,f}$  with  $x$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys [B4, B3, B8]. Both sets of theoretical results underestimate the experimental values. This can be attributed to inaccuracies related to the limited size of the simulation domain or the nature of DFPT. It can also be argued that the quality of the film, the clamping by the substrate and the difficulty of accurate PE measurements will contribute to these differences of  $d_{33,f}$ .

Other works also report the observed marked increase of the coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  with  $x$  (Fig. 6.10) at  $\sigma_R = 0$  [B42, B6, B9]. As an example, Wingqvist reports  $k_{33,f}^2 = 7\%$  for w-AlN,  $k_{33,f}^2 = 10\%$  for w- $\text{Sc}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{N}$ , and  $k_{33,f}^2 = 15\%$  for w- $\text{Sc}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ . These results compare well

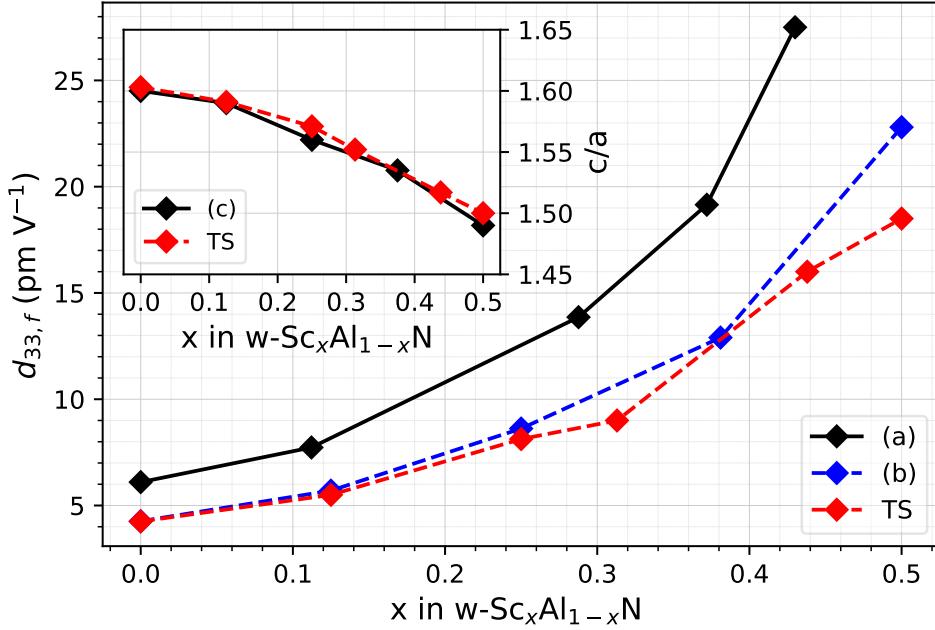


FIGURE 6.13 Effective piezoelectric coefficient  $d_{33,f}$  and cell ratio  $c/a$  at  $\sigma_R = 0$ , compared to the literature. TS stands for 'this study'. The references used are the experimental work of (a) Akiyama *et al.*[B3] as well as the theoretical works of (b) Tasnadi *et al.*[B6] (c) and Hoglund *et al.*[B11].

with our calculated values of  $k_{33,f}^2 = 7\%$  for w-AlN,  $k_{33,f}^2 = 12.5\%$  at  $x = 0.25$ , and  $k_{33,f}^2 = 15\%$  at  $x = 0.313$ . These results suggest that the influence of  $x$  on the dielectric permittivity  $\epsilon_{33}^\eta$  is mild in comparison with the strengthening of  $e_{33}$  and the softening of the alloy (Eq. 6.22).

In general, we can argue that the trends and numerical values of our results in the absence of stress are consistent with the literature, except for the underestimation of the PE results at high ScN fractions  $x$ . The limited number of possible configurations of a  $2 \times 2 \times 2$  SQS implies that even if it is well optimized, the artificial order of the metallic sub-lattice may influence the values of the PE coefficients, as seen for larger systems [B10, B9].

The use of a small SQS can also lead to breaking of the wurtzite symmetry, and consequently, the indices of the coefficients for our results must be taken literally. Following our analysis of the calculated properties it has been determined that this symmetry breaking is negligible for the dielectric permittivities. In the case of the stiffness coefficients, beside a difference of  $\sim 10$  GPa between the symmetric elements (*e.g.* see Figs. S1 and S2), the few abnormal tensor elements that appear are usually of the order of the error ( $\sim 1\text{-}3$  GPa). For the PE properties, the difference between  $e_{31}$  and  $e_{32}$  can reach 8% in the worst case. The  $d_{i\alpha}$  tensor

is the most affected by symmetry breaking, with significant anomalous  $d_{36}$  components as well as differences of  $\sim 1\text{-}2 \text{ pm V}^{-1}$  between  $d_{31}$  and  $d_{32}$  in the worst cases. This breaking of the wurtzite symmetry remains of the same order with applied  $\sigma_R$ . All calculated tensors retain most of the wurtzite symmetry.

Dealing with small SQS configuration effects and symmetry breaking is a current disadvantage of DFPT when studying w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys with a large fraction of ScN. In an ideal case, a system of thousands of atoms enabling the modeling of grains and defects in the crystal structure would be desired to calculate the PE properties with predictive accuracy reproducing experimental results, supposing perfect modeling by DFPT. However, this is prohibitively expensive in terms of computational resources. Already, the current study has required a total of about 100 CPU years.

In summary, it can be argued that the selection of  $2\times 2\times 2$  supercell SQS configurations ensure correct overall trends and is a reasonable compromise to study the effects of  $\sigma_R$  on the material properties of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. However, determining their material properties with predictive accuracy would require a larger simulation domain for a high fraction of ScN.

## B. Discussion of the effect of $\sigma_R$ and comparison with the literature

The literature also contains data with which we can compare some values of stressed systems. As the comparison will be easier in terms of the residual strain  $\eta_R$ , these have been calculated from our structural data on the lattice parameter  $a$ . The comparisons for the coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  and PE coefficient  $e_{33}$  with the works on w-AlN of Yokoyama *et al.* and AlN/ScN 1:1 superlattices by Noor-A-Alam *et al.* are presented in figure 6.14. It is clear from this figure that because of the progressive softening of the alloy with  $x$ , the strains  $\eta_R$  corresponding to  $\sigma_R = \pm 1 \text{ GPa}$  cover an increasingly large range. In addition, the slopes of the relationships  $e_{33}$  vs  $\eta_R$  seem to rise with  $x$ .

It can be stated that our values at different strains for both  $k_{33,f}^2$  and  $e_{33}$  agree well with the results from Yokoyama *et al.* We also find a similar trend in terms of  $e_{33}$  vs  $\eta_R$  as suggested by Noor-A-Alam *et al.* for  $x = 0.5$ , but with a higher value of  $e_{33}$  than for their 1:1 superlattice. This can be explained by configuration effects and it has been noted in the past that highly ordered AlN/ScN 1:1 superlattices present lower values of  $e_{33}$  than a corresponding SQS at  $x = 0.5$  [B10]. Noor-A-Alam *et al.* argued that this effect is caused by the combined enhancement of the Born effective charges  $Z_{33}$  and sensitivity of the atomic coordinates to the external strain  $du_m/\eta_3$  brought by  $\eta_R$ . Similar conclusions are found for this study as discussed in section 6.2.5 C.

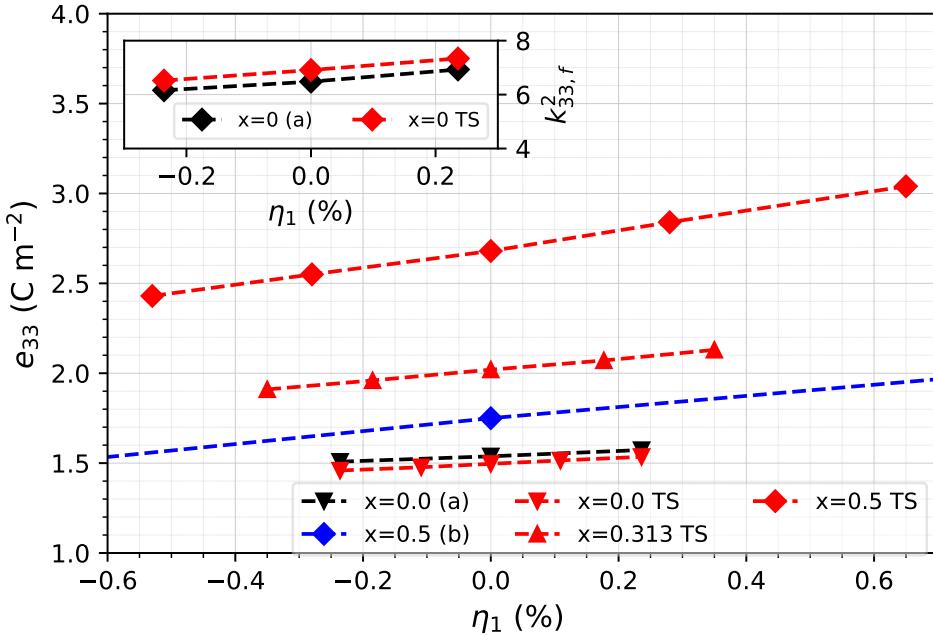


FIGURE 6.14 PE coefficient  $e_{33}$  and coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  as a function of residual planar strain  $\eta_R = \eta_1 = \eta_2$  and ScN content  $x$ , compared to the literature. TS stands for 'this study'. The references used are the theoretical works of (a) Yokoyama *et al.*[B17] on w-AlN and (b) Noor-A-Alam *et al.*[B21] on AlN/ScN 1:1 superlattices.

As expected the  $a$  and  $c$  cell parameters are affected by the biaxial stress  $\sigma_R$  applied to the studied alloys (top of table 6.1). The cell parameter  $a$  increases with  $\sigma_R$  as the structure is stretched out. Because of the Poisson effect, the parameter  $c$  is then lowered. These effects lead to a volume of the simulation domain  $\Omega_0$  with relatively constant values as a function of stress, with changes between extremes under 0.6 %.

Interestingly, the  $c/a$  ratio for the alloys decreases with  $x$  and  $\sigma_R$ . This important ratio has been studied in the past for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [B10, B11] and other materials such as w-ZnO [B51, B52]. Lower  $c/a$  ratios are usually associated with a stronger PE effect, at least in terms of  $d_{33,f}$  and  $e_{33}$  and these PE coefficients are quite sensitive to changes of this ratio [B51, B10, B52]. Our findings here corroborate this conclusion. For example, there exists an excellent linear correlation ( $R^2 > 0.99$ ) with a steep slope of  $-11.6 \text{ C m}^{-2}$  for  $e_{33}$  vs  $c/a$  in the range of  $1.47 < c/a < 1.6$ . The same can be said for ZnO based alloys, with a slope of  $-9.6 \text{ C m}^{-2}$  in the range of  $1.56 < c/a < 1.63$  [B52].

### C. Coefficient expansion analysis

In order to explain the observed trends in the case of the  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  coefficients, their decomposition according to Eqs. 6.16 - 6.18 is presented in Table 6.1 for w-AlN, w-Sc<sub>0.313</sub>Al<sub>0.687</sub>N and w-Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N at varying levels of  $\sigma_R$ . This methodology is a generalization of the reduction to a primitive cell method previously employed to study the behavior of w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [B8, B10].

The data in Table 6.1 are organized to first present the structural characteristics of the alloy systems; then a decomposition of coefficients  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$ , and  $\epsilon_{r,33}^\eta$ ; and finally a summary of the data for the fundamental quantities calculated by ABINIT. The fundamental quantities  $\Lambda_{3n}$ ,  $\Gamma_{m3}$  and  $Z_{3m}$  averages  $\mu()$  and standard deviation  $s()$  statistics for the  $z$  direction (c axis of the wurtzite structure) subset of atomic displacements  $m, n$  have been calculated for the metallic ( $M$ ), scandium ( $Sc$ ), aluminum ( $Al$ ) and nitrogen ( $N$ ) atom populations. The contribution of other displacement subsets along the  $x$  and  $y$  directions is negligible in comparison. The averages of  $\Lambda_{3n}$ ,  $\Gamma_{m3}$  and  $Z_{3m}$  help to identify the elements of the decomposition of  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$ , and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  that are responsible for the reported trends.

As noted earlier and in line with past studies, the consequence of alloying AlN progressively with ScN is an increase of  $e_{33}$  and  $\epsilon_{33}^\eta$  as well as a decrease of  $c_{33}^E$  [B9, B8, B3, B5]. For  $e_{33}$  the analysis of Table 6.1 at  $\sigma_R = 0$  reveals that the dependence of the relaxation term  $\Omega_0^{-1}Z_{3m}\Gamma_{m3}$  on the ScN content  $x$  is the main contributor to the change in  $e_{33}$ . From  $x = 0$  to  $x = 0.5$  the difference  $\Delta e_{33} = 1.18 \text{ C m}^{-2}$  cannot be mainly attributed to the small  $\Delta e_{33}^u = -0.12 \text{ C m}^{-2}$ . The situation is more complex for the stiffness coefficient  $c_{33}^E$ , as an intrinsic softening of the solid  $\Delta c_{33}^{u,E} = -145 \text{ GPa}$  complements the contribution of the relaxation term  $-\Delta\Omega_0^{-1}\Lambda_{3m}\Gamma_{m3} = -66 \text{ GPa}$ . For the dielectric relative permittivity coefficient  $\epsilon_{r,33}^\eta$ , the relaxation term is about 3 times more sensitive to the change of  $x$  than the frozen ion dielectric coefficient, with  $\Delta(\epsilon_0\Omega_0)^{-1}Z_{3m}(K^{-1})_{mn}Z_{n3} = 3.8$  and  $\Delta\epsilon_{r,33}^{u,\eta} = 1.29$ . The increase of the frozen ion dielectric coefficient  $\epsilon_{r,33}^{u,\eta}$  with  $x$  may be attributed to a larger number of valence electrons in the scandium atoms vs aluminum (this is taken into account in the pseudopotentials). The additional electrons can be influenced by applied electric fields and generate a stronger charge displacement.

The analysis of the components of  $\Lambda_{3n}$ ,  $Z_{3m}$  and  $\Gamma_{m3}$  in the lower half of Table 6.1 can explain the dependence of the relaxation terms on  $x$  for  $\sigma_R = 0$ . We will focus on the components for the metallic atom population as those of the nitrogen atom population have essentially the same modulus. The average  $\mu(\Lambda_{3n,M,z})$  increases monotonically by about 13% from  $x = 0$  to  $x = 0.5$ . This is also the case for  $\mu(Z_{3m,M,z})$  with a similar change of 12% caused by the stronger Born effective charges in the alloy [B8]. Both these changes are dwarfed in compar-

TABLE 6.1 Structural properties and decomposition of  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  according to equations 6.16-6.18 for selected w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloy fractions for three values of  $\sigma_R$ . Atomic units (Bohr  $a_0$  and Hartree Ha) are used when specified.  $e$  is the elementary electric charge.  $\mu()$  and  $s()$  denote the average and standard deviation respectively.

	w-AlN			w- $\text{Sc}_{0.313}\text{Al}_{0.687}\text{N}$			w- $\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$		
	-1 GPa	0 GPa	1 GPa	-1 GPa	0 GPa	1 GPa	-1 GPa	0 GPa	1 GPa
$a$ ( $a_0$ )	5.901	5.914	5.928	6.172	6.194	6.216	6.333	6.367	6.409
$c$ ( $a_0$ )	9.492	9.481	9.469	9.646	9.611	9.573	9.642	9.555	9.437
$c/a$	1.609	1.603	1.597	1.562	1.552	1.540	1.523	1.500	1.472
$\Omega_0$ ( $10^3$ $a_0^3$ )	2.290	2.298	2.305	2.531	2.539	2.546	2.673	2.678	2.680
$c_{33}^E$ ( $10^2$ GPa)	3.61	3.55	3.49	2.29	2.20	2.11	1.61	1.45	1.25
$c_{33}^{u,E}$ ( $10^2$ GPa)	4.42	4.38	4.33	3.48	3.43	3.38	2.99	2.93	2.87
$\Omega_0^{-1} \Lambda_{3n} \Gamma_{n3}$ ( $10^2$ GPa)	0.806	0.822	0.84	1.19	1.23	1.27	1.38	1.48	1.61
$e_{33}$ ( $C \text{ m}^{-2}$ )	1.459	1.496	1.535	1.91	2.02	2.13	2.43	2.68	3.04
$e_{33}^r$ ( $C \text{ m}^{-2}$ )	-0.409	-0.398	-0.387	-0.541	-0.517	-0.492	-0.564	-0.516	-0.452
$\Omega_0^{-1} Z_{3m} \Gamma_{m3}$ ( $C \text{ m}^{-2}$ )	1.87	1.89	1.92	2.45	2.53	2.62	2.99	3.20	3.49
$\epsilon_{r,33}^\eta$	9.54	9.58	9.63	12.02	12.19	12.38	14.14	14.69	15.52
$\epsilon_{r,33}^{u,\eta}$	4.65	4.66	4.68	5.43	5.44	5.46	5.91	5.95	6.01
$(\epsilon_0 \Omega_0)^{-1} Z_{3m} (K^{-1})_{mn} Z_{n3}$	4.89	4.93	4.97	6.59	6.74	6.92	8.23	8.73	9.52
$\mu(\Lambda_{3n,M,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )	0.22	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25	0.25	0.26	0.26
$s(\Lambda_{3n,M,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
$\mu(\Lambda_{3n,Sc,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )				0.28	0.28	0.28	0.27	0.27	0.26
$s(\Lambda_{3n,Sc,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )				0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05
$\mu(\Lambda_{3n,Al,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )	0.22	0.23	0.23	0.22	0.22	0.23	0.24	0.25	0.26
$s(\Lambda_{3n,Al,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06
$\mu(\Lambda_{3n,N,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )	-0.22	-0.23	-0.23	-0.24	-0.24	-0.25	-0.25	-0.26	-0.26
$s(\Lambda_{3n,N,z})$ (Ha $a_0^{-1}$ )	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07
$\mu(Z_{3m,M,z})$ (e)	2.66	2.67	2.67	2.84	2.85	2.86	2.97	2.99	3.01
$s(Z_{3m,M,z})$ (e)	0	0	0	0.26	0.26	0.26	0.28	0.28	0.29
$\mu(Z_{3m,Sc,z})$ (e)				3.09	3.10	3.12	3.14	3.17	3.20
$s(Z_{3m,Sc,z})$ (e)				0.29	0.28	0.28	0.23	0.23	0.23
$\mu(Z_{3m,Al,z})$ (e)	2.66	2.67	2.67	2.73	2.74	2.74	2.80	2.82	2.84
$s(Z_{3m,Al,z})$ (e)	0	0	0	0.16	0.15	0.15	0.22	0.22	0.22
$\mu(Z_{3m,N,z})$ (e)	-2.66	-2.67	2.67	-2.84	-2.85	-2.86	-2.97	-2.99	-3.02
$s(Z_{3m,N,z})$ (e)	0	0	0	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.24
$\mu(\Gamma_{m3,M,z})$ ( $a_0$ )	0.88	0.89	0.90	1.18	1.21	1.26	1.45	1.55	1.67
$s(\Gamma_{m3,M,z})$ ( $a_0$ )	0	0	0	1.06	1.05	1.04	1.05	1.06	0.91
$\mu(\Gamma_{m3,Sc,z})$ ( $a_0$ )				2.46	2.50	2.53	2.24	2.32	2.40
$s(\Gamma_{m3,Sc,z})$ ( $a_0$ )				0.55	0.64	0.60	0.86	0.75	0.56
$\mu(\Gamma_{m3,Al,z})$ ( $a_0$ )	0.88	0.89	0.90	0.59	0.64	0.68	0.66	0.76	0.95
$s(\Gamma_{m3,Al,z})$ ( $a_0$ )	0	0	0	0.57	0.56	0.57	0.44	0.47	0.52
$\mu(\Gamma_{m3,N,z})$ ( $a_0$ )	-0.88	-0.89	-0.90	-1.17	-1.22	-1.26	-1.45	-1.55	-1.67
$s(\Gamma_{m3,N,z})$ ( $a_0$ )	0	0	0	0.79	0.78	0.78	0.89	0.83	0.72

ison to the large monotonic increase in  $\mu(\Gamma_{m3,M,z})$  of about 74% for the same variation in  $x$ . As a consequence, it can be proposed that stronger overall displacement-response internal-strains coefficients of the atoms in the alloy (and by extension greater pseudo-inverse ( $K^{-1}$ ) matrix elements) are the major contributors to the observed dependence of the relaxation terms on the scandium nitride content  $x$ . For the PE coefficient  $e_{33}$ , the variation of the displacement-response internal-strains is essentially responsible for the observed trend. This conclusion on the effect of alloying in the absence of stress supports past studies and is related to a greater sensitivity of the internal parameter  $u$  of w-AlN to strain,  $du/d\eta_3$  reported by Tasnadi *et al.* [B8].

We continue with the analysis of Table 6.1 to explain the effect of  $\sigma_R$  on  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$ . The extrema of  $\sigma_R = -1$  GPa and  $\sigma_R = 1$  GPa are considered at  $x = 0.5$  where the sensitivity of the coefficients to  $\sigma_R$  is most important. The dependence of  $e_{33}$  on  $\sigma_R$  can be mostly attributed to the change of the relaxation term once again with  $\Delta\Omega_0^{-1}Z_{3m}\Gamma_{m3} = 0.5$  C m<sup>-2</sup> compared to  $\Delta e_{33}^u = 0.11$  C m<sup>-2</sup>. As for the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  there remains a combination of intrinsic softening of the alloy with  $\Delta c_{33}^{u,E} = -12$  GPa and a change of the relaxation term with  $-\Delta\Omega_0^{-1}\Lambda_{n3}\Gamma_{n3} = -23$  GPa. For the dependence of the dielectric relative permittivity coefficient  $\epsilon_{r,33}^\eta$  on  $\sigma_R$ ,  $\Delta(\epsilon_0\Omega_0)^{-1}Z_{3m}(K^{-1})_{mn}Z_{n3} = 1.29 > \Delta\epsilon_{r,33}^\eta = 0.1$ , demonstrating the dominating contribution of the dielectric relaxation term. The same conclusions can be drawn for  $x = 0$  and  $x = 0.313$ .

The analysis of the components of  $\Lambda_{3n}$ ,  $Z_{3m}$  and  $\Gamma_{m3}$  for the metallic atom population reveals immediately that the average  $\mu(\Lambda_{3n,M,z})$  is not significantly affected by the residual stress  $\sigma_R$ . Still considering the extreme values of  $\sigma_R = \pm 1$  GPa at  $x = 0.5$ , the average Born effective charge  $\mu(Z_{3m,M,z})$  varies by a mere 1%. There is however a significant increase of 15% in the case of  $\mu(\Gamma_{m3,M,z})$ . The sensitivity of  $\Gamma_{m3}$  (and  $(K_{mn}^{-1})$ ) to a residual applied stress  $\sigma_R$  is the major contributor to the variation of the relaxation term.

In summary, increasing the scandium nitride fraction  $x$  or the residual stress  $\sigma_R$  has a similar impact on the values of the coefficients  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{33}^\eta$ . In both cases, an intrinsic softening of the alloy occurs and the displacement-response internal-strains of the atoms in the alloy are bolstered. This finding is consistent with the study of AlN/ScN superlattices by Noor-A-Alam *et al.* [B21] in terms of  $\eta_R$  and extends their conclusion to w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N alloys more typical of sputtered thin films.

A strength of theoretical approaches is the capability to gain a deeper understanding of physical phenomena from the analysis of intermediate quantities such as the fundamental perturbations discussed in Table 6.1. DFPT is an invaluable tool for the material scientist. Obtaining the same understanding experimentally is currently impossible or very difficult.

#### D. Discussion of the origin of the effect of $\sigma_R$ and $\eta_R$

The current model of the behavior of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  for progressively greater ScN content  $x$  suggests that the alloy adopts a more hexagonal character as a result of the competition between a yet to be observed experimentally hexagonal phase of ScN and the wurtzite structure of AlN [B8]. This leads to a lowering of the  $c/a$  ratio and the appearance of a structural instability characterized by the softening of the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  as well as greater displacement-response internal-strains  $\Gamma_{m3}$  and PE stress coefficient  $e_{33}$  [B8, B9, B21].

As discussed earlier, the effects of progressively positive  $\sigma_R$  or  $\eta_R$  are similar (softer  $c_{33}^E$ , lower  $c/a$ , greater  $\Gamma_{m3}$ ,  $e_{33}$ ). It is then reasonable to propose that the hexagonal character of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  is promoted by  $\sigma_R$  or  $\eta_R$ .

The 'hexagonal character' of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys is a structural notion related to the cell parameters  $a$  and  $c$  as well as the ratio  $c/a$ . As a consequence, discussing the effects of strain may be more helpful to describe the change of this character. Under a set tensile strain  $\eta_R$  the wurtzite cell is stretched out along the  $xy$  plane and flattened in  $z$  because of the Poisson effect, resulting in the observed drop of  $c/a$  ratio.

As demonstrated in figure 6.14, a set  $\sigma_R$  can induce a equivalent  $\eta_R$  on w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys that rises with the ScN fraction  $x$  thanks to the increased compliance of the alloy. A greater  $\eta_R$  will have a more pronounced effect on the hexagonal character of the alloy, contributing to the increased sensitivity to  $\sigma_R$  of properties such as  $e_{33}$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  at high  $x$ .

Further inspection of figure 6.14 reveals that the slopes of the relationships of  $e_{33}$  vs  $\eta_R$  increase in value with the ScN fraction  $x$ . This, compounded with the greater extent of  $\eta_R$  attainable for a given  $\sigma_R$ , explains why  $e_{33}$  is more sensitive to  $\sigma_R$  for high  $x$  (Fig. 6.4).

#### E. Perspective of the fabrication of MEMS devices

As it can be appreciated from Figs. 6.8 - 6.10, the figures of merit for PE materials  $d_{33,f}$ ,  $e_{31,f}$ ,  $k_{33,f}^2$  of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  are beneficially affected by  $\sigma_R$  in a significant way for a scandium nitride content  $0.313 \leq x \leq 0.5$ . As an example, the efficiency in energy conversion  $k_{33,f}^2$  provided by optimized energy harvesters may be increased from 23% to 29% with a residual stress of 1 GPa for w- $\text{Sc}_{0.438}\text{Al}_{0.562}\text{N}$ . Note that alloys with  $x \approx 0.4$  have already been successfully manufactured [B3, B5]. While the fabrication of stressed PE thin films incorporated into MEMS devices may prove challenging, research into this area could be worthwhile and result in applications such as tuned PE devices, as suggested by Noor-A-Alam *et al.* [B21].

We could not find in the experimental literature on w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys measurement data of the strain PE coefficient  $d_{33,f}$  with a controlled and demonstrated substantial value of  $\sigma_R$  or

$\eta_R$ . As a starting point, the methodology of Zukauskaite *et al.* seems to have been successful in fabricating stabilized w-Sc<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>N thin films on a w-In<sub>0.72</sub>Al<sub>0.28</sub>N substrate [B27]. The w-Sc<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>N thin film is under tensile biaxial stress because of the lattice mismatch between the film and the substrate, and thus, it may be possible to confirm superior  $d_{33,f}$  values with an adequate measurement setup.

### 6.2.6 CONCLUDING REMARKS

In this study, we have calculated the PE, elastic and dielectric properties of c-axis oriented w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys under applied biaxial stress  $\sigma_R$  in the range of  $\pm 1\text{GPa}$  and for fractions  $0 \leq x \leq 0.5$ . The methodology was based on density functional perturbation theory as implemented in the ABINIT software.

At  $\sigma_R = 0$ , the modulus of the PE coefficients  $e_{33}$ ,  $e_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  and dielectric relative permittivity  $\epsilon_{33}^\eta$  increase with scandium nitride fraction  $x$ . Furthermore, the stiffness coefficients  $c_{33}^E$  and the  $c/a$  ratio are lowered with scandium nitride fraction  $x$ . These results are in agreement with the trends established by the literature when no stress is applied.

As for the effect of  $\sigma_R$ , our findings indicate that, at a fraction of ScN  $x \leq 0.25$ , the effect of  $\sigma_R$  on the PE, stiffness, and dielectric properties coefficients of w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys is mild and only changes their numerical values by a few percent.

At fractions of scandium nitride  $x \geq 0.313$ , properties such as  $\epsilon_{33}^\eta$ ,  $e_{33}$  and  $c_{33}^E$  become more sensitive to  $\sigma_R$ . As a consequence, we note a significant rise of  $\epsilon_{33}^\eta$ ,  $e_{33}$  and softening of  $c_{33}^E$  for  $\sigma_R > 0$ .

Since the compliance of the alloy increases with  $x$ , the strain  $\eta_R$  will be more significant with  $x$  for a same  $\sigma_R$ . A positive strain  $\eta_R$  then promotes the hexagonal character of the alloy by modifying its  $c$  and  $a$  cell parameters as well as lowering the  $c/a$  ratio. This increased hexagonal character results in a bolstering of the structural instability in the w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloy, increasing the displacement-response internal-strains coefficients for the constituent atoms. The increase of displacement-response internal-strains with  $\sigma_R$  is confirmed with a coefficient expansion analysis based on the linear expressions of  $\epsilon_{33}^\eta$ ,  $e_{33}$  and  $c_{33}^E$ .

Our results indicate that  $\sigma_R > 0$  is beneficial to the commonly encountered  $d_{33,f}$ ,  $e_{31,f}$  and  $k_{33,f}^2$  figures of merit at high  $x$ . As an example, the coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  may be increased from 23% to around 29% with a residual stress of 1 GPa for technologically proven w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys with  $x \sim 0.4$ . We suggest investigating the manufacture of films of c-axis textured w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N on top of a controlled w-In<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>N or similarly viable substrate to induce tensile biaxial stress in the PE layer to verify these findings.

This study demonstrates how theoretical methods such as DFPT can help tailor materials in order to optimize their properties for engineering applications. We also demonstrate the difficulties of providing predictive PE results reproducing the exact experimental values of properties for highly alloyed  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  in DFPT because of the limited size of the simulation domain.

### 6.2.7 SUPPLEMENTARY MATERIAL

See the supplementary material for Figs. S1-S8 for the stiffness constants  $c_{11}^E$ ,  $c_{22}^E$ ,  $c_{12}^E$ ,  $c_{13}^E$ ,  $c_{44}^E$  and the relative permittivities  $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$ ,  $\epsilon_{r,11}^\eta$ , and  $\epsilon_{r,33}^{u,\eta}$ .

### 6.2.8 ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Discovery grants RGPIN-2016-06417, RGPIN-04352-14, RGPIN-2016-06666) and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQ-NT) through an industrial innovation scholarship (Grant 185853). Computations were made on the MP2 supercomputer from Université de Sherbrooke and the CEDAR supercomputer, managed by Calcul Québec and Compute Canada (RAC dbu-931-aa). The operation of these supercomputers is funded by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the Ministère de l'Économie et de l'Innovation du Québec (MEI), and the FRQ-NT.

### 6.2.9 DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

### 6.2.10 REFERENCES

- [B1] H. Conrad, J. U. Schmidt, W. Pufe, F. Zimmer, T. Sandner, H. Schenk, and H. Lakner, “Aluminium nitride: a promising and fully CMOS compatible piezoelectric material for MOEMS applications,” *Proc. SPIE*, vol. 7362, pp. 165 – 174, 2009.
- [B2] P. Muralt, J. Antifakos, M. Cantoni, R. Lanz, and F. Martin, “Is there a better material for thin film BAW applications than AlN?,” *IEEE Proc. of the 2005 Ultrasonic Symp.*, vol. 1, pp. 315–320, 2005.

- [B3] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 593–596, 2008.
- [B4] M. Akiyama, K. Kano, and A. Teshigahara, “Influence of growth temperature and scandium concentration on piezoelectric response of scandium aluminum nitride alloy thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 162107, 2009.
- [B5] M. Akiyama, K. Umeda, A. Honda, and T. Nagase, “Influence of scandium concentration on power generation figure of merit of scandium aluminum nitride thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, p. 021915, 2013.
- [B6] G. Wingqvist, F. Tasnadi, A. Zukauskaite, J. Birch, H. Arwin, and L. Hultman, “Increased electromechanical coupling in w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 11, p. 112902, 2010.
- [B7] S. Fichtner, T. Reimer, S. Chemnitz, F. Lofink, and B. Wagner, “Stress controlled pulsed direct current co-sputtered  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  as piezoelectric phase for micromechanical sensor applications,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 11, p. 116102, 2015.
- [B8] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, “Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite  $\text{Sc}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$  alloys,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 137601, 2010.
- [B9] M. A. Caro, S. Zhang, T. Riekkinen, M. Ylilammi, M. A. Moram, O. Lopez-Acevedo, J. Molarius, and T. Laurila, “Piezoelectric coefficients and spontaneous polarization of  $\text{ScAlN}$ ,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, p. 245901, 2015.
- [B10] P. Daoust, V. Gosselin, P. Desjardins, R. Masut, and M. Côté, “Ab initio piezoelectric properties of  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$ : Impact of alloy configuration on the  $d_{33,f}$  piezoelectric strain coefficient,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, p. 055402, 2017.
- [B11] C. Hoglund, J. Birch, B. Alling, J. Barenco, Z. Czigany, P. O. A. Persson, G. Wingqvist, A. Zukauskaite, and L. Hultman, “Wurtzite structure  $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy: Structural characterization and first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 123515, 2010.
- [B12] C. Tholander, I. A. Abrikosov, L. Hultman, and F. Tasnadi, “Volume matching condition to establish the enhanced piezoelectricity in ternary  $(\text{Sc},\text{Y})_{0.5}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_{0.5}\text{N}$  Alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 094107, 2013.
- [B13] Y. Sun, S. E. Thompson, and T. Nishida, “Physics of strain effects in semiconductors and metal-oxide-semiconductor field-effect transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, p. 104503, 2007.

- [B14] G. Bir and G. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*. A Halsted Press book, Wiley, 1974.
- [B15] L. Dong, S. K. Yadav, R. Ramprasad, and S. P. Alpay, “Band gap tuning in GaN through equibiaxial in-plane strains,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, p. 202106, 2010.
- [B16] S. K. Yadav, T. Sadowski, and R. Ramprasad, “Density functional theory study of Znx ( $x = \text{O, S, Se, Te}$ ) under uniaxial strain,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 144120, 2010.
- [B17] T. Yokoyama, Y. Iwazaki, T. Nishihara, and M. Ueda, “Analysis on electromechanical coupling coefficients in AlN-based bulk acoustic wave resonators based on first-principle calculations,” *IEEE Proc. of the 2012 Ultrasonic Symp.*, vol. 1, pp. 551–554, 2012.
- [B18] K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, and H. Okumura, “First-principles study on piezoelectric constants in strained BN, AlN, and GaN,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. L1421–L1423, dec 1998.
- [B19] Y. Duan, L. Qin, L. Shi, G. Tang, and H. Shi, “Anomalous structural transformation, spontaneous polarization, piezoelectric response, and band structure of semiconductor aluminium nitride under hydrostatic pressure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 103712, 2011.
- [B20] L. Qin, Y. Duan, H. Shi, L. Shi, and G. Tang, “Hybrid density functional theory studies of AlN and GaN under uniaxial strain,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 4, p. 045801, 2012.
- [B21] M. Noor-A-Alam, O. Z. Olszewski, and M. Nolan, “Ferroelectricity and Large Piezoelectric Response of AlN/ScN Superlattice,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 22, pp. 20482–20490, 2019.
- [B22] Z. Jiang, C. Paillard, D. Vanderbilt, H. Xiang, and L. Bellaiche, “Designing Multi-functionality via Assembling Dissimilar Materials: Epitaxial AlN/ScN Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 096801, 2019.
- [B23] S. Mishin, M. Gutkin, A. Bizukov, and V. Sleptsov, “Method of controlling coupling coefficient of Aluminum Scandium Nitride deposition in high volume production,” *IEEE EFTF/IFC, 2013*, pp. 126–128, 2013.
- [B24] R. Takei, N. Makimoto, and T. Tabaru, “Scandumu aluminium nitride vibration energy harvester with a stress compensation,” *Proc. IEEE TRANSDUCERS*, vol. 7994438, pp. 1879–1882, 2017.
- [B25] S. Fichtner, N. Wolff, F. Lofink, L. Kienle, and B. Wagner, “AlScN: A III-V semiconductor based ferroelectric,” *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 11, p. 114103, 2019.

- [B26] S. Mertin, V. Pashchenko, F. Parsapour, C. Nyffeler, C. S. Sandu, B. Heinz, O. Rattunde, G. Christmann, M.-A. Dubois, and P. Muralt, “Enhanced piezoelectric properties of c-axis textured aluminium scandium nitride thin films with high scandium content: influence of intrinsic stress and sputtering parameters,” *IEEE Proc. of the 2017 Ultrasonic Symp.*, 2017.
- [B27] A. Zukauskaitė, C. Tholander, F. Tasnádi, B. Alling, J. Palisaitis, J. Lu, P. O. Persson, L. Hultman, and J. Birch, “Stabilization of wurtzite  $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$  in pseudomorphic epitaxial  $\text{ScAlN}/\text{InAlN}$  superlattices,” *Acta Mater.*, vol. 94, pp. 101 – 110, 2015.
- [B28] S. Barth, H. Bartzsch, D. Gloess, P. Frach, and G. Gerlach, “Influence of process parameters on properties of piezoelectric AlN and AlScN thin films for sensor and energy harvesting applications,” *Proc.SPIE*, vol. 9517, pp. 9517 – 9517 – 7, 2015.
- [B29] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouzec, J.-M. Beukena, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. D. Pieve, M. Delaveau, M. D. Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. L. Janssen, S. L. Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. L. A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. V. Setten, B. V. Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. Zwanziger, “Recent developments in the ABINIT software package,” *Computer Phys. Comm.*, vol. 205, pp. 106–131, 2016.
- [B30] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [B31] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085117, 2013.
- [B32] R. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 1651, 1993.
- [B33] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035117, 2005.
- [B34] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, “Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035105, 2005.
- [B35] A. Zunger, S. Wei, L. Ferreira, and J. Bernard, “Special Quasirandom Structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 353, 1990.

- [B36] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Chen, and Z. Liu, “Efficient stochastic generation of Special Quasirandom Structures,” *CALPHAD*, vol. 42, pp. 13–18, 2013.
- [B37] C. Broyden, “The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. the new algorithm,” *IMA J. Appl. Math.*, vol. 6, pp. 222–231, 1970.
- [B38] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous Polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Phys. Rev. B.*, vol. 56, p. R10024(R), 1997.
- [B39] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Accurate calculation of polarization-related quantities in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 193201, Apr 2001.
- [B40] H. Monkhorst and J. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [B41] T. Yokoyama, Y. Iwazaki, Y. Onda, T. Nishihara, Y. Sasajima, and M. Ueda, “Effect of Mg and Zr co-doping on piezoelectric AlN thin films for bulk acoustic wave resonators,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 61, no. 8, pp. 1322–1328, 2014.
- [B42] K. Umeda, H. Kawai, A. Honda, M. Akiyama, T. Kato, and T. Fukura, “Piezoelectric properties of ScAlN thin films for piezo-MEMS devices,” *IEEE MEMS 2013*, pp. 733–736, 2013.
- [B43] D. Vanderbilt, “Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains, and electric fields: Notes relevant to the ANADDB module of ABINIT,” 2004. unpublished. Available at <https://flex.phys.tohoku.ac.jp/texi/abinit/Theory/lr.pdf>.
- [B44] S. Daoud, N. Bioud, and N. Lebgaa, “Mechanical, piezoelectric and some thermal properties of (B3) BP under pressure,” *J. Cent. South Univ.*, vol. 21, pp. 58–64, 2014.
- [B45] A. Oganov, “Elastic constants,” unpublished. Available at <https://docs.abinit.org/theory/documents/elasticity-oganov.pdf>.
- [B46] T. Barron and M. Klein, “Second-order elastic constants of a solid under stress,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 85, p. 523, 1965.
- [B47] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer Berlin Heidelberg, 2008. pp. 423-444.
- [B48] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer Berlin Heidelberg, 2008. pp. 351-376.
- [B49] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*. Collection des sciences appliquées de l’INSA de Lyon. Matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007. p. 143.

- [B50] S. Fichtner, N. Wolff, G. Krishnamurthy, A. Petraru, S. Bohse, F. Lofink, S. Chemnitz, H. Kohlstedt, L. Kienle, and B. Wagner, “Identifying and overcoming the interface originating c-axis instability in highly Sc enhanced AlN for piezoelectric microelectromechanical systems,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 3, p. 035301, 2017.
- [B51] H. Momida and T. Oguchi, “Effects of lattice parameters on piezoelectric constants in wurtzite materials: A theoretical study using first-principles and statistical-learning methods,” *Appl. Phys. Express*, vol. 11, no. 4, p. 041201, 2018.
- [B52] A. Py-Renaudie, P. Daoust, M. Côté, P. Desjardins, and R. A. Masut, “Ab initio piezoelectric properties of wurtzite ZnO-based alloys: Impact of the  $c/a$  cell ratio,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 4, p. 053601, 2020.

**CHAPITRE 7 ARTICLE 3 : LONGITUDINAL PIEZOELECTRIC,  
ELASTIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF RARE EARTH  
ALUMINUM NITRIDE ALLOYS DETERMINED BY DENSITY  
FUNCTIONAL PERTURBATION THEORY**

### **7.1 Présentation de l'article 3**

Ce troisième article a été soumis à la revue *Physical Review Materials* à l'été 2021. Les simulations, l'analyse des résultats et l'écriture de l'article et du matériel supplémentaire ont été réalisées par le candidat. Les co-auteurs ont participé à la discussion des résultats et de l'approche ainsi que révisé le manuscrit.

Dans cette publication, les propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques longitudinales d'alliages substitutifs de nitride d'aluminium et de nitride de terre rare ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) sont calculées à l'aide de la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité telle qu'elle est implémentée dans le logiciel ABINIT. Les fractions  $x$  de TR des alliages modélisés sont 0.0625 et 0.25. Les terres rares considérées pour l'étude sont : scandium, yttrium, lanthane, néodyme, gadolinium, dysprosium, erbium, ytterbium, lutécium. L'objectif de l'étude était de vérifier si les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , en général, partagent les propriétés intrinsèques des alliages substitutifs de nitride d'aluminium et de nitride de scandium ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) et en particulier leurs propriétés piézoélectriques.

Les résultats indiquent, comme il était attendu, que les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  partagent de nombreuses tendances établies pour les  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , entre autres pour ce qui est de la hausse du coefficient piézoélectrique  $e_{33}$  et l'assouplissement du coefficient de rigidité  $c_{33}^E$  à une fraction  $x = 0.25$ . Les distorsions de la structure wurtzite engendrées par la taille importante des ions de terre rare impactent négativement les propriétés PÉ des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et la comparaison des facteurs de mérite  $d_{33,f}$  et  $k_{33,f}^2$  pour tous les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  investigués mène à la conclusion que les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sont les plus prometteurs pour les applications de dispositifs piézoélectriques.

## 7.2 Article 3

### ARTICLE SUBMITTED TO PHYSICAL REVIEW MATERIALS

#### **Longitudinal piezoelectric, elastic and dielectric properties of rare earth aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory**

P. Daoust, P. Desjardins, and R. A. Masut

Département de Génie Physique, Polytechnique Montréal and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), P.O. Box 6079, Station Centre-ville, H3C 3A7, Montréal, Québec, Canada

Michel Côté

Département de Physique, Université de Montréal and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), P.O. Box 6128, Station Centre-ville, H2C 3J7, Montréal, Québec, Canada

(Submitted in summer 2021)

#### 7.2.1 ABSTRACT

The superior piezoelectric (PE) performance of devices based on thin films of wurtzite (w)  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys has motivated research efforts to determine the material properties of other alloys of aluminum nitride and rare earth nitride ( $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). The longitudinal PE, elastic and dielectric properties of substitutional  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys have been calculated with density functional perturbation theory. The potential improvements of their PE properties and associated figures of merit are reported. The rare earth elements in the simulations stand for scandium, yttrium and seven lanthanides: lanthanum, neodymium, gadolinium, dysprosium, erbium, ytterbium and lutetium. The structure of the investigated alloys is modeled with special quasi-random  $2\times 2\times 2$  supercells at rare earth nitride fractions  $x$  of 0.0625 and 0.25. The 4f electrons of the lanthanides are incorporated in the pseudopotential core, an approach supported by the standard model of lanthanide chemistry. An increase of the PE stress coefficient  $e_{33}$  and a softening of the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  are found for all investigated alloys for  $x = 0.25$ , when compared to w-AlN. This leads to significant improvements of the PE strain effective coefficient  $d_{33,f}$  of films of these alloys. For  $w\text{-Lu}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ , the  $d_{33,f}$  increases by  $\sim 100\%$  compared to pure w-AlN. Increased displacement-

response internal-strains and Born effective charges are demonstrated for all alloys at  $x = 0.25$ , in a manner consistent with the behavior of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, suggesting shared intrinsic properties for the entire w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloy family. Distortions of the alloy structure, correlated with the ionic radius ( $\text{La} > \text{Nd} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Lu}$ ) of the rare earths, negatively affect their PE properties. At a small fraction  $x = 0.0625$ , the alloys incorporating Sc, Y, Er, Yb and Lu possess PE coupling coefficients  $k_{33,f}^2$  greater than for w-AlN.

### 7.2.2 INTRODUCTION

Wurtzite (w) structure piezoelectric (PE) aluminum nitride (w-AlN) is a common PE material in the manufacture of micro electromechanical systems (MEMS) [C1, C2]. Its ease of deposition as a thin film, excellent electrical properties, high temperature stability and relatively high c-axis texture, effective longitudinal PE stress coefficient of  $d_{33,f} \sim 5 \text{ pm V}^{-1}$  make it a material of choice for applications such as microelectronic filters and sensors. It is desirable to increase the PE activity of w-AlN films while retaining these excellent characteristics to preserve the device's figures of merit. For example, a larger constant strain electric permittivity  $\epsilon_{33}^\eta$  can negatively impact the performance of acoustic resonators [C2].

Substituting part of the aluminum atoms in the metal sub-lattice of w-AlN with the rare earth element scandium to form scandium aluminum nitride alloys (w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) has been demonstrated experimentally to improve the PE properties of w-AlN, for example by increasing the  $d_{33,f}$  coefficient up to  $25 \text{ pm V}^{-1}$  [C3, C4] and improving the power generation figure of merit of optimized MEMS devices [C5]. Since 2008, the scientific community has worked to determine the origin of this giant piezoelectric response to the inclusion of scandium in w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, establish their properties, and replicate the effect in other wurtzite alloys [C6, C5, C7, C8, C9, C10, C11]. Notable results include the discovery of the ferroelectric character of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys [C12] and the potential improvement of the PE activity in w- $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [C13] and quaternary co-doped alloys [C14, C15, C16].

In the case of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , the results of density functional theory (DFT) modeling demonstrate an elastic softening of the alloy and an increased sensitivity of localization of the positively charged Sc and Al atomic sites to strain caused by the competition between coordination states of nitrogen in hexagonal ScN and wurtzite AlN [C7, C8, C9]. Greater Born effective charges associated to the low electronegativity of Sc also contribute to the increased PE activity [C3, C7]. Furthermore, detrimental deviations from the ideal wurtzite structure are minimized by adequate volume matching of the ScN and AlN components [C10]. These findings represent the current model explaining the giant PE activity of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys.

Scandium is the lightest rare earth (RE) element, which also includes yttrium (Y) as well

as the lanthanides (Ln), from lanthanum to lutetium. These elements constitute a family due to their shared electronic structure and chemical properties. The empirical evidence for lanthanide chemistry suggests that these elements possess a progressively filled 4f electron shell composed of localized orbitals that rarely interfere in their bonding properties [C17]. The preferred oxidation number for this group of elements is of +3 [C17] and their low electronegativity favors ionic bonds. Isolated 4f electrons also lead to fascinating optical and magnetic phenomena such as sharp optical transitions and large magnetic moments [C18, C19, C20, C21, C22]. The industrial demand for rare earth elements is predicted to rise sharply in the following years because of their ubiquity in technological applications [C23]. Yttrium and the lanthanides are expected to present similar alloying properties to scandium when forming wurtzite-like structure rare earth nitride and aluminum nitride substitutional alloys ( $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ).

Substitutional alloys of  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  have been the subject of a few studies. Zukauskaite *et al.* demonstrate that c-axis textured solid solutions of  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  can be deposited by reactive co-sputtering on alumina and silicon buffer layers with  $x$  up to 0.22 [C24]. Optical characterization of the films indicate a lowering of the direct bandgap from 6.2 eV to 4.2 eV at  $x = 0.22$ . Mixing enthalpy calculations conclude that the resulting alloy is metastable and that the wurtzite structure of the solid solution is favored energetically over a rock-salt structure [C24] up to  $x \approx 0.8$ . The crystal quality of the PE film is diminished for increasingly elevated concentrations  $x$  but can be improved at high substrate temperatures of the order of 900 °C by enhancing the mobility of Y adatoms [C24] during deposition.

Based on DFT calculations modeling a  $w\text{-Y}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  alloy, Tholander *et al.* show a marked increase of the effective PE coefficient  $d_{33,f}$  from 4.0 pm V<sup>-1</sup> at  $x = 0$  to 12.5 pm V<sup>-1</sup> at  $x = 0.5$  [C10]. As is the case for  $w\text{-Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ , this PE response is the result of a softening of the elastic coefficient  $c_{33}^E$  and strengthening of the stress PE coefficient  $e_{33}$ . The authors also establish that the difference in volumes of the nitride components must be minimized to reduce distortions of the alloys wurtzite structure that degrade the materials PE activity [C10].

In addition, Mayrhoffer *et al.* claim that  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys may possess superior electromechanical coupling coefficients when compared to  $w\text{-AlN}$  [C25]. Their density functional perturbation theory (DFPT) calculations show an increase of 700% and 600% of the PE strain coefficients  $d_{31}$  and  $d_{33}$ , respectively, for  $w\text{-Y}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  compared to  $w\text{-AlN}$  due to a strong softening of the stiffness constants  $c_{\alpha\beta}^E$  and a moderate increase of PE stress constants  $e_{i\alpha}$ . Co-sputtered PE thin films of  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  present significantly improved  $d_{33,f}$  PE coefficients with Y content as  $d_{33,f} = 3.2$  pm V<sup>-1</sup> for  $x = 0.01$  and  $d_{33,f} = 3.7$  pm V<sup>-1</sup> for

$x = 0.06$  when measured with a Berlincourt effect piezometer [C25]. The fabrication of a good quality material is challenging due to an amorphous interface generated because of the reactivity of yttrium to oxygen.

Available studies of the PE properties of w-Ln<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N systems are not as abundant nor has there been an attempt to generalize the PE behavior of w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N to the family of w-RE<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys.

Kabulski, Narang *et al.* report that the inclusion of erbium in w-AlN improves the effective coefficient  $d_{33,f}$  by close to 70% in the case of reactively sputtered w-Er<sub>0.03</sub>Al<sub>0.97</sub>N thin films [C26, C27]. Considering the established model for the PE properties of w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys, such an improvement for this low ErN fraction remains surprising [C26]. PE force microscopy measurements by Hu *et al.* also suggest superior  $d_{33,f}$  for w-Er<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys in another limited study [C28]. As such there is a need for the clarification of the role of Er in w-Er<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys.

The MEMS industry demonstrated interest in alloying w-AlN with LnN compounds by being granted a patent protecting w-Er<sub>x</sub>Sc<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>N alloys thin films claiming modest improvements in the electromechanical coupling coefficient  $k_{33}^2$  of fabricated devices attributed to the PE material [C29].

In a theoretical study, Momida *et al.* also briefly discuss the properties of w-La<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N and report no evident gain in terms of PE coefficients compared to w-AlN as well as severe distortions of the wurtzite structure of the alloy [C30]. However, the study of w-La<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N at lower fractions  $x$  has not been carried out.

In recent studies, w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys have also been reported to possess PE properties superior to that of w-AlN [C31, C32, C33]. Uehara *et al.* measured values of  $d_{33,f} \sim 12$  pm V<sup>-1</sup> for reactively co-sputtered w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N thin films at a fraction of YbN  $x = 0.30$ , approximately twice that measured for w-AlN [C31]. Furthermore, a monotonic lowering of the structural  $c/a$  ratio from 1.60 for w-AlN to 1.54 for w-Yb<sub>0.30</sub>Al<sub>0.70</sub>N is determined through X-ray diffraction analysis. The difficult manufacturing process of the thin films is optimized with a thorough design of experiment; the importance of low operating pressure and high nitrogen fraction of the sputtering atmosphere are suggested.

Hirata *et al.* reproduce these trends with DFT + U modeling [C33]. A significant increase of the dielectric permittivity  $\epsilon_{33}^\eta$  and PE coefficient  $e_{33}$ , as well as a softening of the elastic stiffness  $c_{33}^E$  with YbN fraction in the range  $0 \leq x \leq 0.60$  is reported. Through a primitive cell reduction approximation, the authors show that a strengthening of the Born effective charge  $Z_{33}$  and an increased sensitivity of the wurtzite internal coordinate to strain  $du/d\eta_3$

with YbN fraction  $x$  are the main contributors to the rise of  $e_{33}$ .

In order to generalize the understanding of the PE behavior of w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  to the family of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, the present paper investigates, using density functional perturbation theory (DFPT), the longitudinal elastic stiffness coefficient  $c_{33}^E$ , PE stress coefficient  $e_{33}$  and dielectric permittivity  $\epsilon_{33}^\eta$  properties of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys. The alloys considered include w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , w- $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  and a selection of w- $\text{Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  systems, where  $\text{Ln} \in (\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu})$  for  $x \in (0, 0.0625, 0.25)$  representing pure w-AlN, light and heavy fractions of the REN respectively. An upper REN fraction  $x = 0.25$  was chosen as experimental studies have shown that beyond this fraction difficulties can arise in the manufacture of high quality thin films when  $\text{RE} \neq \text{Sc}$  [C24, C31]. The expected performance of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloy thin films in PE MEMS devices is also discussed after calculating their thin film effective PE coefficient  $d_{33,f}$  as well as their thin film electromechanical coupling coefficient  $k_{33,f}^2$ .

We find that many w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys have better PE properties than w-AlN, particularly those where the rare earth has a minimal ionic radius. Severe distortions of the wurtzite crystal structure are found for  $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}$ . We conclude that w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys remain the most promising for PE device applications.

### 7.2.3 THEORETICAL APPROACH

#### A. Numerical calculations

The present investigation was carried out in the framework of density functional theory (DFT) with the open source code ABINIT v8.08b [C34]. To reduce the computational resources required for the simulations, projector augmented wave (PAW) pseudopotentials are chosen to represent the atomic cores in the alloys [C35]. These pseudopotentials are part of the JTH library [C36], except for the lanthanide pseudopotentials excluding lanthanum, which have been generated and tested as will be specified in section 7.2.3 B. The modern theory of electrical polarization is included in the calculations to find the PE coefficients of the solid [C37]. The Berry phase approach can provide results that are known to be consistent with experimental results in the case of III-V nitrides [C38, C39]. The exchange-correlation energy is treated under the Perdew-Wang local density approximation (LDA-PW) as required for DFPT calculations in the present version of ABINIT with PAW pseudopotentials [C40]. As a reminder, DFPT in ABINIT involves solving the Sternheimer equations to find the second derivative of the energy with respect to strain  $\eta_\alpha$ , electric field  $E_i$  and atomic coordinate displacements  $u_m$  perturbations [C41, C42]. The solutions to these equations can then be

re-expressed as fundamental physical properties such as the Born effective charges [C41, C42].

The model  $2 \times 2 \times 2$  wurtzite supercell structures for the considered  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys are presented in Fig. 7.1. In the case of  $x = 0.25$ , a special quasi-random structure (SQS) was generated with a Monte Carlo anneal algorithm [C43, C44]. Pair coordination figures up to the 4th shell and triplets up to the 2nd shell were considered for the construction of the SQS, and a sufficient anneal time and temperature ensured the choice of an optimal metal sub-lattice configuration.

The simulated wurtzite structures are fully relaxed with a Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization technique [C45] to a level of internal forces below  $10^{-5} \text{ Ha Bohr}^{-1}$ . The bandgap, volumes and lattice parameters  $a$  and  $c$  are then determined for each simulated  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  system. To ensure a meaningful calculation of the linear response of the system to a perturbation of the electric field, the bandgaps for all considered structures are calculated and determined to be greater or equal to 1.4 eV. The linear responses to strain  $\eta_\alpha$ , electric field  $E_i$  and atomic displacements  $u_m$  are calculated with DFPT and then used to construct the linear elastic, dielectric permittivity and PE tensors [C42, C41].

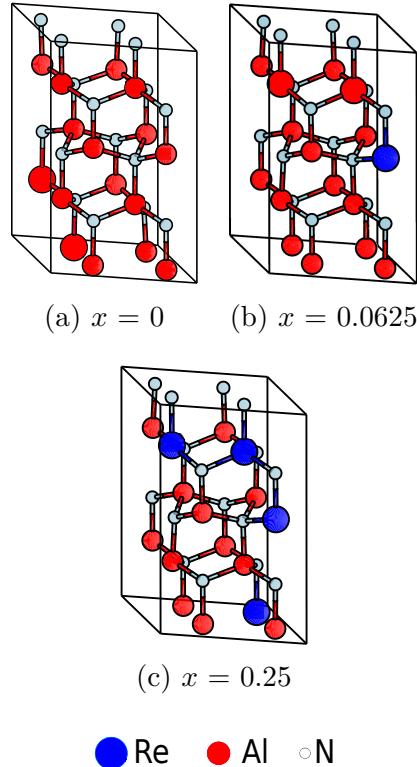


FIGURE 7.1 Schematic representation of the modeled  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  supercells for REN fractions  $x$ .

The numerical convergence parameters of an even spread  $4 \times 4 \times 4$  k-point grid in the spirit of

the Monkhost-Pack method [C46], energy cutoff of 30 Ha and double grid cutoff of 130 Ha are chosen to limit the numerical convergence error under  $\approx 1\%$  for the calculated elastic, dielectric, and PE properties.

For density functional theory calculations, the ions are usually considered immobile. Because of this the temperature  $T$  of the simulated structure is considered equivalent to  $T = 0$  °K. Following the methodology of Tasnadi *et al.* in the case of PE w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys [C7], it is assumed that temperature effects related to phonon processes are negligible for the properties considered in this study.

## B. Lanthanides pseudopotentials and testing

Modeling the behavior of lanthanide elements remains particularly challenging because of the strong electron correlation effects of the 4f shells and the complex, relativistic character of the lanthanide electronic structure [C47]. DFT calculations with 4f elements must carefully consider how to treat these localized electrons, the degree of sophistication of the modeling depending on the physical properties investigated. Popular options include the use of corrections to the base theory like treating the electron correlation with the Hubbard model (DFT+U) [C48, C49, C50, C51, C33] or dynamical mean-field theory [C51]. However, as our DFT + U test calculations on w- $\text{Gd}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys demonstrated (not shown here), for large alloy systems the increased computational complexity of these methods can lead to self-consistent cycle instabilities attributed to local energy minima. Also, the choice of correct U and J terms in DFT + U is critical to obtain realistic results and these are usually determined by fitting them to experimental data. A simpler approach pioneered by Hasegawa and Yanase in a study on Gd-pnictides is to include the 4f electrons in the pseudopotential core resulting in the 4f-in-core (4fc) approximation [C52, C53, C51].

In order to lighten the computational load of the calculations and still circumvent the problematic nature of the 4f shell electrons in w- $\text{Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, the 4fc approximation is employed in this study. The main assumption is that after the lanthanide chemically bonds and adopts a +3 oxidation number, the 4f shell recedes under the core 5s and 5p electronic shells and no longer interacts with its chemical environment [C17]. As a consequence, the alloy is expected to possess the properties of a semiconductor, similar to w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  or w- $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . This semiconductor behavior is observed for rock-salt structure lanthanide nitride compounds like SmN, GdN DyN, ErN, HoN and EuN [C54, C19], suggesting that the 4f electrons are indeed well shielded by the core electrons. As a difference in electric polarization is the result of a current of charge between two states of the solid involving the valence electrons and ion cores [C37], this approach is expected to provide accurate PE data

for w-Ln<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N substitutional alloys.

The 4fc lanthanide pseudopotentials utilized in this study are constructed with ATOMPAW v4.0 [C55, C56]. This software generates projector and basis functions consistent with all-electron calculations needed for PAW pseudopotentials. The pseudopotentials are constructed following the ATOMPAW manual [C56] with the scalar-relativistic approximation, LDA-PW exchange-correlation, a logarithmic radial grid and the Vanderbilt Besselshape projector options. The 4f shell is included in the frozen core with an electron occupation number corresponding to that of the +3 RE ions. These pseudopotentials have been graciously provided by collaborators, as noted in the acknowledgment.

As a test of the constructed pseudopotentials, the lattice parameter  $a$  and bulk moduli  $B$  of rock-salt structure lanthanide nitride compounds were calculated and compared with available data from the literature (Table 7.1) [C54, C57]. The resulting lattice parameters are within  $\approx 0.1$  Å of experimental values. The bulk moduli vary greatly between studies. Our calculated bulk moduli overestimate the experimental values obtained by fitting data from powder X-ray diffraction experiments [C57] but remain of the same order of magnitude. These results suggest that lanthanide 4fc pseudopotentials are accurate enough to gain valuable insights when studying the properties of w-Ln<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys.

TABLE 7.1 Calculated lattice parameters  $a$  and bulk moduli  $B$  of rock-salt lanthanide nitride compounds, compared to experimental and theoretical results found in the literature. The considered error of our results is below 1% and stated explicitly in parentheses or related to the last significant digit for the literature data.

	This study		Exp.		Theory	
	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$a$ [C54] (Å)	$B$ [C57] (GPa)	$a$ [C54] (Å)	$B$ [C54] (GPa)
NdN	5.08	158	5.13	146(12)	5.24	140, 197
GdN	4.89	179	4.97	171(4)	5.08	150, 111
DyN	4.81	188	4.90	174(6)	5.03	160, 121
ErN	4.74	196	4.84	179(8)	5.00	160, 56
YbN	4.68	206	4.78	189(9)	4.79	190, 136
LuN	4.65	209	4.76	165(8)	4.87	170, 183

## C. Important definitions

The usual constitutive equations of piezoelectricity as well as important relationships between various physical parameters are defined in Eqs. (7.1)-(7.5) for further reference, utilizing the common Voigt notation for the indices and Einstein notation for tensor summations [C58]:

$$\sigma_\alpha = c_{\alpha\beta}^E \eta_\beta - e_{\alpha i} E_i, \quad (7.1)$$

$$D_i = e_{i\alpha} \eta_\alpha + \epsilon_{ij}^\eta E_j, \quad (7.2)$$

$$\eta_\alpha = s_{\alpha\beta}^E \sigma_\beta + d_{\alpha i} E_i, \quad (7.3)$$

$$D_i = d_{i\alpha} \sigma_\alpha + \epsilon_{ij}^\sigma E_j, \quad (7.4)$$

$$c_{\alpha\beta}^D - c_{\alpha\beta}^E = e_{\alpha i} (\epsilon^\eta)_{ij}^{-1} e_{j\beta}. \quad (7.5)$$

Superscripts here indicate a quantity kept constant.  $\sigma_\alpha$ ,  $\eta_\alpha$ ,  $E_i$ ,  $D_i$  and  $\epsilon_{ij}$  are the stress, strain, electric field, charge displacement field and electric permittivity tensor elements respectively.  $s_{\alpha\beta}$  and  $c_{\alpha\beta}$  are the elastic compliance and stiffness components at constant  $E$  or  $D$  fields.

In ABINIT, the elastic coefficients  $c_{\alpha\beta}^E$ , PE coefficients  $e_{i\alpha}$  and electric permittivities  $\epsilon_{ij}^\eta$  are represented as linear functions of fundamental quantities according to the relationships Eqs. (7.6)-(7.8), in SI units, where  $\delta$  represents the Kronecker delta [C42, C41]:

$$\epsilon_{ij}^\eta = \left[ -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial E_j} + \epsilon_0 \delta_{ij} \right]_\eta = \epsilon_{ij}^{\eta,u} + \Omega_0^{-1} Z_{im} (K)_{mn}^{-1} Z_{nj}, \quad (7.6)$$

$$c_{\alpha\beta}^E = \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\beta \partial \eta_\alpha} \right]_E = c_{\alpha\beta}^{E,u} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{\alpha m} (K)_{mn}^{-1} \Lambda_{n\beta} = c_{\alpha\beta}^{E,u} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{\alpha m} \Gamma_{m\beta}, \quad (7.7)$$

$$e_{i\alpha} = -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial \eta_\alpha} = e_{i\alpha}^u + \Omega_0^{-1} Z_{im} (K)_{mn}^{-1} \Lambda_{n\alpha} = e_{i\alpha}^u + \Omega_0^{-1} Z_{im} \Gamma_{m\alpha}. \quad (7.8)$$

The fundamental quantities are the Born effective charges  $Z_{m\alpha}$ , force-response internal-strains  $\Lambda_{m\alpha}$ , force constant matrix  $K_{mn}$  and the frozen ion (at constant atomic coordinates  $u_m$  with no relaxation) stiffness coefficients  $c_{\alpha\beta}^{E,u}$ , PE coefficients  $e_{i\alpha}^u$  and dielectric permittivities  $\epsilon_{ij}^{\eta,u}$  [C42, C41]. These fundamental quantities are defined as Eqs. (7.9)-(7.14) in terms of the energy per unit of unperturbed volume  $\tilde{E}$  and the volume  $\Omega_0$  of the unperturbed simulation domain:

$$K_{mn} = \Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_n \partial u_m} \right]_{E,\eta}, \quad (7.9)$$

$$\epsilon_{ij}^{\eta,u} = \left[ -\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial E_j} + \epsilon_0 \delta_{ij} \right]_{\eta,u}, \quad (7.10)$$

$$c_{\alpha\beta}^{\mathbf{E},u} = \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_\beta \partial \eta_\alpha} \right]_{\mathbf{E},u}, \quad (7.11)$$

$$Z_{mi} = -\Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_m \partial E_i} \right]_\eta, \quad (7.12)$$

$$\Lambda_{m\alpha} = -\Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial u_m \partial \eta_\alpha} \right]_{\mathbf{E}}, \quad (7.13)$$

$$e_{i\alpha}^u = - \left[ \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial E_i \partial \eta_\alpha} \right]_u. \quad (7.14)$$

Finally, the symmetry of the force constant matrix  $K_{mn}$  and its pseudo-inverse  $(K^{-1})_{mn}$  leads to the compacted notation (right side) of Eqs. (7.6)-(7.8) thanks to the following relationship in matrix representation [C59, C41]:

$$\Gamma_{\alpha m} = \Lambda_{\alpha n} (K)_{nm}^{-1} = \left[ (K)_{mn}^{-1} \Lambda_{n\alpha} \right]^\top, \quad (7.15)$$

where  $\Gamma_{\alpha m}$  are the displacement-response internal-strain components and  $^\top$  denotes a matrix transpose. While  $\Lambda_{m\alpha}$  can be regarded as the force that an atom will experience following a strain perturbation,  $\Gamma_{\alpha m}$  represents the displacement of this atom following the strain perturbation.

To discuss the expected performance of w-RE<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N PE thin films in devices, the effective PE strain coefficient  $d_{33,f}$  and the electromechanical coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  of a thin film clamped by its substrate are calculated according to the definitions of Eqs. (7.16)-(7.17) [C14, C60]:

$$d_{33,f} = \frac{e_{33}}{c_{33}^{\mathbf{E}}}, \quad (7.16)$$

$$k_{33,f}^2 = \frac{e_{33}^2}{c_{33}^D \epsilon_{33}^{\eta}}. \quad (7.17)$$

### 7.2.4 RESULTS

The calculated Kohn-Sham bandgap  $E_g$  results are presented in figure S1 of the supplementary material [C61]. For all systems investigated,  $E_g \geq 1.4$  eV. As a result the DFPT calculations involving electric field perturbations are valid. In DFT the Kohn-Sham bandgaps calculated with the LDA-PW functional underestimate the experimental values and this is also observed here. For example, in the case of w-AlN  $E_g = 4.4$  eV, when a value closer to 6.2 eV is observed experimentally [C24]. The results indicate that  $E_g$  monotonically decreases with  $x$  for all w-RE <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N systems, as is the case for example in w-Y <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N alloys [C24]. As for the dependence on the RE element,  $E_g$  monotonically decreases with atomic number Z from Sc to La, then increases up to Lu. This trend is correlated with the ionic radius of the RE element (Table 7.3) and indicates that distortions to the crystal structure may detrimentally affect  $E_g$ .

It became apparent following the calculations that severe distortions of the wurtzite structure for w-La<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N eliminate the wurtzite symmetry of the  $c_{\alpha\beta}^E$ ,  $e_{i\alpha}$ , and  $\epsilon_{ij}^\eta$  coefficients. As a consequence, this dataset is not included in Figs. 7.2-7.6. A lesser but important symmetry breaking also occurs in the w-Nd<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N alloy, as discussed below. This suggests inherent difficulties in fabricating PE w-Ln <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N alloys with a high fraction  $x$  for the lighter lanthanides with larger ionic radii.

The calculated stiffness coefficients  $c_{33}^E$  of w-RE <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N alloys are presented in figure 7.2. For all considered RE, an important softening of  $c_{33}^E$  occurs that is more pronounced with increased REN fraction  $x$ . For example,  $c_{33}^E = 372$  GPa, 337 GPa, 234 GPa for  $x = 0, 0.0625, 0.25$ , respectively, in the case of w-Gd <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. The choice of RE element has little effect in comparison, aside from a slight softening of  $c_{33}^E$  with rising Z, except when crossing RE = Nd.

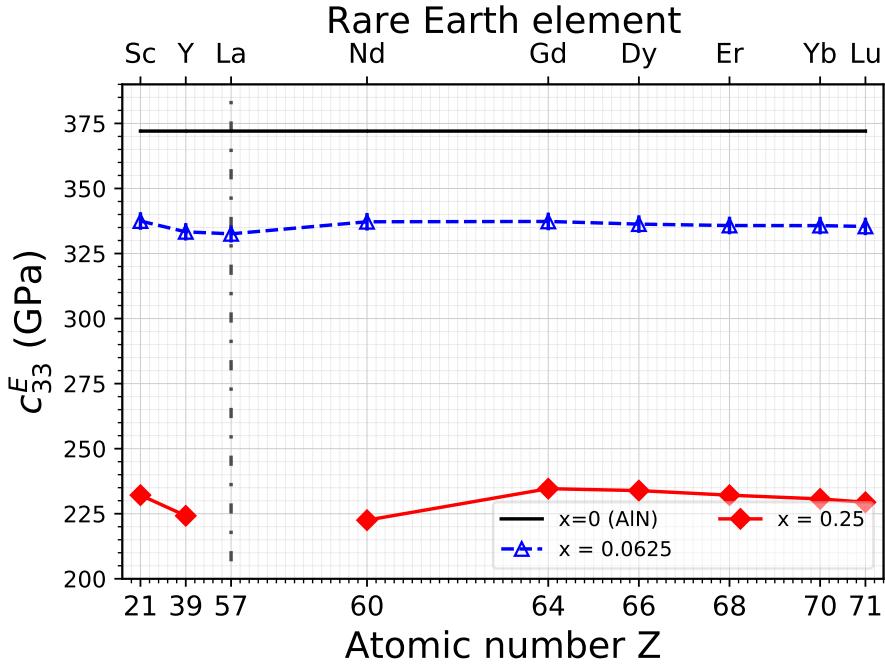


FIGURE 7.2 Calculated  $c_{33}^E$  stiffness coefficients of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction  $x$ .

As for the PE  $e_{33}$  coefficients of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys (Fig. 7.3), when  $x = 0.0625$  only the case RE = Sc presents an appreciable improvement of PE activity; in this case  $e_{33} = 1.76 \text{ C m}^{-2}$  that is superior to the base  $e_{33} = 1.69 \text{ C m}^{-2}$  of w-AlN. Aside from a small 'dent' when RE = La, the other results follow a convex curve with Z. The minimum for RE = Nd is of  $e_{33} = 1.60 \text{ C m}^{-2}$ . This same overall trend is found for  $x = 0.25$ , again with a minimum for RE = Nd, and here all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys posses greater PE  $e_{33}$  coefficients than that of w-AlN.

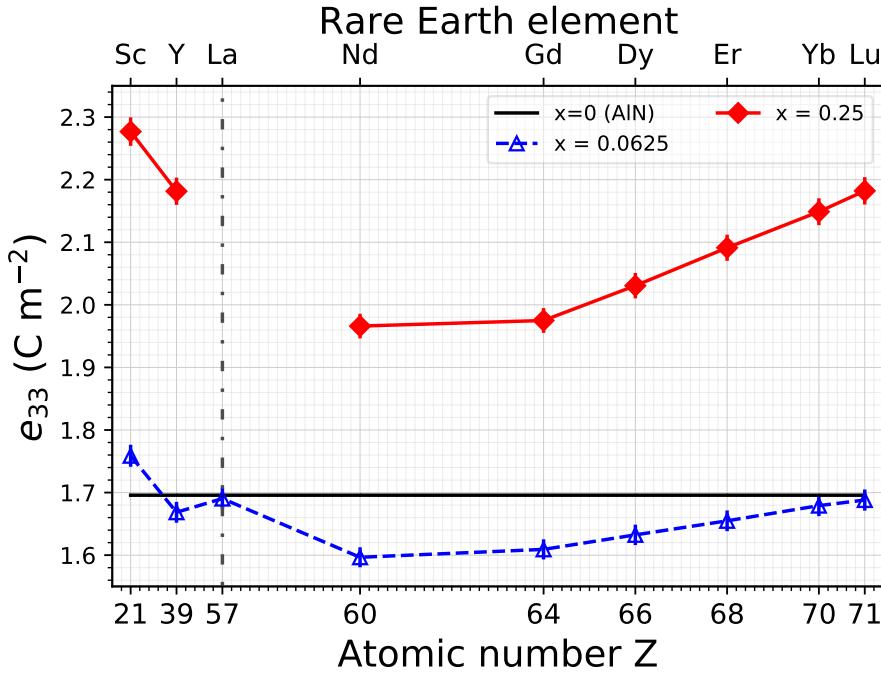


FIGURE 7.3 Calculated  $e_{33}$  PE strain coefficients of  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys as a function of RE element, atomic number  $Z$  and REN fraction  $x$ .

The longitudinal relative dielectric permittivity  $\epsilon_{r,33}^\eta$  (Fig. 7.4) rises monotonically with  $Z$  until  $\text{RE} = \text{La}$  and then decreases monotonically with  $Z$  at both  $x = 0.0625$  and  $x = 0.25$ .  $\epsilon_{33}^\eta$  also rises monotonically with  $x$  for all alloys considered.

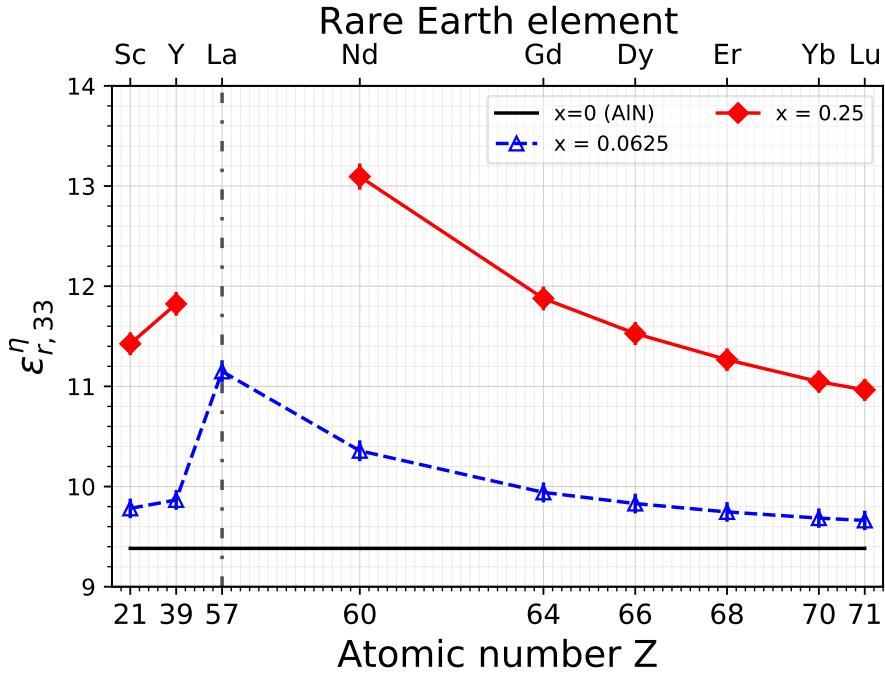


FIGURE 7.4 Calculated  $\epsilon_{r,33}^\eta$  static relative permittivity coefficients of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction  $x$ .

Experimentally, the measured longitudinal PE coefficient  $d_{33,f}$  is the effective response of a clamped PE thin film. The use of Eq. (7.16) with the available data for  $e_{33}$  and  $c_{33}^E$  leads to Fig. 7.5. For all RE elements, there is a monotonic rise of  $d_{33,f}$  with the REN fraction  $x$ , although the gains at  $x = 0.25$  eclipse those at  $x = 0.0625$ . At both concentrations the relationships  $d_{33,f}$  vs  $Z$  follow a convex curve with minima at w- $\text{Nd}_{0.063}\text{Al}_{0.938}\text{N}$  of  $d_{33,f} = 4.73 \text{ pm V}^{-1}$  and w- $\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  of  $d_{33,f} = 8.42 \text{ pm V}^{-1}$ .

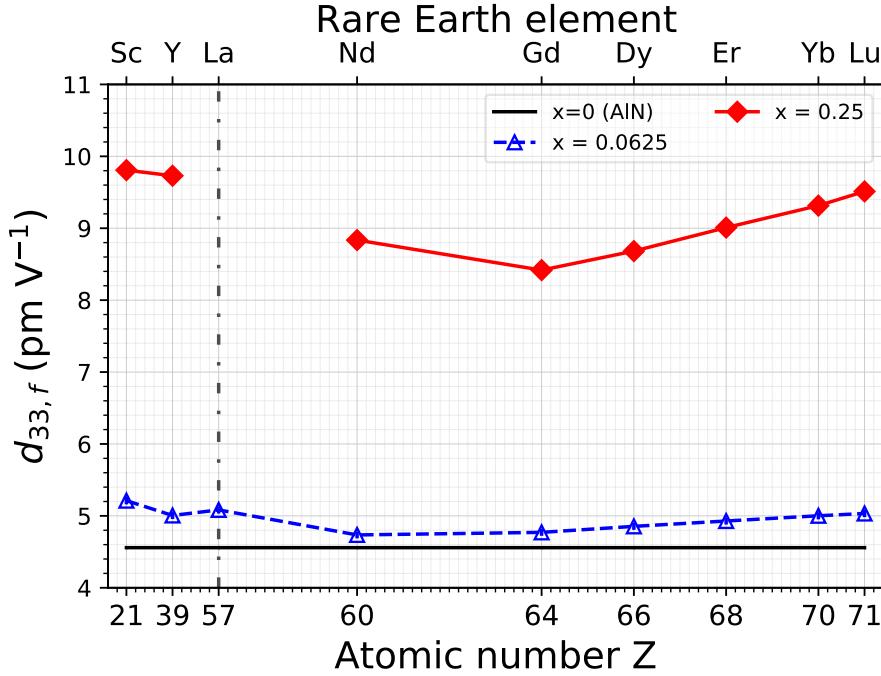


FIGURE 7.5 Effective piezoelectric coefficient  $d_{33,f}$  of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction  $x$ .

Finally, by assuming a wurtzite symmetry and employing Eq. (7.17) the longitudinal thin film electromechanical coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  can be calculated for the studied w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys (Fig. 7.6). At  $x = 0.0625$  only a few alloys, where RE = Sc, Y, Er, Yb and Lu possess a greater  $k_{33,f}^2$  in comparison with  $k_{33,f}^2 = 8.51\%$  for w-AlN. At  $x = 0.25$ , all systems possess a  $k_{33,f}^2 > 8.51\%$ . The  $k_{33,f}^2$  is greatest for the w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys at both concentrations, with  $k_{33,f}^2 = 9.57\%, 18.08\%$ , for  $x = 0.0625, 0.25$ , respectively. Again both trends follow convex curves with atomic number Z, with minima at RE = Nd.

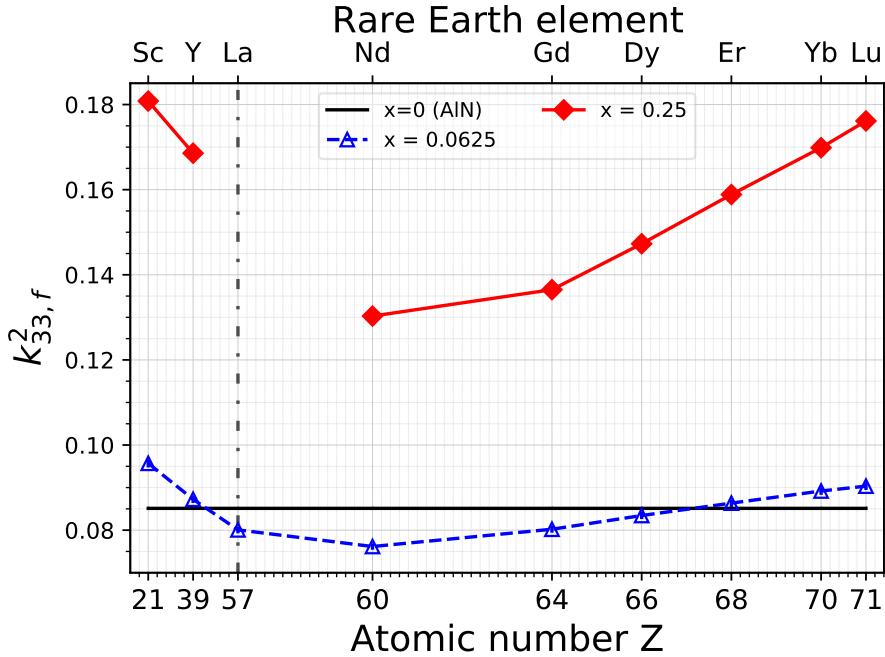


FIGURE 7.6 Effective coupling coefficient  $k_{33,f}^2$  of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction  $x$ .

It must be noted that a significant influence of the atomic number Z on the coefficients  $e_{33}$ ,  $\epsilon_{33}^\eta$ ,  $d_{33,f}$ ,  $k_{33,f}^2$  is found for the investigated alloys. Elements with higher Z have a more positively charged nucleus as well as extra electrons that can fill progressively higher energy electronic shells. This results in well-established trends where the atomic and ionic radii increase with the period of the element and decrease with Z within a same element block of the periodic table. As can be appreciated from the top of Table 7.3, the +3 RE ion radii [C17, C62] follow these trends, with the radius rising from Sc to La and then dropping from La to Lu. For lanthanides, this trend is called the lanthanide contraction [C17]. The impact of the +3 ionic radius on the properties of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys will be discussed further in sections 7.2.5 B and 7.2.5 C.

## 7.2.5 DISCUSSION

### A. Discussion of results and comparison with the literature

Table 7.2 compiles the available  $c_{33}^E$ ,  $e_{33}$ ,  $\epsilon_{33}^\eta$ ,  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  properties from the literature [C8, C63, C2, C26, C33, C31] for w- $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  and w- $\text{Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, as well as reference data for w-AlN and w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys, and then compares this data to the results of our

study. This is done to discuss the validity of the methodology and establish a basis for further analysis.

All obtained quantities and trends compare well with the results of past studies except in the case RE = Er, where the experimentally measured  $d_{33,f} = 10\text{-}15 \text{ pm V}^{-1}$  of w-Er<sub>0.03</sub>Al<sub>0.97</sub>N is 2-3 times greater than the calculated results for w-Er<sub>0.0625</sub>Al<sub>0.9375</sub>N.

TABLE 7.2 Comparison of experimental (xp) and theoretical (th) results from the literature with those of the present work (pw). The estimated error for the values is of 1% (pw) or is related to the last significant digit.

	$c_{33}^E$ (GPa)	$e_{33}$ (C m <sup>-2</sup> )	$\epsilon_{r,33}^\eta$	$d_{33,f}$ (pm V <sup>-1</sup> )	$k_{33,f}^2$ (%)
w-AlN, pw	372	1.69	9.38	4.56	8.51
w-AlN, th [C8]	385	1.46		4.33	
w-AlN, xp [C2]	395	1.55	9.5	3.92	6.5
w-AlN, xp [C63]	370	1.48	10.1	4	6.16
w-AlN, xp [C31]	330			7.0	
w-AlN, xp [C25]			10.0	~3.2	
w-Sc <sub>0.0625</sub> Al <sub>0.9375</sub> N, pw	337	1.76	9.78	5.01	9.57
w-Sc <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N, pw	232	2.27	11.4	9.81	18.1
w-Sc <sub>0.0625</sub> Al <sub>0.9375</sub> N, th [C8]	353	1.53		4.33	
w-Sc <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N, th [C8]	264	2.03		7.69	
w-Sc <sub>0.09</sub> Al <sub>0.91</sub> N, xp [C63]	326	1.94	12.4	5.95	9.53
w-Sc <sub>0.15</sub> Al <sub>0.85</sub> N, xp [C63]	270	2.14	14.1	7.93	12
w-Y <sub>0.0625</sub> Al <sub>0.9375</sub> N, pw	333	1.67	9.87	5.01	8.72
w-Y <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N, pw	224	2.18	11.8	9.73	16.9
w-Y <sub>0.06</sub> Al <sub>0.94</sub> N, th [C25]		1.5			
w-Y <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N, th [C25]		1.8			
w-Y <sub>0.06</sub> Al <sub>0.94</sub> N, xp [C25]			12.0	3.7	
w-Er <sub>0.0625</sub> Al <sub>0.9375</sub> N, pw	335	1.65	9.74	4.92	8.63
w-Er <sub>0.03</sub> Al <sub>0.97</sub> N, xp [C26]				10-15	
w-Yb <sub>0.0625</sub> Al <sub>0.9375</sub> N, pw	335	1.68	9.68	5.00	8.92
w-Yb <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N, pw	230	2.15	11.0	9.31	17.0
w-Yb <sub>0.11</sub> Al <sub>0.89</sub> N, th [C33]	290	1.7	10	5.9	10
w-Yb <sub>0.22</sub> Al <sub>0.78</sub> N, th [C33]	240	2.0	12	8.3	14
w-Yb <sub>0.10</sub> Al <sub>0.90</sub> N, xp [C31]	290			7.5	
w-Yb <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> N, xp [C31]	240			11.0	

The methodologies, tools and measurement techniques vary greatly between studies. For

theoretical methods, the exchange-correlation functional is often the generalized gradient approximation [C8, C33, C25] instead of the LDA-PW. In addition the modeled metallic sub-lattice can be assumed to differ in the placement of the RE atoms. Experimentally, the sputtering conditions can affect the crystalline quality of the thin films and PE measurements can be based on the Berlincourt effect [C25, C31], laser Doppler vibrometry [C26] or electrical characterization [C63]. Thus it can be argued that in most cases the varying methodology can explain the observed differences in the results. A comparative study based on a unique methodology to assess the precise dependence of the PE, elastic, and dielectric properties of w-RE<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys on the RE element is still lacking.

As stated by Kabulski *et al.* the laser Doppler vibrometry measurements on w-Er<sub>0.03</sub>Al<sub>0.97</sub>N may have overestimated its value of  $d_{33,f}$  [C26]. A possible explanation of their PE measurement results is that the sputtered Er atoms, because of their heavy mass and energy, influence the thin film growth process leading to an improved crystalline quality. A sub-optimal PE activity could then be corrected and the typical  $d_{33,f} \sim 5 \text{ pm V}^{-1}$  of w-AlN would ultimately be overestimated by the measurement method, hence the obtained values. Kabulski *et al.* state that the sputtering pressure for their experiments was 45 mTorr [C26], which is far from the more typical values of the order of 1 mTorr for quality w-AlN based thin films [C25, C63, C31].

The trend of  $\epsilon_{33}^\eta$  vs the REN fraction  $x$  (Fig. 7.4) is consistent with the literature data of table 7.2 for RE = Sc, Yb [C33, C63]. The RE elements possess more electrons that can be polarized by electric fields and this is taken into account in their pseudopotentials, explaining in part this rise of  $\epsilon_{33}^\eta$  with  $x$ .

The softening of the stiffness  $c_{33}^E$  coefficient found for the w-RE<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys (Fig. 7.2) is also reported in the literature for RE = Sc, Y, Yb both experimentally and theoretically [C33, C31, C8, C7, C63, C10]. In the case of scandium, this softening is attributed to a flattening of the energy landscape of the alloy as a function of its structural parameters caused by the structural phase competition between hexagonal ScN and w-AlN [C7].

Finally, the increase of the  $e_{33}$  PE coefficient with REN fraction  $x$  (Fig. 7.2) is also reported elsewhere for RE = Sc, Y, Yb [C8, C33, C25]. As stated previously, for both w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N and w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys it is argued that the increased Born effective charges and sensitivity  $du/d\eta_3$  with fraction  $x$  are the main contributors to the increase of  $e_{33}$  [C7, C33]. Furthermore in the case of w-Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys, Tasnadi *et al.* claim that it is the competition for the coordination state of nitrogen between the hexagonal structure of ScN and wurtzite structure of AlN that causes the rise of  $du/d\eta_3$ .

The use of 4fc pseudopotentials in the case of the w-Ln<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N alloys leads to well behaved

results that are consistent with the established trends for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  and w- $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys and experimental data for w- $\text{Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. This suggests that a methodology based on 4fc pseudopotentials can be useful to investigate the PE properties of lanthanide bearing compounds.

### B. Decomposition analysis of $e_{33}$ , $c_{33}^E$ and $\epsilon_{33}^\eta$

An explanation of the observed trends in section 7.2.4 as well as its compatibility with the current model for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloy properties remain to be established.

In order to identify the root cause of the variations of  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{33}^\eta$  as a function of the REN fraction  $x$  as well as the RE element, these coefficients are decomposed in terms of the fundamental quantities of Eqs. (7.9)-(7.14) and their linear expansions of Eqs. (7.6)-(7.8) (Table 7.3). The fraction of  $x = 0.25$  was chosen for this analysis to accentuate the intensity of the phenomena contributing to the properties of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. The analysis for w-AlN is also included as a reference for  $x = 0$ . As a reminder, while the +3 ion radius of La remains for comparisons, the dataset of the w- $\text{La}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloy was excluded because its structure lacked wurtzite symmetry.

Table 7.3 is organized as follows: In the upper part of the table, structural data on the cell parameters  $a_1$ ,  $a_2$  and  $c$ , their average ratio  $c/a$  and the corresponding volume of the simulation domain  $\Omega_0$  is provided for all investigated w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  systems. The difference between the two  $a$  parameters of the distorted wurtzite-like cell  $\Delta a$  is also presented. This is followed by the separation of  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{33}^\eta$  in terms of their relaxed and clamped contributions. The statistics for the force-response internal-strain terms  $\Lambda_{3m,z}$  the Born effective charges  $Z_{3m,M,z}$  and the displacement-response internal-strain terms  $\Gamma_{3m,z}$  with contributions in the  $z$  axis for each atom are then provided. These are separated according to the metallic ( $M$ ), aluminum ( $\text{Al}$ ), RE and nitrogen ( $\text{N}$ ) atom populations. Finally, the two bottom rows of the table present the fraction of  $\Lambda_{3m}\Gamma_{m3}$  and  $Z_{3m}\Gamma_{m3}$  attributed to the  $z$  contributions in order to discuss the effects of deviations from the wurtzite structure.

The effect of the distortions resulting from deviations from a perfect wurtzite structure can be discussed in three ways using Table 7.3. The difference  $\Delta a$  is a first indication that the w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys deviate from a perfect wurtzite symmetry where  $\Delta a = 0$ . In addition, the standard deviations of the fundamental quantities  $s(\Lambda_{3m})$ ,  $s(Z_{3m})$  and  $s(\Gamma_{m3})$  for each type of atom also quantify the extent of the differences in their chemical environment that lead to the distortions. Finally, the fractions  $(Z_{3m,z}\Gamma_{m3,z})/(Z_{3m}\Gamma_{m3})$  and  $(\Lambda_{3m,z}\Gamma_{m3,z})/(\Lambda_{3m}\Gamma_{m3})$  shoud be 100 % for a perfect wurtzite structure, as is the case for w-AlN.

TABLE 7.3 Structural properties and decomposition of  $e_{33}$ ,  $c_{33}^E$  and  $\epsilon_{r,33}^\eta$  for the investigated w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys according to Eqs. (7.6)-(7.8). Å and e are the angstrom and the elementary charge respectively.  $\mu()$  and  $s()$  denote the average and standard deviation respectively. The error for all values is estimated to be of the last significant figure (e.g.  $\pm 0.001$  Å for  $a_1$ ). The +3 ion radius data corresponds to a coordination number of 6 to enable comparisons.

Element	Al	Sc	Y	La	Nd	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
Z	13	21	39	57	60	64	66	68	70	71
+3 Ion radius (pm) [C17, C62]	54	75	90.0	103.2	98.3	93.8	91.2	89.0	86.8	86.1
$a_1$ (Å)	3.087	3.192	3.265		3.292	3.269	3.259	3.249	3.239	3.234
$a_2$ (Å)	3.087	3.199	3.254		3.252	3.250	3.247	3.237	3.237	3.234
$\Delta a$ (Å)	0.000	-0.007	0.012		0.040	0.019	0.012	0.006	0.002	0.000
$c$ (Å)	4.941	4.979	5.107		5.236	5.158	5.122	5.089	5.061	5.049
$c/a$	1.601	1.558	1.567		1.600	1.583	1.574	1.568	1.563	1.561
$\Omega_0$ (Å <sup>3</sup> )	326.3	352.7	377.0		391.7	381.2	376.7	372.5	368.5	366.5
$c_{33}^E$ (GPa)	372	232	224		223	235	234	232	231	229
$c_{33,u}^E$ (GPa)	472	387	372		367	376	379	383	386	387
$\Omega_0^{-1} \Lambda_{3n} \Gamma_{n3}$ (GPa)	100	155	148		145	142	146	150	155	157
$e_{33}$ (C m <sup>-2</sup> )	1.70	2.28	2.18		1.97	1.97	2.03	2.09	2.15	2.18
$e_{33}^u$ (C m <sup>-2</sup> )	-0.37	-0.47	-0.46		-0.55	-0.52	-0.49	-0.47	-0.44	-0.43
$\Omega_0^{-1} Z_{3m} \Gamma_{m3}$ (C m <sup>-2</sup> )	2.07	2.75	2.64		2.52	2.50	2.52	2.56	2.59	2.61
$\epsilon_{r,33}^\eta$	9.38	11.43	11.82		13.09	11.88	11.53	11.27	11.05	10.96
$\epsilon_{r,33}^u$	4.55	5.19	5.31		5.77	5.45	5.34	5.24	5.16	5.13
$(\epsilon_0 \Omega_0)^{-1} Z_{3m} (K^{-1})_{mn} Z_{n3}$	4.84	6.23	6.51		7.32	6.43	6.19	6.02	5.89	5.84
$\mu(\Lambda_{3n,M,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	12.88	14.08	13.27		12.88	13.06	13.48	13.86	14.18	14.33
$s(\Lambda_{3n,M,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	0	3.81	5.68		6.23	6.19	6.14	6.09	6.02	6
$\mu(\Lambda_{3n,RE,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	19.00	19.25			17.97	19.86	20.61	21.24	21.75	22.00
$s(\Lambda_{3n,RE,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )		2.47	4.24		5.57	5.13	4.79	4.47	4.20	4.08
$\mu(\Lambda_{3n,Al,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	12.88	12.44	11.28		10.28	10.80	11.10	11.39	11.66	11.77
$s(\Lambda_{3n,Al,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	0	2.52	4.67		5.32	4.76	4.53	4.31	4.11	4.00
$\mu(\Lambda_{3n,N,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	-12.88	-14.08	-13.27		-12.20	-13.06	-13.48	-13.86	-14.18	-14.33
$s(\Lambda_{3n,N,z})$ (eV Å <sup>-1</sup> )	0.01	2.16	3.06		4.16	3.41	3.19	3.04	2.88	2.81
$\mu(Z_{3m,M,z})$ (e)	2.672	2.831	2.842		2.912	2.852	2.832	2.817	2.804	2.800
$s(Z_{3m,M,z})$ (e)	0	0.208	0.323		0.436	0.358	0.322	0.289	0.257	0.243
$\mu(Z_{3m,RE,z})$ (e)		3.005	3.074		3.181	3.059	3.017	2.983	2.952	2.942
$s(Z_{3m,RE,z})$ (e)		0.219	0.339		0.382	0.381	0.364	0.340	0.312	0.297
$\mu(Z_{3m,Al,z})$ (e)	2.672	2.774	2.765		2.822	2.783	2.771	2.762	2.754	2.752
$s(Z_{3m,Al,z})$ (e)	0	0.176	0.291		0.429	0.339	0.298	0.262	0.230	0.216
$\mu(Z_{3m,N,z})$ (e)	-2.672	-2.831	-2.842		-2.912	-2.852	-2.832	-2.817	-2.804	-2.800
$s(Z_{3m,N,z})$ (e)	0	0.182	0.118		0.180	0.145	0.137	0.130	0.124	0.122
$\mu(\Gamma_{m3,M,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)	49.16	66.08	65.61		62.66	62.29	63.03	63.91	64.64	64.96
$s(\Gamma_{m3,M,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)	0.03	70.31	87.66		101.54	86.00	83.19	81.98	80.52	80.23
$\mu(\Gamma_{m3,RE,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)		170.40	168.48		123.79	151.94	161.24	168.36	172.20	174.19
$s(\Gamma_{m3,RE,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)		45.69	96.33		128.57	100.42	91.37	84.09	77.30	74.37
$\mu(\Gamma_{m3,Al,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)	49.16	31.30	31.31		42.29	32.41	30.30	29.09	28.78	28.56
$s(\Gamma_{m3,Al,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)	0.03	29.94	53.08		87.97	58.63	49.84	44.11	40.03	38.54
$\mu(\Gamma_{m3,N,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)	-49.16	-66.08	-65.61		-62.66	-62.29	-63.03	-63.91	-64.64	-64.96
$s(\Gamma_{m3,N,z})$ (10 <sup>-2</sup> Å)	0.03	58.52	69.68		97.43	70.30	66.11	65.16	64.44	64.74
$(\Lambda_{3m,z} \Gamma_{m3,z}) / (\Lambda_{3m} \Gamma_{m3})$ (%)	100.0	98.4	96.0		88.7	94.3	95.6	96.5	97.2	97.5
$(Z_{3m,z} \Gamma_{m3,z}) / (Z_{3m} \Gamma_{m3})$ (%)	100.0	99.9	100.0		101.1	100.4	100.2	100.0	99.9	99.9

We begin the analysis by discussing the general effect of increasing the REN fraction  $x$  on the properties of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys in comparison to those of w-AlN.

For all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys, a significant increase of the lattice parameters  $a$ ,  $c$  and of the volume  $\Omega_0$  of the simulation domain is found. This is understood as the response of the wurtzite structure to the increased size of the RE ions. In addition, except for RE = Nd, the structural  $c/a$  ratio is lower than that of w-AlN. This is expected for w- $\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ , and has been noted before [C3, C64]. The  $c/a$  ratio will be further discussed in section 7.2.5 C. Furthermore, all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys present significant distortions of the wurtzite structure, as seen by the significant values of  $\Delta a$ , standard deviations of the properties, and the fundamental quantity fractions  $(Z_{3m,z}\Gamma_{m3,z})/(Z_{3m}\Gamma_{m3})$  and  $(\Lambda_{3m,z}\Gamma_{m3,z})/(\Lambda_{3m}\Gamma_{m3})$ .

The analysis of the contributions to the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  shows that an intrinsic softening of  $c_{33}^{E,u}$  occurs for all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys, by around 100 GPa. Also, the relaxation term is increased by  $\sim 50$  GPa.

In addition, for all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys the change of the  $e_{33}^E$  PE coefficient when compared to w-AlN can mostly be explained by a rise of the relaxation term by  $\sim 0.55 \text{ C m}^{-2}$ . A less important reduction of the clamped  $e_{33}^u$  is also responsible for the observed trend. These trends have been established previously for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  and w- $\text{Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys when considering the results of a primitive cell reduction analysis [C7, C33].

The increased dielectric permittivities  $\epsilon_{33}^\eta$  of the w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys, when compared to w-AlN, can be explained by both a rise of the atomic relaxation contribution and, to a lesser extent, the rise of the electronic dielectric permittivity  $\epsilon_{33}^{\eta,u}$ . The differences for these contributions between w-AlN and the w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys vary between 0.58 to 1.22 for  $\epsilon_{33}^{\eta,u}$  and 1 to 2.42 for the relaxation terms.

In order to investigate further the differences between the relaxation terms of  $c_{33}^E$ ,  $e_{33}^E$  and  $\epsilon_{33}^\eta$  for w-AlN and the w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys, the fundamental quantities  $\Lambda_{3n,z}$ ,  $Z_{3m,z}$  and  $\Gamma_{m3,z}$  are now discussed.

For all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys, a slight decrease of the average force-response internal-strain component  $\mu(\Lambda_{3n,Al,z})$  of the Al atoms is found when compared to that of w-AlN. In addition, the RE atoms present higher values of  $\mu(\Lambda_{3n,RE,z})$ . For example, in the case of w- $\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$   $\mu(\Lambda_{3n,RE,z}) = 19.00 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$  while  $\mu(\Lambda_{3n,Al,z}) = 12.88 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$  for w-AlN. These results imply that, on average, the RE atoms experience a much greater force following the deformation of the solid than aluminum atoms in the alloys. The two effects lead to a slight increase of  $\mu(\Lambda_{3n,M,z})$  except for the case where RE = Nd.

As for the Born effective charges  $Z_{3m,z}$ , all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys possess  $\mu(Z_{3m,RE,z})$ ,  $\mu(Z_{3m,Al,z})$

and  $|\mu(Z_{3m,N,z})|$  averages superior to the  $\mu(Z_{3m,Al,z})$  and  $|\mu(Z_{3m,N,z})|$  of w-AlN. This is particularly the case for  $\mu(Z_{3m,RE,z}) \sim 3 e$ , which is interpreted as a consequence of the lower electronegativity of the RE atoms compared to that of aluminum.

Finally, all w- $RE_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys present stronger average displacement-response internal-strain values  $\mu(\Gamma_{m3,M,z})$  when compared to the result for w-AlN, by  $\sim 28\%$ . The  $\Gamma_{m3,RE,z}$  of the RE atoms seem to more than make up for low values of  $\Gamma_{m3,Al,z}$  in the alloys. This implies that the RE atoms are more mobile than aluminum when the alloy is submitted to strain along the  $c$  axis. The same can be said for the nitrogen atoms considering the values of  $\Gamma_{m3,N,z}$ . Considering the definition of  $\Gamma_{\alpha m}$  (Eq. (7.15)) and the low relative variation of the  $\mu(\Lambda_{3n,z})$  terms when compared to the corresponding variation of the  $\mu(\Gamma_{m3,z})$  terms, it is expected that the elements of the pseudo-inverse  $(K^{-1})_{mn}$  of the w- $RE_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys are superior to those of w-AlN.

In summary, the more important relaxation terms of the w- $RE_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys in comparison to w-AlN can mostly be explained by their greater Born effective charges and displacement-response internal-strain components  $\Gamma_{m3,RE,z}$  and  $|\Gamma_{m3,N,z}|$ .

The similarity of the changes in properties for w- $RE_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys when compared to w-AlN is striking. This strongly suggests that the entire w- $RE_xAl_{1-x}N$  alloy family shares some intrinsic properties. In particular, since a softening of the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  and large values of  $\mu(\Gamma_{m3,M,z})$  (conceptually similar to  $du/d\eta_3$ ) are found for all w- $RE_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys, it can be argued that the structural phase competition between hexagonal REN and w-AlN of w- $Sc_xAl_{1-x}N$  [C7] is a general feature of w- $RE_xAl_{1-x}N$  alloys.

Differences between the properties of w- $RE_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys remain to be addressed. In general there is a correlation between the properties and the +3 RE ion radii, for the group composed of w- $Sc_{0.25}Al_{0.75}N$  and w- $Y_{0.25}Al_{0.75}N$  as well as the group of w- $Ln_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys. This radius rises with the period of the element and then drops following the lanthanide contraction, as discussed previously. While not strictly respected when comparing the properties of w- $Y_{0.25}Al_{0.75}N$  to certain w- $Ln_{0.25}Al_{0.75}N$  alloys, or in some cases for the heavily distorted w- $Nd_{0.25}Al_{0.75}N$  alloy, the trend is still apparent.

This is the case with the structural properties  $\Omega_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  and  $c$  because the wurtzite structure of the alloy must accommodate progressively larger ions. As will be presented in section 7.2.5 C, the +3 RE ion radius increases with the  $c/a$  ratio.

The deviations from a wurtzite structure, as indicated by  $\Delta a$ , the standard deviations  $s()$  of the properties as well as the fractions  $(Z_{3m,z}\Gamma_{m3,z})/(Z_{3m}\Gamma_{m3})$  and  $(\Lambda_{3m,z}\Gamma_{m3,z})/(\Lambda_{3m}\Gamma_{m3})$  fractions are also correlated with the +3 RE ion radius. All these indicators suggest large

distortions for the w-Nd<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N alloy, with for example a significant  $\Delta a = 0.040 \text{ \AA}$  and significant contributions to  $\Lambda_{3m}\Gamma_{m3}$  and  $Z_{3m}\Gamma_{m3}$  associated to atomic displacements not along the  $z$  direction.

As for the fundamental quantities  $\Lambda_{3n,z}$ ,  $Z_{3m,z}$  and  $\Gamma_{m3,z}$ , the average of the force-response internal-strain components  $\mu(\Lambda_{3n,M,z})$  as well as the corresponding modulus of  $\mu(\Lambda_{3n,N,z})$  drop slightly with the RE ion Radius, indicating lower overall forces felt by the atoms when the supercell is strained along the  $c$  axis.

In addition, the average Born effective charges  $\mu(Z_{3m,M,z})$  and  $|\mu(Z_{3m,N,z})|$  rise slightly with the RE ion radius.

Finally, in the case of the average displacement-response internal-strain components, the  $\mu(\Gamma_{m3,RE,z})$  and  $|\mu(\Gamma_{m3,N,z})|$  terms are smaller for greater RE ion radius. The rare earth atoms seem to transfer some of their mobility to the aluminum atoms as  $\mu(\Gamma_{m3,Al,z})$  rises with the RE ion radius.

### C. Discussion on the c/a ratio and +3 RE ion radius of the w-RE<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N alloys

A low  $c/a$  ratio is often associated with greater  $e_{33}$  PE coefficients for wurtzite structure alloys [C65, C11, C9, C10] and is a sign of the increased hexagonal phase character of the alloy. Figure 7.7 was plotted in order to verify if this trend holds in the case of the w-RE<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N alloys. The  $c/a$  ratio of the modeled alloys is well correlated to the PE coefficient  $e_{33}$  except for the case of RE = Nd. It can be argued following the discussion of section 7.2.5 B that the severe distortions of the wurtzite structure associated with the w-Nd<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N alloy breaks the observed trend.

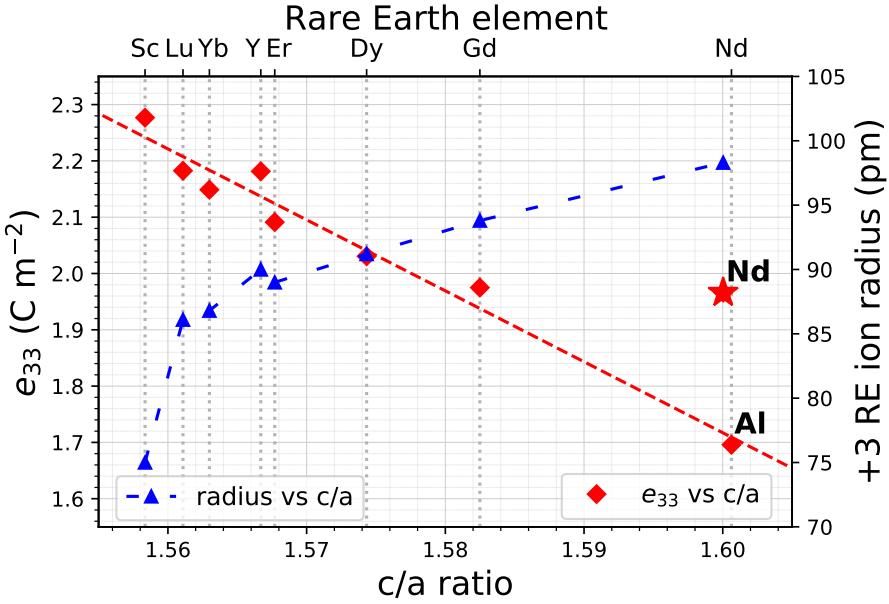


FIGURE 7.7 PE coefficient  $e_{33}$  and +3 RE ion radius as a function of the  $c/a$  ratio and RE element for the investigated w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  substitutional alloys. The data for w-AlN was added as a reference and is labeled by (Al) to differentiate it from w- $\text{Nd}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  (Nd). When excluding the w- $\text{Nd}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloy, the linear regression of the  $e_{33}$  vs  $c/a$  data gives the following equation, with an  $R^2 = 0.96$ :  $-12.60 \cdot c/a + 21.88$ .

Furthermore, for all w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys involving lanthanides and yttrium, there is a clear linear trend between the  $c/a$  ratio and the ionic radius of the RE elements (Fig. 7.7). This supports the conclusion that deviations from the wurtzite structure are detrimental to the hexagonal character of the alloy and are responsible for the increase of the  $c/a$  ratio. The data point for w- $\text{Sc}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  also suggests that below a threshold  $\sim 85$  pm the  $c/a$  ratio is much less sensitive to changes of the RE ion radius.

It is expected that the larger the RE ion radius is, the greater the volume of the hexagonal phase of the REN. Considering that the degradation of the PE coefficient  $e_{33}$  is then also correlated to this volume, our results are consistent with the volume matching condition of the constituent nitrides of wurtzite-like alloys proposed by Tholander *et al.* [C10].

#### D. Implication of results for PE devices

The calculated figures of merit  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  (Figs. 7.5-7.6) permit to assess the benefits of manufacturing PE MEMS devices with w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloy thin films. At a REN fraction  $x = 0.0625$ , all studied w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys offer a superior longitudinal actuation potential

over w-AlN because of the mild increase in the  $d_{33,f}$ , *e.g.*  $\sim 10\%$  for w-Yb<sub>0.0625</sub>Al<sub>0.9375</sub>N. The calculated  $k_{33,f}^2$  values at  $x = 0.0625$  indicate, however, that only w-RE<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys where RE = Sc, Y, Er, Yb, Lu may provide advantages over w-AlN for applications requiring the conversion of electrical energy in mechanical energy or vice versa. In addition, for a fraction  $x = 0.25$ , all investigated w-RE<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys may beneficially replace w-AlN in devices when actuation or energy conversion is of prime importance.

If the established trends hold for other w-Ln<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys, the case where RE = Tm may also present advantages over w-AlN at  $x = 0.0625$ . For a fraction  $x = 0.25$ , other nitrides such as HoN and EuN may be alloyed with w-AlN and result in improved  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  properties. In general, the current results suggest that the heavier lanthanide elements should be favored to maximize the performance of PE devices.

Because of the superior values of  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  in addition to the limited distortions of the wurtzite cell found for w-Sc<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys at both  $x = 0.0625$  and  $x = 0.25$  it is clear that w-Sc<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys remain the most promising alloys of the w-RE<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N family in terms of fabricating high performance PE devices based on PE thin films. However, other w-RE<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys may prove to be suitable alternatives for certain applications. For example, the high cost of scandium may be a more important consideration than the overall performance of the device.

### 7.2.6 CONCLUDING REMARKS

In summary, this work presents a comparative study of the longitudinal properties  $c_{33}^E$ ,  $e_{33}$  and  $\epsilon_{33}^\eta$  as well as the PE thin film figures of merit  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  for a wide selection of w-RE<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N substitutional alloys. The REN fraction of the alloys is of  $x = 0.0625$  and  $x = 0.25$  and the chosen RE elements are Sc, Y, La, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, and Lu. The results are compared to the properties of standard w-AlN.

The results are obtained with density functional perturbation theory modeling in ABINIT applied to wurtzite-like supercells incorporating 4f-in-core lanthanide pseudopotentials. Initial calculations on rock-salt lanthanide nitrides and comparisons of the main results with the data in the literature suggest that this methodology can be trusted to establish trends for the PE behavior of w-Ln<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys.

The well established softening of the stiffness coefficient  $c_{33}^E$  and the increase of the PE coefficient  $e_{33}$ , as well as the rise of the dielectric permittivity  $\epsilon_{33}^\eta$  of w-Sc<sub>*x*</sub>Al<sub>1-*x*</sub>N alloys with increased ScN fraction  $x$  are reproduced and these effects are also demonstrated for all investigated w-RE<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N alloy systems.

The decomposition of  $c_{33}^E$ ,  $e_{33}$  and  $\epsilon_{33}^\eta$  according to linear theory suggests that heightened Born effective charges  $Z_{3m,z}$  and displacement-response internal-strain components  $\Gamma_{m3,z}$  are responsible for the observed trends in the case of  $c_{33}^E$  and  $e_{33}$ . A softening of the clamped stiffness coefficient  $c_{33}^{E,u}$  and increased modulus of the clamped PE coefficient  $e_{33}^u$  also contribute to these trends. Similar trends found for all considered w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys lead to the conclusion that this family of materials shares intrinsic alloy properties. The PE stress coefficient  $e_{33}$  decreases in a well correlated manner with the structural  $c/a$  ratio for all considered w- $\text{RE}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloys, excluding the highly distorted w- $\text{Nd}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$  alloy.

Evidence of distortions of the wurtzite-like structure of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys by lanthanides with large ionic radii is also presented. The importance of these distortions is correlated positively to the size of the +3 RE ions following the lanthanide contraction. It is argued that these distortions degrade the PE activity of w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys in a manner consistent with a volume matching condition between w-AlN and the corresponding hexagonal REN established previously.

The calculated figures of merit  $d_{33,f}$  and  $k_{33,f}^2$  indicate that at a moderate REN fraction  $x = 0.25$  several w- $\text{RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys present advantages over w-AlN for PE device applications and may serve as alternatives to w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys. w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys remain the optimal choices in terms of performance.

### 7.2.7 ACKNOWLEDGEMENT

We thank Eric Bousquet and Wou Lian of the Université de Liège for providing us with the 4fc lanthanide pseudopotentials for our study.

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Discovery grants RGPIN-2016-06417, RGPIN-04352-14, RGPIN-2016-06666) and the Fonds de Recherche du Québec - Nature et Technologies (FRQ-NT) through an industrial innovation scholarship (Grant 185853). Computations were made on the MP2 supercomputer from Université de Sherbrooke and the CEDAR supercomputer, managed by Calcul Québec and Compute Canada (RAC dbu-931-aa). The operation of these supercomputers is funded by the Canada Foundation for Innovation (CFI), the Ministère de l'Économie et de l'Innovation du Québec (MEI) and the FRQ-NT.

### 7.2.8 REFERENCES

- [C1] H. Conrad, J. U. Schmidt, W. Pufe, F. Zimmer, T. Sandner, H. Schenk, and H. Lakner, “Aluminium nitride: a promising and fully CMOS compatible piezoelectric material for MOEMS applications,” *Proc. SPIE*, vol. 7362, pp. 165 – 174, 2009.
- [C2] P. Muralt, J. Antifakos, M. Cantoni, R. Lanz, and F. Martin, “Is there a better material for thin film BAW applications than AlN?,” *Proc. IEEE Ultrasonics Symp. 2005*, vol. 1, pp. 315–320, 2005.
- [C3] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 593–596, 2009.
- [C4] M. Akiyama, K. Kano, and A. Teshigahara, “Influence of growth temperature and scandium concentration on piezoelectric response of scandium aluminum nitride alloy thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 162107, 2009.
- [C5] M. Akiyama, K. Umeda, A. Honda, and T. Nagase, “Influence of scandium concentration on power generation figure of merit of scandium aluminum nitride thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, p. 021915, 2013.
- [C6] S. Fichtner, T. Reimer, S. Chemnitz, F. Lofink, and B. Wagner, “Stress controlled pulsed direct current co-sputtered  $Al_{1-x}Sc_xN$  as piezoelectric phase for micromechanical sensor applications,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 11, p. 116102, 2015.
- [C7] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, “Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite  $Sc_xAl_{(1-x)}N$  alloys,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 137601, 2010.
- [C8] M. A. Caro, S. Zhang, T. Riekkinen, M. Ylilammi, M. A. Moram, O. Lopez-Acevedo, J. Molarius, and T. Laurila, “Piezoelectric coefficients and spontaneous polarization of ScAlN,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, p. 245901, 2015.
- [C9] P. Daoust, V. Gosselin, P. Desjardins, R. Masut, and M. Côté, “Ab initio piezoelectric properties of  $Al_{0.5}Sc_{0.5}N$ : Impact of alloy configuration on the  $d_{33,f}$  piezoelectric strain coefficient,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, p. 055402, 2017.
- [C10] C. Tholander, I. A. Abrikosov, L. Hultman, and F. Tasnadi, “Volume matching condition to establish the enhanced piezoelectricity in ternary  $(Sc,Y)_{0.5}(Al,Ga,In)_{0.5}N$  Alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 094107, 2013.

- [C11] A. Py-Renaudie, P. Daoust, M. Côté, P. Desjardins, and R. A. Masut, “Ab initio piezoelectric properties of wurtzite ZnO-based alloys: Impact of the  $c/a$  cell ratio,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 4, p. 053601, 2020.
- [C12] S. Fichtner, N. Wolff, F. Lofink, L. Kienle, and B. Wagner, “AlScN: A III-V semiconductor based ferroelectric,” *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 11, p. 114103, 2019.
- [C13] S. Manna, K. R. Talley, P. Gorai, J. Mangum, A. Zakutayev, G. L. Brennecke, V. Stevanović, and C. V. Ciobanu, “Enhanced Piezoelectric Response of AlN via CrN Alloying,” *Phys. Rev. Applied*, vol. 9, p. 034026, 2018.
- [C14] C. Tholander, F. Tasnadi, I. Abrikosov, L. Hultman, J. Birch, and B. Alling, “Large piezoelectric response of quaternary wurtzite nitride alloys and its physical origin from first principles,” *Phys. Rev. B.*, vol. 92, p. 174119, 2015.
- [C15] Y. Iwazaki, T. Yokoyama, T. Nishihara, and M. Ueda, “Highly enhanced piezoelectric property of co-doped AlN,” *Applied Physics Express*, vol. 8, no. 6, p. 061501, 2015.
- [C16] T. Yokoyama, Y. Iwazaki, Y. Onda, T. Nishihara, Y. Sasajima, and M. Ueda, “Effect of Mg and Zr co-doping on piezoelectric AlN thin films for bulk acoustic wave resonators,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 61, no. 8, pp. 1322–1328, 2014.
- [C17] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Inorganic Chemistry: A Textbook Series, Wiley, 2013. pp. 9-22.
- [C18] Y. J. Zhang, H.-L. Shi, S. Wang, P. Zhang, and R. Li, “Electronic structure and magnetic coupling properties of Gd-doped AlN: First-principle calculations,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 77, pp. 345 – 349, 2010.
- [C19] F. Natali, B. Ludbrook, J. Galipaud, N. Plank, S. Granville, A. Preston, B. L. Do, J. Richter, I. Farrell, R. Reeves, S. Durbin, J. Trodahl, and B. Ruck, “Epitaxial growth and properties of GdN, EuN and SmN thin films,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 3-4, pp. 605–608, 2012.
- [C20] Y. Ishizu, K. Tsuji, Y. Harada, T. Kita, Y. Chigi, T. Nishimoto, H. Tanaka, M. Kobayashi, T. Nishihara, and H. Izumi, “Resonant indirect excitation of Gd<sup>3+</sup> in AlN thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 173508, 2014.
- [C21] Y. Chen, X. Shi, J. Yang, and Y. Chen, “Growth and optical properties of gadolinium aluminum nitride thin films,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 3-4, pp. 1040–1042, 2012.
- [C22] A. Dar and A. Majid, “DFT study of cerium doped aluminum nitride,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 1, p. 10101, 2015.

- [C23] S. Massari and M. Ruberti, “Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies,” *Resources Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 36–43, 2013.
- [C24] A. Žukauskaitė, C. Tholander, J. Palisaitis, P. O. Å. Persson, V. Darakchieva, N. B. Sedrine, F. Tasnádi, B. Alling, J. Birch, and L. Hultman, “ $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  thin films,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 42, p. 422001, 2012.
- [C25] P. M. Mayrhofer, H. Riedl, H. Euchner, M. Stoger-Pollach, P. H. Mayrhofer, A. Bittner, and U. Schmid, “Microstructure and piezoelectric response of  $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  thin films,” *Acta Mater.*, vol. 100, pp. 81 – 89, 2015.
- [C26] A. Kabulski, V. R. Pagan, and D. Korakakis, “Erbium alloyed aluminum nitride films for piezoelectric applications,” *Materials Res. Soc.*, vol. 1129, p. 902, 2008.
- [C27] V. Narang and D. Korakakis, “Effects of erbium alloying on the structural and piezoelectric properties of aluminum nitride thin films annealed under extreme thermal conditions,” *Materials Res. Soc.*, vol. 1519, 2013.
- [C28] X. Hu, Z. Tai, and C. Yang, “Preparation and characterization of Er-doped AlN films by RF magnetron sputtering,” *Mater. Lett.*, vol. 217, pp. 281–283, 2018.
- [C29] K. J. Grannen, I. Ionash, C. Feng., T. Lamers, and J. Choy, “Bulk acousticwave resonator having piezoelectrc layer with multiple dopants,” 2015. US Patent 9,136,819 B2.
- [C30] H. Momida, A. Teshigahara, and T. Oguchi, “Strong enhancement of piezoelectric constants in  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ : First-principles calculations,” *AIP Advances*, vol. 6, no. 6, p. 065006, 2016.
- [C31] M. Uehara, Y. Amano, S. A. Anggraini, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, “Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 11, pp. 16029–16036, 2021.
- [C32] T. Yanagitani and J. Jia, “ScAlN polarization inverted resonators and enhancement of kt2 in new YbAlN materials for BAW devices,” *IEEE Int. Ultrason. Symp.*, pp. 894–899, 2019.
- [C33] K. Hirata, Y. Mori, H. Yamada, M. Uehara, S. A. Anggraini, and M. Akiyama, “Significant Enhancement of Piezoelectric Response in AlN by Yb Addition,” *Materials*, vol. 14, no. 2, 2021.
- [C34] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouzec, J.-M. Beukena, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Cal

- iste, M. Côté, F. Dahm, F. D. Pieve, M. Delaveau, M. D. Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. L. Janssen, S. L. Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. L. A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. V. Setten, B. V. Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. Zwanziger, “Recent developments in the ABINIT software package,” *Computer Phys. Comm.*, vol. 205, pp. 106–131, 2016.
- [C35] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [C36] F. Jollet, M. Torrent, and N. Holzwarth, “Generation of projector augmented-wave atomic data: A 71 element validated table in the xml format,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 185, no. 4, pp. 1246–1254, 2014.
- [C37] R. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 1651, 1993.
- [C38] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous Polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Phys. Rev. B.*, vol. 56, p. R10024(R), 1997.
- [C39] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Accurate calculation of polarization-related quantities in semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 193201, 2001.
- [C40] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, 1992.
- [C41] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, “Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035105, 2005.
- [C42] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035117, 2005.
- [C43] A. Zunger, S. Wei, L. Ferreira, and J. Bernard, “Special Quasirandom Structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 353, 1990.
- [C44] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Chen, and Z. Liu, “Efficient stochastic generation of Special Quasirandom Structures,” *CALPHAD*, vol. 42, pp. 13–18, 2013.
- [C45] C. Broyden, “The convergence of a class of double-rank minimization algorihtms: 2. the new algorithm,” *IMA J. Appl. Math.*, vol. 6, pp. 222–231, 1970.

- [C46] H. Monkhorst and J. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [C47] M. Dolg, *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*. Wiley, 2015. p. preface.
- [C48] S. Belhachi, “The effect of d and f states of ytterbium on the electronic and magnetic properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Yb}_x\text{N}$ : DFT+ U study,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 32, no. 10, p. 1850119, 2018.
- [C49] S. Belhachi, S. Amari, and B. Bouhafs, “Electronic structure and magnetic ordering in gadolinium-doped algan from lsda + u calculations,” *IJCMSSE*, vol. 07, no. 03, p. 1850019, 2018.
- [C50] P. Larson, W. R. L. Lambrecht, A. Chantis, and M. van Schilfgaarde, “Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA +  $U$  approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 045114, 2007.
- [C51] L. Peters, I. Di Marco, P. Thunström, M. I. Katsnelson, A. Kirilyuk, and O. Eriksson, “Treatment of 4f states of the rare earths: The case study of TbN,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 205109, 2014.
- [C52] A. Hasegawa and A. Yanase, “Energy Band Structures of Gd-Pnictides,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 42, no. 2, pp. 492–498, 1977.
- [C53] R. Pollet, C. Clavaguéra, and J.-P. Dognon, “Ultrasoft pseudopotentials for lanthanide solvation complexes: Core or valence character of the 4f electrons,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 16, p. 164103, 2006.
- [C54] F. Natali, B. Ruck, N. Plank, H. Trodahl, S. Granville, C. Meyer, and W. Lambrecht, “Rare-earth mononitrides,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1316–1360, 2013.
- [C55] N. Holzwarth, A. Tackett, and G. Matthews, “A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 135, no. 3, pp. 329–347, 2001.
- [C56] M. Torrent and W. Holzwarth, *A user’s guide for the atompaw code*. CAE, Wake Forest University, 2010.
- [C57] E. Ehrenreich-Petersen, M. B. Nielsen, and M. Bremholm, “Experimental equation of state of 11 lanthanide nitrides (NdN to LuN) and pressure induced phase transitions in NdN, SmN, EuN, and GdN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 13, p. 135902, 2020.
- [C58] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer Berlin Heidelberg, 2008. pp. 423-444.

- [C59] D. Vanderbilt, “Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains, and electric fields: Notes relevant to the anaddb module of abinit,” 2004. unpublished. Available from <https://flex.phys.tohoku.ac.jp/texi/abinit/Theory/lr.pdf>.
- [C60] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer Berlin Heidelberg, 2008. pp. 351–376.
- [C61] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/> PUBLICATION LINK MUST BE INSERTED HERE.
- [C62] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. 100 Key Points, Taylor & Francis, 2012. p. 12-11.
- [C63] M. Moreira, J. Bjurström, I. Katardjev, and V. Yantchev, “Aluminum scandium nitride thin-film bulk acoustic resonators for wide band applications,” *Vacuum*, vol. 86, no. 1, pp. 23–26, 2011.
- [C64] C. Hoglund, J. Birch, B. Alling, J. Barenco, Z. Czigany, P. O. A. Persson, G. Wingqvist, A. Zukauskaite, and L. Hultman, “Wurtzite structure  $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy: Structural characterization and first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 123515, 2010.
- [C65] H. Momida and T. Oguchi, “Effects of lattice parameters on piezoelectric constants in wurtzite materials: A theoretical study using first-principles and statistical-learning methods,” *Appl. Phys. Express*, vol. 11, no. 4, p. 041201, 2018.

### 7.3 Introduction des résultats expérimentaux

Les résultats théoriques présentés dans ce chapitre ont motivé des travaux expérimentaux de dépôt et de caractérisation de couches minces d'alliages substitutifs en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride d'ytterbium ( $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). Le but de ces travaux était de vérifier si les alliages  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ont une activité PÉ supérieure au nitride d'aluminium. Les résultats de ces travaux préliminaires sont présentés en annexe D.

Les couches minces de nitride d'aluminium en phase wurtzite ( $w\text{-AlN}$ ) et de  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sont fabriquées par pulvérisation magnétron réactive. Elles sont ensuite caractérisées avec les méthodes de diffraction rayon X, microscopie électronique en transmission et vibrométrie laser Doppler.

Il est démontré en annexe que des couches minces piézoélectriques de  $w\text{-AlN}$  de bonne qualité cristalline peuvent être déposées avec des installations de base. De plus, il est argumenté qu'une couche mince d'alliage  $w\text{-Yb}_{0.08}\text{Al}_{0.92}\text{N}$  a été fabriquée avec succès.

Il est espéré que ce travail préliminaire encourage la continuation de la recherche expérimentale sur les alliages  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Il est attendu que de nombreuses découvertes résulteraient de l'étude de leurs propriétés physiques.

## CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'expérience acquise lors des travaux théoriques présentés aux chapitres 5-7 a fait ressortir certains aspects de la modélisation des alliages substitutifs en phase wurtzite de nitrure de terres rares et de nitrure d'aluminium ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) qui méritent d'être discutés. La discussion de ces thèmes a pour objectif de mieux situer les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (TFD) dans le domaine large de la modélisation de matériaux, d'identifier des pistes d'amélioration de la méthodologie et aussi de mettre en valeur des opportunités de recherche.

Dans un premier temps, la recherche de la capacité à prédire les propriétés des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  avec une exactitude prédictive est abordée. En particulier, il sera question du problème de la taille restreinte du domaine de simulation demandée par la TFD.

Par la suite, des raffinements possibles de la méthodologie de TFD sont discutés. On cherche à déterminer l'effet de la température sur les propriétés piézoélectriques (PÉ) des alliages et à modéliser les propriétés magnétiques des lanthanides.

### 8.1 Modélisation à plus grande échelle du comportement PÉ des alliages $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Les travaux du chapitre 5 suggèrent que l'ampleur de l'instabilité structurale expliquant les propriétés longitudinales des alliages substitutifs de nitrure d'aluminium et de nitrure de scandium en phase wurtzite ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) dépend de la configuration de son sous-réseau métallique [158].

De plus, au chapitre 6 il est argumenté qu'une contrainte résiduelle  $\sigma_R$  appliquée sur une couche mince PÉ de  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  affecte ses propriétés PÉ, diélectriques et élastiques.

Finalement, au chapitre 7 il a été démontré que les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  en général partagent les tendances des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  pour ce qui est des propriétés longitudinales PÉ, diélectriques et élastiques et que ces propriétés sont affectées par la taille de l'ion +3 de TR.

Ces résultats présentent tous des propriétés intrinsèques aux alliages substitutifs PÉ, *i.e.* les propriétés de cristaux parfaits. Il a été possible de reproduire le comportement PÉ observé d'un point de vue macroscopique, notamment l'élévation du coefficient PÉ longitudinal effectif  $d_{33,f} \approx 25 \text{ pm V}^{-1}$  pour une fraction  $x \approx 0.4$  [7, 45]. Ceci suggère que les propriétés macroscopiques des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et par extension  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sont majoritairement dictées par la constitution intrinsèque du matériau.

L'exploration de l'effet de variables comme la configuration du sous-réseau métallique, la contrainte  $\sigma_R$  et l'élément de terre rare substituant l'aluminium sur les propriétés PÉ des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  fait partie d'un processus d'ingénierie des matériaux (*design of materials*) dont les objectifs sont une meilleure compréhension de la physique du matériau et l'optimisation de ce dernier pour une application technologique. Les avantages d'une telle architecture d'un matériau sont multiples. Elle apporte de l'information difficile à sonder expérimentalement, comme les quantités fondamentales à coordonnées atomiques constantes des alliages PÉ. Elle offre un degré de contrôle supérieur aux montages expérimentaux excluant de possibles contaminations et dégradations d'échantillons. Finalement elle permet carrément de remplacer certaines expériences réduisant potentiellement les coûts de recherche. Ainsi on peut argumenter que l'ingénierie des matériaux est une partie essentielle du développement de matériaux technologiques.

Malgré l'information recueillie sur le comportement intrinsèque des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , les études mettent en évidence les contraintes informatiques de la modélisation d'alliages PÉ avec la TFD. Un problème majeur est celui de la taille limitée du domaine de simulation qui ne peut pas rigoureusement représenter un alliage réel. Par conséquent, il est admis que la prédiction exacte de résultats expérimentaux est peu probable.

Il est vrai que l'usage de structures quasi aléatoires spéciales (SQS) élimine partiellement le besoin d'un large domaine de simulation, mais cette méthode est mieux habilitée au calcul de quantités scalaires comme les propriétés énergétiques de matériaux et peut créer des asymétries artificielles pour les quantités tensorielles des alliages substitutifs [136, 51].

La méthode *ab initio* de TFD dans son implémentation de traitement d'ondes planes périodiques demande des ressources informatiques qui sont fonction du cube de la taille  $N$  du système modélisé quantifiée par le nombre d'électrons ce qui est symbolisé par  $O(N^3)$  [167, 168]. L'expansion en perturbation de la TFD, la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD) est encore plus exigeante, car le calcul des perturbations énergétiques de deuxième ordre doit être fait pour des couples d'atomes, multipliant le temps total de calcul par un facteur combinatoire [156].

De ce fait, il est rare de rencontrer une étude TFD sur des cristaux de plus de quelques centaines d'atomes. Le système modélisé dans les travaux de recherche théoriques sur les alliages PÉ à base de nitrure d'aluminium comporte plutôt  $3\times 3\times 3$  à  $4\times 4\times 2$  mailles élémentaires (108 à 128 atomes respectivement) pour les études TFD en différences finies (DF) [8, 158, 51] et  $2\times 2\times 2$  à  $3\times 3\times 2$  mailles élémentaires (32 à 72) atomes pour les calculs TPFD [66, 169, 47]. C'est le cas même si des pseudopotentiels efficaces à ondes augmentées par projecteurs (OAP) sont utilisés [166]. Le choix du type de TFD (DF ou TFDP) est aussi un compromis entre la

grosseur du système investigué et la quantité et la qualité de l'information recueillie. Les travaux des chapitres 5-7 demandent déjà une allocation en ressources informatiques de l'ordre de 100 processeurs-années et il a été impossible d'en obtenir une plus grosse, signalant que l'offre des infrastructures actuelles est submergée par la demande.

Or il est souhaitable, dans un souci de représenter plus exactement les alliages substitutifs PÉ comme les  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , de modéliser le système étudié avec un système d'une taille de l'ordre de dizaines de milliers d'atomes. Le calcul des propriétés physiques d'un alliage serait évidemment plus exact surtout en considérant l'application de SQS et la création d'un bassin étendu de configurations du sous-réseau métallique. De plus, il serait possible d'y introduire des défauts cristallins, c'est-à-dire des lacunes, atomes interstitiels, amas atomiques, contaminants comme l'oxygène, dislocations et joints de grains occupant une part réduite, plus réaliste, du domaine de simulation.

De tels défauts sont typiques de matériaux polycristallins et il est connu que leur présence peut affecter leurs propriétés physiques. Dans le cas de matériaux comme le nitride d'aluminium (AlN) la présence de grains est par ailleurs évidente lors des observations de l'AlN par microscopie électronique en transmission (*e.g.* figure D.7). À ces joints de grains, des déformations locales du cristal d'AlN sont identifiées [170]. Dans le cas d'un alliage  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ces déformations sont susceptibles de modifier les propriétés PÉ locales (Ch.6). Il existe aussi un intérêt scientifique pour l'étude de défauts ponctuels de l'AlN [171].

Le ralentissement attendu de la miniaturisation de l'électronique donnant lieu à la fameuse loi de Moore [1] implique que même dans un futur proche l'application d'une 'force brute' suffisante pour réaliser la modélisation TFD des systèmes de la taille considérée ici est improbable. Ainsi il faut conclure que c'est par le développement de la technique qu'on doit approcher le problème de taille insuffisante du domaine de simulation dans le but de représenter l'alliage d'une façon plus réaliste.

Une solution potentielle est de modifier l'algorithme de calcul TFD pour réduire sa complexité  $O(N^3)$  à une complexité linéaire  $O(N)$  éliminant donc la croissance cubique des ressources informatiques nécessaires avec la taille du système  $N$ . Cette approche d'échelle linéaire  $O(N)$  (*O(N) linear scaling*) exploite les propriétés de localité ou 'myopie' du système quantique à l'étude, c'est-à-dire que certaines propriétés à une position donnée sont indépendantes d'un état éloigné. Dans la pratique la modélisation est faite, par exemple, en utilisant une base d'orbitales localisées de type Wannier [167]. La méthode est encore en développement et se heurte à la non-localité inhérente de la mécanique quantique [167] ainsi que le besoin d'ajustements minutieux des constituants de la base localisée [168].

Le code SIESTA est le premier exemple de code libre à implémenter des calculs TFD auto-

consistants avec une complexité linéaire  $O(N)$  [172]. Vieux d'une vingtaine d'années, il utilise une base d'orbitales atomiques pour effectuer les calculs.

Le besoin d'ajustements fastidieux des constituants de la base de fonctions localisées des méthodes  $O(N)$  peut être éliminé par l'adoption d'une base d'ondelettes de Daubechies comme démontré par les développeurs du code BigDFT [173, 168]. Les propriétés d'orthogonalité et de support compact de ces ondelettes de Daubechies permet d'optimiser *in situ* la base de fonctions selon l'environnement chimique des atomes, résultant en une excellente exactitude de calculs de forces et d'énergies tout en préservant une complexité  $O(N)$  [168].

En termes d'exemple des capacités des méthodes  $O(N)$ , le code BigDFT permet le calcul d'un cycle autoconsistant, la base de tout algorithme en TFD, sur un système de 10000 atomes qui demande 1000 processeurs-heures en ressources informatiques [168]. La même tâche effectuée par ABINIT pour un domaine de simulation de 108 atomes demande environ 43 processeurs-heures. Le calcul d'un cycle autoconsistant pour un système de 10000 atomes avec ABINIT, basé sur un algorithme  $O(N^3)$ , demanderait  $\approx 3.4 \cdot 10^7$  processeurs-heures.

Encore faut-il s'assurer que les méthodes  $O(N)$  peuvent calculer les différences de polarisation électrique  $\mathbf{P}$  et les phases de Berry nécessaires dans le calcul des quantités PÉ des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Il est en principe possible de calculer des différences  $\Delta\mathbf{P}$  en considérant les centres des fonctions de Wannier représentant la structure électronique d'un cristal [174]. Rappelons que ces fonctions de Wannier constituent la base localisée de nombreux algorithmes  $O(N)$ . De plus, dans un compte rendu récent des capacités de SIESTA, les résultats de modélisation de polarisation électrique pour des ferroélectriques sont discutés [172]. Ainsi il y a bon espoir que le calcul des propriétés PÉ d'alliages soit possible avec une méthode  $O(N)$ .

L'aspect d'un nombre combinatoire de calculs nécessaire lors de simulation en TPFD est aussi à discuter et semble constituer une impasse pour le traitement en perturbation de milliers d'atomes. Encore ici le concept de localité peut aider en éliminant les calculs impliquant des effets à longue portée. Par exemple, on s'attend à ce que les éléments de la matrice de constantes de force (équation 4.25) soient nuls pour deux atomes séparés par une grande distance. Il semble que le groupe de développeur de SIESTA a récemment été capable d'incorporer les calculs TPFD dans leur code [172].

Il a été dit que “en ce qui concerne la modélisation [de matériaux], nous devons d'abord reconnaître le fait que les matériaux présentent des phénomènes sur une large gamme d'échelles spatiales et temporelles qui se combinent pour dicter la réponse du matériau“ [175]. Ultimement la prédition théorique avec une bonne exactitude des caractéristiques d'un matériau macroscopique PÉ et de sa performance dans un dispositif microélectronique demande une

approche multiéchelle. Même une méthode  $O(N)$  sollicitant un supercalculateur entier est incapable de traiter le nombre d'atomes d'un solide PÉ macroscopique.

L'approche multiéchelle de type séquentielle comporte par exemple des calculs successifs à l'échelle atomique, microscopique et du continuum. En débutant par des calculs *ab initio* avec des codes comme ABINIT, SIESTA, etc. les propriétés de la matière sont évaluées à l'échelle atomique pour constituer une référence du comportement intrinsèque du matériau, ce qui a été fait dans cette thèse pour les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Le traitement à l'échelle microscopique utilise alors cette base pour construire des approximations (*e.g.* utiliser des moyennes) simplifiant les calculs et la modélisation d'un plus gros système. Par exemple, dans le cas de la dynamique moléculaire, les interactions électroniques expliquant les propriétés de liaisons chimiques sont remplacées par un potentiel d'énergie effectif [176]. À l'échelle du continuum, le comportement est dicté par des lois physiques, telles que les relations constitutives de la piézoélectricité (équations 2.21-2.24). Les coefficients effectifs résultant des calculs aux échelles précédentes sont alors inclus dans des algorithmes traitant des entités macroscopiques. La méthode de simulation par éléments finis en est un exemple excellent et consiste à séparer un domaine en petits éléments puis de solutionner le système d'équations résultant de l'application des lois physiques à des noeuds partagés par ces éléments [177]. À ce sujet, mentionnons qu'il est possible de simuler non seulement la déformation, mais aussi des aspects dynamiques comme les modes de résonance de dispositifs PÉ excités électriquement avec des logiciels comme COMSOL.

Certes le processus complet de modélisation multiéchelle constitue une grande entreprise, mais la capacité de comprendre pleinement le comportement d'un matériau et d'assister les manipulations expérimentales en fait une partie importante de l'ingénierie des matériaux PÉ à venir.

## 8.2 Raffinements possibles de la TFD pour les alliages $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$

Les méthodes numériques basées sur la TFD sont considérées par plusieurs comme un standard pour le calcul de structures électroniques et des propriétés de la matière condensée dont fait partie les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [173, 128, 168]. Par exemple, il est compris que cette technique offre un bon compromis entre l'exactitude des résultats et des ressources nécessaires pour exécuter les algorithmes [168] et cette exactitude approche un niveau prédictif pour des propriétés telles que les énergies, la structure électronique, les constantes diélectriques et mécaniques [129]. Notons que la TFD offre aussi la possibilité de calculer le spectre de phonons, ainsi que les tenseurs Raman de cristaux en TPFD d'ordres supérieurs [130], ce qui a été effectué par le candidat pour des alliages GaAsBi (voir la collaboration CL1 en annexe F).

Considérant ses capacités et la popularité de la méthode, tel que démontré par l'usage d'ABINIT [130], VASP [178], et SIESTA [172] il est facile d'argumenter que son choix est pertinent dans la modélisation d'alliages PÉ. Néanmoins, les limites de la modélisation en température et du traitement d'éléments fortement corrélés dans le cadre de cette thèse doivent être discutées.

La TFD dans son implémentation courante permet de modéliser l'état fondamental d'un cristal, similaire à un système dont la température  $T = 0^{\circ}\text{K}$  [179, 8, 180, 128, 140]. Les noyaux atomiques sont par exemple remplacés par un potentiel  $V$  immobile agissant sur les électrons. Cependant il est possible d'étendre les théorèmes de Hohenberg et Kohn à un système en équilibre thermodynamique à  $T > 0^{\circ}\text{K}$  pour un potentiel énergétique correspondant à un ensemble grand canonique, menant à la conclusion que des propriétés comme l'entropie du système sont des fonctionnelles de la densité électronique d'équilibre [180, 128]. La formulation de ces fonctionnelles demeure cependant difficile, car elle implique des sommes sur les états excités du système et dans le cas du calcul d'énergies libres les interactions multicorps doivent être considérées [128].

Il est à noter qu'ignorer les implications d'une température  $T > 0^{\circ}\text{K}$  limite la reproduction de résultats expérimentaux à condition standard de température. Par exemple, dans l'étude TPFD du matériau piézoélectrique  $\text{BaTiO}_3$  par Wu *et al.*, la phase rhomboïdale typique de bases températures est modélisée, avec des contraintes sur son volume, alors que la phase cubique est rencontrée à plus haute température [156]. De plus, une modélisation de l'état fondamental est insuffisante pour l'étude des propriétés thermodynamiques des aciers dans leur usage courant [179]. Les aciers sont utilisés jusqu'à des températures approchant leur point de fusion et leurs propriétés thermodynamiques influencent la formation de défauts dans le matériau. Pour les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , la reproduction des tendances expérimentales est vue comme une justification de l'omission des effets de  $T > 0^{\circ}\text{K}$ , par exemple les contributions phononiques [8]. Ailleurs les phonons sont considérés comme la principale source d'excitations influençant les propriétés thermodynamiques de l'AlN [181].

L'application d'une approximation permettant de retrouver le comportement PÉ en température des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est susceptible d'améliorer l'exactitude des calculs et de supporter la décision de négliger les effets phononiques. L'approximation quasi harmonique dans l'étude des spectres de phonons fait correspondre l'impact de la température à celle d'une pression sur l'état fondamental du cristal et est un exemple d'approche permettant l'étude d'effets phononiques à des températures  $T > 0^{\circ}\text{K}$  [181, 179].

Un autre élément de discussion est celui du traitement des lanthanides pour les alliages substitutifs en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride de lanthanide ( $w\text{-Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ).

Rappelons que par souci de simplifier la modélisation des électrons 4f, les pseudopotentiels des éléments Nd, Gd, Dy, Er, Yb et Lu utilisés au chapitre 7 considèrent que la couche électronique 4f correspondant à un nombre d'oxydation +3 de l'élément fait partie du cœur du pseudopotentiel. Bien que cette approximation engendre des résultats PÉ réalistes et intéressants, elle écarte totalement la possibilité de modéliser le comportement magnétique ou optique des électrons de la couche ouverte 4f, qui est l'un des fers de lance de la recherche sur les lanthanides, comme démontré par la littérature [121, 108, 102, 182, 105, 183].

La possibilité de modéliser à la fois le comportement magnétique, PÉ et les niveaux énergétiques des électrons 4f est susceptible de donner lieu à la découverte de phénomènes spintroniques et piézo-phototroniques dans les alliages  $w\text{-Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [184, 185]. Le degré d'influence de la déformation de l'environnement cristallin sur les propriétés magnétiques et optiques du matériau, assumé petit à cause de l'écrantage offert par le cœur des lanthanides [99], peut être quantifié numériquement.

Tel que les expériences préliminaires l'ont démontré, l'application directe de la méthode TFD pour un alliage  $w\text{-Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  résulte en une erreur grossière, car les électrons sont délocalisés ; la structure électronique du matériau indique qu'il se comporte comme un métal, ce qui n'est pas attendu. Une correction appliquée à la modélisation TFD est alors nécessaire pour assurer la bonne représentation de la localisation et la corrélation des électrons 4f. De plus, notons que le traitement de l'état du spin de l'électron et son énergie doit être fait explicitement dans l'ordre de remplissage des états énergétiques en TFD, car les bandes ne sont pas automatiquement occupées par deux électrons de spin opposés.

Deux des schèmes correctifs les plus utilisées pour la modélisation de matériaux corrélés sont l'inclusion d'un potentiel d'interaction coulombien avec le modèle de Hubbard (TFD + U) [123, 124] et la théorie dynamique du champ moyen (TFD + TDCM) [125]. La première méthode consiste à ajouter des énergies d'interaction électron-électron  $U$  et d'échange  $J$  en fonction de l'occupation sur les sites hautement corrélés (*e.g.* orbitales 4f) à l'étape du calcul de l'énergie totale du système.  $U$  et  $J$  sont typiquement des paramètres empiriques obtenus à partir de comparaisons avec les résultats expérimentaux, mais peuvent être calculés de premiers principes à l'aide d'une approche de réponse linéaire [186]. La deuxième implique de solutionner le modèle d'impureté d'Anderson pour des orbitales localisées définies avec des fonctions de Wannier. Les deux méthodes sont utilisées pour la modélisation des lanthanides [122, 117, 121, 107].

La TFD + TDCM et TFD + U sont toutes les deux intégrées dans ABINIT [130]. Toutefois elles sont conceptuellement complexes et leur usage demande un haut degré d'expertise. Par exemple, dans le cadre du projet des calculs en TFD + U sur un alliage  $w\text{-Gd}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  ont

donné lieu à des instabilités numériques lors de l'étape de relaxation de sa structure. De plus, comme déterminé pendant des travaux théoriques sur l'oxyde de zinc (Collaboration CL2), le choix de bonnes valeurs de  $U$  et  $J$  est critique et impacte fortement les propriétés calculées du matériau. Certaines ressources peuvent cependant aider dans ce choix, comme les travaux antérieurs menant à la publication de pseudopotentiels de lanthanides et de valeurs proposées de  $U$  et  $J$  par Topsakal *et al.* [187].

Il est souhaité que dans des études ultérieures on puisse appliquer pleinement ces raffinements à la modélisation d'alliages PÉ  $w\text{-Ln}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , peut-être en commençant par des fractions de  $\text{LnN}$   $x$  faibles.

## CHAPITRE 9 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

### 9.1 Synthèse des travaux et contribution

En conclusion, ce projet de recherche a porté sur l'étude théorique des propriétés physiques d'alliages substitutifs en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride de terre rare ( $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) dont font partie les alliages substitutifs de nitride d'aluminium et de nitride de scandium ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). Les éléments de terres rares (TR) incluent aussi l'yttrium, et sept lanthanides.

Les travaux de recherche démontrent les effets de la configuration du sous-réseau métallique et de contraintes résiduelles biaxiales sur les propriétés piézoélectriques (PÉ), élastiques et diélectriques d'alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . De plus, ces mêmes propriétés et l'influence de la taille de l'ion TR sont déterminées pour les alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Ces travaux font partie d'un processus d'ingénierie des matériaux cherchant à mieux comprendre les propriétés intrinsèques et à optimiser la performance PÉ des alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

La méthodologie employée est celle de la modélisation numérique *ab initio* d'alliages utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (TFD) et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité (TPFD). Les supermailles des alliages substitutifs sont représentées avec des structures quasi aléatoires spéciales (SQS) et le logiciel utilisé pour les calculs est ABINIT.

Une dépendance du coefficient piézoélectrique  $e_{33}$  ainsi que du coefficient élastique de rigidité  $c_{33}^E$  sur la configuration du sous-réseau métallique de l'alliage  $w\text{-Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  a été mise en évidence. Celle-ci fut expliquée comme le résultat de la modulation de l'ampleur de l'instabilité structurale des atomes de l'alliage par la configuration du sous-réseau métallique. Par conséquent, cette étude supporte les conclusions déjà établies dans la littérature sur le rôle du scandium dans les alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . De plus, pour les structures hautement organisées considérées dans l'étude, il est estimé que le contrôle à l'échelle atomique de la configuration du sous-réseau métallique du  $w\text{-Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$  peut faire varier le coefficient PÉ longitudinal effectif  $d_{33,f}$  de  $9.3 \text{ pm V}^{-1}$  à  $41.4 \text{ pm V}^{-1}$ . Le potentiel technologique du contrôle du sous-réseau métallique des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est souligné.

De plus, il est démontré qu'une contrainte résiduelle biaxiale  $\sigma_R$  (ou d'une façon équivalente une déformation résiduelle  $\eta_R$ ) appliquée dans le plan de couches minces PÉ d'alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  affecte significativement ses propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques à une fraction de ScN  $x > 0.25$ . Un  $\sigma_R$  ou  $\eta_R$  en tension mène à une augmentation significative du module des facteurs de mérite  $e_{31,f}$ ,  $d_{33,f}$  et  $k_{33,f}^2$ . Par exemple, à  $\sigma_R = 1 \text{ GPa}$ ,

le coefficient PÉ effectif  $d_{33,f}$  de l'alliage w-Sc<sub>0.438</sub>Al<sub>0.562</sub>N atteint 19.5 pm V<sup>-1</sup> et est originellement de 16 pm V<sup>-1</sup> pour  $\sigma_R = 0$  GPa. À une faible fraction  $x$ , les changements sont négligeables en comparaison. Ces résultats suggèrent que la contrainte résiduelle  $\sigma_R$  peut agir comme une variable d'optimisation des propriétés PÉ des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. L'analyse des valeurs calculées des quantités fondamentales à différentes fractions  $x$  et contraintes  $\sigma_R$  permet de conclure que la contrainte résiduelle en tension accentue les coefficients de déplacement en réponse de déformation interne  $\Gamma_{\alpha m}$  des atomes du cristal d'une manière analogue à l'augmentation de la fraction  $x$  du w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. Il est suggéré que la contrainte en tension favorise le caractère hexagonal en plans du w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N, ce qui mène à la diminution du ratio des paramètres de mailles  $c/a$ , qui est corrélé avec le coefficient PÉ  $e_{33}$ .

Finalement, les résultats de la modélisation numérique comparative d'alliages w-TR <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N où TR ∈ (Sc, Y, La, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) pour des fractions de nitrure de terre rare  $x \leq 0.25$  et le calcul de leurs propriétés PÉ, élastiques et diélectriques longitudinales sont présentés. L'analyse de ces résultats suggère que le mécanisme de compétition de phases structurales entre le nitrure d'aluminium et le nitrure de scandium des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N peut être généralisé à la famille d'alliages w-TR <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N. Pour tous les alliages considérés, on observe un assouplissement de la constante élastique de rigidité  $c_{33}^E$  et une hausse de la permittivité électrique relative  $\epsilon_{r,33}^\eta$  avec la fraction  $x$  du nitrure de terre rare. Il est proposé que la taille de l'ion +3 de terre rare cause des distorsions importantes de la structure wurtzite de l'alliage ce qui affecte négativement le coefficient  $e_{33}$  à une fraction  $x = 0.0625$  pour TR ≠ Sc. Pour tous les alliages w-TR<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>N, le coefficient  $e_{33}$  est supérieur à celui du nitrure d'aluminium, mais les distorsions influencent l'ampleur de cette amélioration. Le calcul des facteurs de mérite  $d_{33,f}$  et  $k_{33,f}^2$  pour tous les alliages w-TR <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N mène à la conclusion que les alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N sont les plus prometteurs pour la conception de nouveaux dispositifs PÉ, mais certains w-TR <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N comme les w-Yb <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N peuvent constituer des alternatives intéressantes.

## 9.2 Améliorations futures et propositions de recherche

Il a été discuté au chapitre 8 que la modélisation des alliages w-Sc <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N et w-TR <sub>$x$</sub> Al<sub>1- $x$</sub> N s'est heurtée aux limitations de la méthodologie basée sur la TFD.

Le problème le plus important de la modélisation numérique d'un alliage PÉ est la taille limitée du domaine de simulation qui est accessible avec des ressources informatiques modestes. Dans un souci d'obtenir une exactitude accrue des propriétés élastiques, diélectriques et PÉ ainsi que de calculer l'effet de défauts d'une façon réaliste pour ces matériaux, il est fortement suggéré de considérer l'application des techniques de modélisation de complexité linéaire

$O(N)$  dans la recherche théorique sur les alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Adapter le code des logiciels SIESTA ou ABINIT pour effectuer des calculs TPFD  $O(N)$  permettrait la modélisation d'alliages avec plusieurs milliers d'atomes d'une façon économique et avec une meilleure exactitude que pour les travaux de cette thèse.

De plus, l'approximation 4f-in-core utilisée dans la construction des pseudopotentiels de lanthanides a écarté la possibilité de déterminer le comportement magnétique et les niveaux d'énergie optiques de ces éléments lors de la modélisation des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Il est argumenté que les propriétés spintroniques et piézo-phototroniques potentielles de ces alliages motivent la poursuite des efforts de modélisation de leurs propriétés magnétiques et optiques. L'usage des schèmes correctifs basés sur le modèle de Hubbard et la théorie dynamique du champ moyen est suggérée pour de futures études rigoureuses en TFD sur les électrons 4f fortement corrélés des alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

Aussi, il peut valoir la peine de continuer les travaux expérimentaux de dépôt et de caractérisation de couches minces PÉ d'alliages w- $\text{Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  (voir annexe D) une fois que des infrastructures adéquates sont accessibles. Mesurer les propriétés PÉ des alliages w- $\text{Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et d'autres w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  permettrait de vérifier l'exactitude des résultats théoriques PÉ mentionnés au chapitre 7. De plus, La caractérisation optique, magnétique et PÉ de telles couches minces garantirait la construction d'une base de données sur laquelle peut s'appuyer le développement et l'ajustement minutieux d'un modèle théorique du comportement des lanthanides dans les alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Les travaux expérimentaux permettraient aussi de vérifier s'il y a une interaction significative entre les phénomènes piézoélectriques, magnétiques et optiques pour les alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  comportant des lanthanides. Cette recherche est susceptible de mener au développement de nouveaux microdispositifs avec des fonctionnalités inusitées.

Finalement, des infrastructures de dépôt et de caractérisation permettant la recherche expérimentale sur les alliages w- $\text{TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  seraient utiles pour confirmer l'impact significatif d'une contrainte résiduelle  $\sigma_R$  sur les propriétés PÉ des alliages w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  démontré au chapitre 6. Cette contrainte peut par exemple être générée en utilisant un substrat comportant un paramètre de maille plus important que celui du w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  pour forcer sa déformation. De plus, la fabrication d'un super-réseau AlN/ScN en proportion 1 :1 peut être essayée avec une technique de dépôt par couches atomiques (*atomic layer deposition*) pour valider certains résultats du chapitre 5.

## RÉFÉRENCES

- [1] L. Eeckhout, “Is moore’s law slowing down ? what’s next ?,” *IEEE Micro.*, vol. 37, pp. 4–5, 2017.
- [2] R. Feynman, “Plenty of Room at the Bottom.” Transcription d’une présentation faite à l’American Physical Society en décembre 1959.
- [3] I. C. Ng et S. Y. Wakenshaw, “The internet-of-things : Review and research directions,” *Int. J. Res. Mark.*, vol. 34, no. 1, pp. 3–21, 2017.
- [4] YOLE development, “Status of the MEMS industry 2020 : Market and Technology Report,” 2020.
- [5] W. Heywang, K. Lubitz, et W. Wersing, *Piezoelectricity : Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008.
- [6] P. Muralt, J. Antifakos, M. Cantoni, R. Lanz, et F. Martin, “Is there a better material for thin film BAW applications than AlN ?,” *IEEE Int. Ultrason. Symp.*, vol. 1, pp. 315–320, Septembre 2005.
- [7] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, et N. Kawahara, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 593–596, 2008.
- [8] F. Tasnádi, B. Alling, C. Höglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, et I. A. Abrikosov, “Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 137601, 2010.
- [9] W. Heywang, K. Lubitz, et W. Wersing, *Piezoelectricity : Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008. Ch. 3.
- [10] W. Heywang, K. Lubitz, et W. Wersing, *Piezoelectricity : Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008. Ch. 18.
- [11] J. Nye, *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford Science Publications, 1985. Ch. 10.
- [12] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration*. Collection des sciences appliquées de l’INSA de Lyon. Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007. Ch. 2.
- [13] IEEE, “IEEE standard on piezoelectricity,” *ANSI/IEEE Std 176-1987*, p. 74, 1988.
- [14] J. Nye, *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford Science Publications, 1985. Annexe G.

- [15] W. Heywang, K. Lubitz, et W. Wersing, *Piezoelectricity : Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008. Ch. 15.
- [16] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration*. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon. Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007. Ch. 4.
- [17] A. Oganov, “Elastic constants.” <https://docs.abinit.org/theory/documents/elasticity-oganov.pdf>. En date du : 2019-12-05.
- [18] T. Barron et M. Klein, “Second-order elastic constants of a solid under stress,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 85, p. 523, 1965.
- [19] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, et D. Vanderbilt, “Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035117, 2005.
- [20] P. Curie et J. Curie, “Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémédres à faces inclinées,” *Bull. Soc. Minéral.*, vol. 3, 1880.
- [21] W. Heywang, K. Lubitz, et W. Wersing, *Piezoelectricity : Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008. Ch. 1.
- [22] W. Heywang, K. Lubitz, et W. Wersing, *Piezoelectricity : Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008. Ch. 6.
- [23] R. Takei, N. Makimoto, et T. Tabaru, “Scandium aluminium nitride vibration energy harvester with a stress compensation,” *IEEE TRANSDUCERS*, 2017.
- [24] M. Madou, *From MEMS to Bio-MEMS and Bio-NEMS : Manufacturing Techniques and Applications*. Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology, CRC Press, 2011. Ch. 7.
- [25] M. Madou, *From MEMS to Bio-MEMS and Bio-NEMS : Manufacturing Techniques and Applications*. Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology, CRC Press, 2011. Ch. 8.
- [26] M. Madou, *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology*. Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology, CRC Press, 2011.
- [27] S. Yoshida, S. Misawa, et A. Itoh, “Epitaxial growth of aluminum nitride films on sapphire by reactive evaporation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 8, pp. 461–462, 1975.
- [28] M. Hardy, D. Meyer, N. Nepal, B. Downey, D. S. Katzer, et D. Storm, “Scandium Aluminum Nitride as an Emerging Material for High Power Transistors,” *IEEE IMWS-AMP*, pp. 1–3, 2018.

- [29] H. Conrad, J. U. Schmidt, W. Pufe, F. Zimmer, T. Sandner, H. Schenk, et H. Lakner, “Aluminium nitride : a promising and fully CMOS compatible piezoelectric material for MOEMS applications,” *Proc.SPIE*, vol. 7362, pp. 165–174, 2009.
- [30] M.-A. Dubois et P. Muralt, “Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 20, pp. 3032–3034, 1999.
- [31] F. Martin, P. Muralt, M.-A. Dubois, et A. Pezous, “Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured aln thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, no. 2, pp. 361–365, 2004.
- [32] T. Kamiya, “Calculation of crystal structures, dielectric constants and piezoelectric properties of wurtzite-type crystals using ab-initio periodic Hartree-Fock method,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 8R, p. 4421, 1996.
- [33] K. Tsubouchi, K. Sugai, et N. Mikoshiba, “AlN material constants evaluation and SAW properties on AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN/Si,” *IEEE Ultrason. Symp. 1981*, pp. 375–380, 1981.
- [34] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. R10024–R10027, 1997.
- [35] M. Moreira, J. Bjurström, I. Katardjev, et V. Yantchev, “Aluminum scandium nitride thin-film bulk acoustic resonators for wide band applications,” *Vacuum*, vol. 86, no. 1, pp. 23–26, 2011.
- [36] A. Franco Júnior et D. Shanafield, “Thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics,” *Ceramica*, vol. 50, no. 315, pp. 247–253, 2004.
- [37] Mindat.org, “Wurtzite.” <https://www.mindat.org/min-4318.html>. En date du : 2019-12-05.
- [38] J. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, no. 6, pp. 3059–3065, 1986.
- [39] A. Ababneh, U. Schmid, J. Hernando, J. Sánchez-Rojas, et H. Seidel, “The influence of sputter deposition parameters on piezoelectric and mechanical properties of AlN thin films,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 172, no. 3, pp. 253–258, 2010.
- [40] P. M. Mayrhofer, H. Riedl, H. Euchner, M. Stoger-Pollach, P. H. Mayrhofer, A. Bittner, et U. Schmid, “Microstructure and piezoelectric response of Y<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N thin films,” *Acta Mater.*, vol. 100, pp. 81 – 89, 2015.
- [41] Y. Iwazaki, T. Yokoyama, T. Nishihara, et M. Ueda, “Highly enhanced piezoelectric property of co-doped AlN,” *Appl. Phys. Express*, vol. 8, no. 6, p. 061501, 2015.

- [42] T. Herzog, S. Walter, H. Bartzsch, M. Gittner, D. Gloess, et H. Heuer, "Piezoelectric behaviour of sputtered aluminium nitride thin film for high frequency ultrasonic sensors," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1335, no. 1, pp. 1663–1670, 2011.
- [43] N. Sinha, G. E. Wabiszewski, R. Mahameed, V. V. Felmetser, S. M. Tanner, R. W. Carpick, et G. Piazza, "Piezoelectric aluminum nitride nanoelectromechanical actuators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 5, p. 053106, 2009.
- [44] N. Jackson, R. O'Keeffe, M. O'Neill, F. Waldron, et A. Mathewson, "CMOS compatible low-frequency aluminium nitride MEMS piezoelectric energy harvesting device," *Proc. SPIE*, vol. 8763, p. 87631I, 2013.
- [45] M. Akiyama, K. Kano, et A. Teshigahara, "Influence of growth temperature and scandium concentration on piezoelectric response of scandium aluminum nitride alloy thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 162107, 2009.
- [46] C. Hoglund, J. Birch, B. Alling, J. Barenco, Z. Czigany, P. O. A. Persson, G. Wingqvist, A. Zukauskaite, et L. Hultman, "Wurtzite structure  $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy : Structural characterization and first-principles calculations," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 123515, 2010.
- [47] M. Akiyama, K. Umeda, A. Honda, et T. Nagase, "Influence of scandium concentration on power generation figure of merit of scandium aluminum nitride thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, p. 021915, 2013.
- [48] M. Akiyama, T. Kamohara, N. Ueno, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, et N. Kawahara, "Piezoelectric thin film, piezoelectric material, and fabrication method of piezoelectric thin film and piezoelectric material, and piezoelectric resonator, actuator element, and physical sensor using piezoelectric thin film," 20 Juillet 2010. US Patent 7,758,979.
- [49] S. Fichtner, N. Wolff, F. Lofink, L. Kienle, et B. Wagner, "AlScN : A III-V semiconductor based ferroelectric," *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 11, p. 114103, 2019.
- [50] H. Momida, A. Teshigahara, et T. Oguchi, "Strong enhancement of piezoelectric constants in  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  : First-principles calculations," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 6, p. 065006, 2016.
- [51] M. A. Caro, S. Zhang, T. Riekkinen, M. Ylilammi, M. A. Moram, O. Lopez-Acevedo, J. Molarius, et T. Laurila, "Piezoelectric coefficients and spontaneous polarization of ScAlN," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 24, p. 245901, 2015.
- [52] C. Tholander, I. A. Abrikosov, L. Hultman, et F. Tasnádi, "Volume matching condition to establish the enhanced piezoelectricity in ternary  $(\text{Sc},\text{Y})_{0.5}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})_{0.5}\text{N}$  alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 094107, 2013.

- [53] A. Zunger, S. Wei, L. Ferreira, et J. Bernard, “Special quasirandom structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 353, 1990.
- [54] S. Zhang, W. Y. Fu, D. Holec, C. J. Humphreys, et M. A. Moram, “Elastic constants and critical thicknesses of ScGaN and ScAlN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 24, p. 243516, 2013.
- [55] A. Teshigahara, K. Y. Hashimoto, et M. Akiyama, “Scandium Aluminum Nitride : Highly piezoelectric thin film for RF SAW devices in multi GHz range,” *IEEE Int. Ultrason. Symp. 2012*, pp. 1–5, 2012.
- [56] L. Colombo, A. Kochhar, C. Xu, G. Piazza, S. Mishin, et Y. Oshmyansky, “Investigation of 20% scandium-doped aluminum nitride films for MEMS laterally vibrating resonators,” *IEEE Int. Ultrason. Symp. 2017*, pp. 1–4, 2017.
- [57] M. Ghatge, V. Felmetsger, et R. Tabrizian, “High k Q Waveguide-Based ScAlN-on-Si UHF and SHF Resonators,” *IEEE IFCS*, pp. 1–4, 2018.
- [58] R. Deng, S. R. Evans, et D. Gall, “Bandgap in  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 11, p. 112103, 2013.
- [59] R. Matloub, M. Hadad, A. Mazzalai, N. Chidambaram, G. Moulard, C. S. Sandu, T. . Metzger, et P. Muralt, “Piezoelectric AlScN thin films : A semiconductor compatible solution for mechanical energy harvesting and sensors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 15, p. 152903, 2013.
- [60] Q. Wang, Y. Lu, S. Mishin, Y. Oshmyansky, et D. A. Horsley, “Design, fabrication, and characterization of scandium aluminum nitride-based piezoelectric micromachined ultrasonic transducers,” *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 26, no. 5, pp. 1132–1139, 2017.
- [61] W. Wang, Y. Q. Fu, J. Chen, W. Xuan, J. Chen, X. Wang, P. Mayrhofer, P. Duan, A. Bittner, U. Schmid, *et al.*, “AlScN thin film based surface acoustic wave devices with enhanced microfluidic performance,” *J. Micromech. Microeng*, vol. 26, no. 7, p. 075006, 2016.
- [62] S. Mertin, B. Heinz, O. Rattunde, G. Christmann, M.-A. Dubois, S. Nicolay, et P. Muralt, “Piezoelectric and structural properties of c-axis textured aluminium scandium nitride thin films up to high scandium content,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 343, pp. 2–6, 2018.
- [63] B. Saha, S. Saber, E. A. Stach, E. P. Kvam, et T. D. Sands, “Understanding the rocksalt-to-wurtzite phase transformation through microstructural analysis of (Al,Sc)N epitaxial thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 17, p. 172102, 2016.
- [64] A. Pérez-Campos, M. S. Lozano, F. J. Garcia-Garcia, Z. Chen, et G. Iriarte, “Synthesis of ScAlN thin films on Si (100) substrates at room temperature,” *Microsyst. Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 2711–2718, 2018.

- [65] J.-c. Yang, X.-q. Meng, C.-t. Yang, et W.-j. Fu, “Influence of N<sub>2</sub>/Ar-flow ratio on crystal quality and electrical properties of ScAlN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 578–582, 2013.
- [66] T. Yokoyama, Y. Iwazaki, Y. Onda, T. Nishihara, Y. Sasajima, et M. Ueda, “Effect of Mg and Zr co-doping on piezoelectric AlN thin films for bulk acoustic wave resonators,” *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 61, no. 8, pp. 1322–1328, 2014.
- [67] C.Tholander, F. Tasnadi, I. Abrikosov, L. Hultman, J. Birch, et B. Alling, “Large piezoelectric response of quaternary wurtzite nitride alloys and its physical origin from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 174119, 2015.
- [68] S. Manna, K. R. Talley, P. Gorai, J. Mangum, A. Zakutayev, G. L. Brennecka, V. Stevanović, et C. V. Ciobanu, “Enhanced piezoelectric response of aln via crn alloying,” *Phys. Rev. Applied*, vol. 9, p. 034026, 2018.
- [69] S. Saeedeh, B. Kalas, Z. Horvath, Z. Czigany, A. Németh, P. Petrik, et J. Volk, “Optimization of co-sputtered Cr<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N thin films for piezoelectric MEMS devices,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, pp. 8136–8143, 2020.
- [70] H. Liu, F. Zeng, G. Tang, et F. Pan, “Enhancement of piezoelectric response of diluted Ta doped AlN,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, pp. 225 – 230, 2013.
- [71] F. Tasnadi, I. Abrikosov, et L. Katardjiev, “Significant configurational dependence of the electromechanical coupling constant of B<sub>0.125</sub>Al<sub>0.875</sub>N,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 151911, 2009.
- [72] H.-C. Yu, J.-Q. Li, Y.-Q. Bei, Y.-Q. Zhou, J. Zhang, W.-Y. Zhang, et B.-G. Shen, “Superstructure in SmCo<sub>7</sub> phase,” *J. Electron Microsc.*, vol. 53, no. 1, pp. 37–42, 2004.
- [73] W. Qin, C. Wu, G. Qin, J. Zhang, et D. Zhao, “Highly concentrated Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> alloy with an ordered superstructure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 245503, 2003.
- [74] V. P. Kesan, F. K. LeGoues, et S. S. Iyer, “Influence of surface reconstructions and epitaxial-growth conditions on long-range order in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 1576–1581, 1992.
- [75] D. Ebling, L. Kirste, K. Benz, N. Teofilov, K. Thonke, et R. Sauer, “Optical properties and ordering of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N MBE-layers,” *J. Cryst. Growth*, vol. 227-228, pp. 453 – 457, 2001.
- [76] E. Iliopoulos, K. Ludwig, T. Moustakas, P. Komninou, T. Karakostas, G. Nouet, et S. Chu, “Epitaxial growth and self-organized superlattice structures in AlGaN films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 87, no. 3, pp. 227 – 236, 2001.

- [77] D. Doppalapudi, S. N. Basu, et T. D. Moustakas, “Domain structure in chemically ordered  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloys grown by molecular beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 883–886, 1999.
- [78] A. Lakdja, B. Bouhafs, et P. Ruterana, “Ordering effects on the electronic structures of AlN/GaN, InN/GaN and InN/AlN superlattices,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 157–162, 2005.
- [79] F. Bernardini et V. Fiorentini, “Nonlinear Behavior of Spontaneous and Piezoelectric Polarization in III-V Alloys,” *Phy. Status Solidi A*, vol. 190, pp. 65–73, 2002.
- [80] M. A. Caro, S. Schulz, et E. P. O'Reilly, “Theory of local electric polarization and its relation to internal strain : Impact on polarization potential and electronic properties of group-III nitrides,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 214103, 2013.
- [81] D. Depla et S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*. Springer Series in Materials Science, Springer, 2008. Ch. 17.
- [82] A. Žukauskaitė, C. Tholander, J. Palisaitis, P. O. Å. Persson, V. Darakchieva, N. B. Sedrine, F. Tasnádi, B. Alling, J. Birch, et L. Hultman, “ $\text{Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  thin films,” *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 45, no. 42, p. 422001, 2012.
- [83] P. Frach, S. Barth, H. Bartzsch, et D. Gloess, “Energy harvesting based on piezoelectric AlN and AlScN thin films deposited by high rate sputtering,” *Proc. SPIE*, vol. 10194, pp. 624 – 633, 2017.
- [84] S. Barth, H. Bartzsch, D. Gloess, P. Frach, et G. Gerlach, “Influence of process parameters on properties of piezoelectric AlN and AlScN thin films for sensor and energy harvesting applications,” *SPIE*, vol. 9517, pp. 9–15, 2015.
- [85] S. Fichtner, T. Reimer, S. Chemnitz, F. Lofink, et B. Wagner, “Stress controlled pulsed direct current co-sputtered as piezoelectric phase for micromechanical sensor applications,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 11, p. 116102, 2015.
- [86] T. Yokoyama, Y. Iwazaki, T. Nishihara, et M. Ueda, “Analysis on electromechanical coupling coefficients in AlN-based bulk acoustic wave resonators based on first-principle calculations,” *IEEE Int. Ultrason. Symp. 2012*, pp. 551–554, 2012.
- [87] S. Mertin, V. Pashchenko, F. Parsapour, C. Nyffeler, C. S. Sandu, B. Heinz, O. Rattunde, G. Christmann, M.-A. Dubois, et P. Muralt, “Enhanced piezoelectric properties of c-axis textured aluminium scandium nitride thin films with high scandium content : Influence of intrinsic stress and sputtering parameters,” *IEEE Proc. of the 2017 Ultrasonic Symp.*, pp. 1–4, 2017.
- [88] G. Bir et G. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*. A Halsted Press book, Wiley, 1974.

- [89] Y. Sun, S. E. Thompson, et T. Nishida, "Physics of strain effects in semiconductors and metal-oxide-semiconductor field-effect transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, p. 104503, 2007.
- [90] L. Dong, S. K. Yadav, R. Ramprasad, et S. P. Alpay, "Band gap tuning in GaN through equibiaxial in-plane strains," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, p. 202106, 2010.
- [91] S. K. Yadav, T. Sadowski, et R. Ramprasad, "Density functional theory study of Znx ( $x = \text{O, S, Se, Te}$ ) under uniaxial strain," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 144120, 2010.
- [92] Y. Duan, L. Qin, L. Shi, G. Tang, et H. Shi, "Anomalous structural transformation, spontaneous polarization, piezoelectric response, and band structure of semiconductor aluminium nitride under hydrostatic pressure," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, p. 103712, 2011.
- [93] L. Qin, Y. Duan, H. Shi, L. Shi, et G. Tang, "Hybrid density functional theory studies of AlN and GaN under uniaxial strain," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 4, p. 045801, 2012.
- [94] M. Noor-A-Alam, O. Z. Olszewski, et M. Nolan, "Ferroelectricity and Large Piezoelectric Response of AlN/ScN Superlattice," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 22, pp. 20482–20490, 2019.
- [95] Z. Jiang, C. Paillard, D. Vanderbilt, H. Xiang, et L. Bellaiche, "Designing Multifunctionality via Assembling Dissimilar Materials : Epitaxial AlN/ScN Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 096801, 2019.
- [96] S. Mishin, M. Gutkin, A. Bizyukov, et V. Sleptsov, "Method of controlling coupling coefficient of aluminum scandium nitride deposition in high volume production," *IEEE EFTF/IFC, 2013*, pp. 126–128, 2013.
- [97] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Press, 2012. pp. 4-115 à 4-120.
- [98] K. A. Gschneidner et V. K. Pecharsky, "Rare earth element." <https://www.britannica.com/science/rare-earth-element>. En date du : 2019-09-22.
- [99] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Inorganic Chemistry : A Textbook Series, Wiley, 2013. Ch. 1-2.
- [100] S. Massari et M. Ruberti, "Rare earth elements as critical raw materials : Focus on international markets and future strategies," *Resour. Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 36–43, 2013.
- [101] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Press, 2012. p. 9-97.

- [102] E.-M. Anton, J. F. McNulty, B. J. Ruck, M. Suzuki, M. Mizumaki, V. N. Antonov, J. W. Quilty, N. Strickland, et H. J. Trodahl, “NdN : An intrinsic ferromagnetic semiconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 064431, 2016.
- [103] F. Natali, B. Ludbrook, J. Galipaud, N. Plank, S. Granville, A. Preston, B. L. Do, J. Richter, I. Farrell, R. Reeves, *et al.*, “Epitaxial growth and properties of GdN, EuN and SmN thin films,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 3-4, pp. 605–608, 2012.
- [104] V. Brien et P. Boulet, “Erbium location into AlN films as probed by spatial resolution experimental techniques,” *Acta Mater.*, vol. 90, pp. 37 – 45, 2015.
- [105] Y. Chen, X. Shi, J. Yang, et Y. Chen, “Growth and optical properties of gadolinium aluminum nitride thin films,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 3-4, pp. 1040–1042, 2012.
- [106] H. Warring, B. J. Ruck, J. F. McNulty, E.-M. Anton, S. Granville, A. Koo, B. Cowie, et H. J. Trodahl, “YbN : An intrinsic semiconductor with antiferromagnetic exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 245206, 2014.
- [107] A. R. H. Preston, S. Granville, D. H. Housden, B. Ludbrook, B. J. Ruck, H. J. Trodahl, A. Bittar, G. V. M. Williams, J. E. Downes, A. DeMasi, Y. Zhang, K. E. Smith, et W. R. L. Lambrecht, “Comparison between experiment and calculated band structures for DyN and SmN,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 245120, 2007.
- [108] Y. J. Zhang, H.-L. Shi, S. Wang, P.Zhang, et R. Li, “Electronic structure and magnetic coupling properties of Gd-doped AlN : First-principle calculations,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 77, pp. 345 – 349, 2010.
- [109] L. Xi-Jun, Y.-K. Zhou, M. Kim, S. Kimura, N. Teraguchi, S. Emura, S. Hasegawa, et H. Asahi, “Magnetic and transport properties of ferromagnetic semiconductor GaDyN thin film,” *Chin. Phys. Lett.*, vol. 22, no. 2, p. 463, 2005.
- [110] P. Dorenbos et E. Van der Kolk, “Lanthanide impurity level location in GaN, AlN, and ZnO,” *Proc. SPIE*, vol. 6473, p. 647313, 2007.
- [111] P. Dorenbos, A. Bos, N. Poolton, et F. You, “Photon controlled electron juggling between lanthanides in compounds,” *J. Lum.*, vol. 133, pp. 45–50, 2013.
- [112] A. Kabulski, V. R. Pagan, et D. Korakakis, “Erbium alloyed aluminum nitride films for piezoelectric applications,” *Mater. Res. Soc. Proc.*, vol. 1129, pp. 1129-V09-02, 2008.
- [113] V. Narang et D. Korakakis, “Effects of Erbium alloying on the structural and piezoelectric properties of Aluminum Nitride thin films annealed under extreme thermal conditions,” *Mater. Res. Soc. Proc.*, vol. 1519, 2013.
- [114] X. Hu, Z. Tai, et C. Yang, “Preparation and characterization of er-doped aln films by rf magnetron sputtering,” *Mater. Lett.*, vol. 217, pp. 281–283, 2018.

- [115] T. Yanagitani et J. Jia, “ScAlN polarization inverted resonators and enhancement of  $kT_2$  in new YbAlN materials for BAW devices,” *IEEE Int. Ultrason. Symp. 2019*, pp. 894–899, 2019.
- [116] M. Uehara, Y. Amano, S. A. Anggraini, K. Hirata, H. Yamada, et M. Akiyama, “Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 11, pp. 16029–16036, 2021.
- [117] K. Hirata, Y. Mori, H. Yamada, M. Uehara, S. A. Anggraini, et M. Akiyama, “Significant Enhancement of Piezoelectric Response in AlN by Yb Addition,” *Materials*, vol. 14, no. 2, 2021.
- [118] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. CRC Press, 2012. pp. 4-1 à 4-42.
- [119] M. Dolg, *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*. Wiley, 2015. Préface.
- [120] J. Ciupka, X. Cao-Dolg, J. Wiebke, et M. Dolg, “Computational study of lanthanide(III) hydration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 13215–13223, 2010.
- [121] S. Belhachi, “The effect of d and f states of ytterbium on the electronic and magnetic properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Yb}_x\text{N}$  : DFT+U study,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 32, no. 10, p. 1850119, 2018.
- [122] L. Peters, I. Di Marco, P. Thunström, M. I. Katsnelson, A. Kirilyuk, et O. Eriksson, “Treatment of 4f states of the rare earths : The case study of TbN,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 205109, 2014.
- [123] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, et J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. R5467–R5470, 1995.
- [124] V. I. Anisimov et O. Gunnarsson, “Density-functional calculation of effective coulomb interactions in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 7570–7574, 1991.
- [125] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, et C. A. Marianetti, “Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 865–951, 2006.
- [126] R. Pollet, C. Clavaguéra, et J.-P. Dognon, “Ultrasoft pseudopotentials for lanthanide solvation complexes : Core or valence character of the 4f electrons,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 16, p. 164103, 2006.
- [127] A. Hasegawa et A. Yanase, “Energy band structures of gd-pnictides,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 42, no. 2, pp. 492–498, 1977.

- [128] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods.* Cambridge University Press, 2004. Ch. 6.
- [129] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevedt, M. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. Verstraete, G. Zerah, et J. Zwanziger, “ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties,” *Comput. Phys. Comm.*, vol. 180, pp. 2582–2615, 2009.
- [130] X. Gonze, F. Jollet, F. A. Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Appelencourt, C. Audouze, J.-M. Beukena, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. D. Pieve, M. Delaveau, M. D. Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. Hamann, L. He, G. Jomard, J. L. Janssen, S. L. Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. L. A. Martin, C. Martins, M. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. V. Setten, B. V. Troeye, M. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, et J. Zwanziger, “Recent developments in the abinit software package,” *Comput. Phys. Comm.*, vol. 205, pp. 106–131, 2016.
- [131] Université de Vienne, “The vienna ab initio simulation package : atomic scale materials modelling from first principles.” <https://www.vasp.at/>. En date du : 2020-05-15.
- [132] Calcul Canada, “Calcul canada.” <https://www.computecanada.ca/>. En date du : 2020-05-15.
- [133] Calcul Quebec, “Calcul québec.” <https://www.calculquebec.ca/en/>. En date du : 2020-05-15.
- [134] Anaconda Inc., “Data science technology for groundbreaking research. a competitive edge. a better world. human sensemaking..” <https://www.anaconda.com/>. En date du : 2020-05-15.
- [135] John W. Eaton, “Gnu octave.” <https://www.gnu.org/software/octave/>. En date du : 2020-05-15.
- [136] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L. Chen, et Z. Liu, “Efficient stochastic generation of special quasirandom structures,” *CALPHAD*, vol. 42, pp. 13–18, 2013.

- [137] N. Holzwarth, A. Tackett, et G. Matthews, “A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I : atompaw for generating atom-centered functions,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 135, no. 3, pp. 329 – 347, 2001.
- [138] F. Jollet, M. Torrent, et N. Holzwarth, “Generation of Projector Augmented-Wave atomic data : A 71 element validated table in the XML format,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 185, no. 4, pp. 1246 – 1254, 2014.
- [139] D. R. Hamann, “Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085117, 2013.
- [140] P. Hohenberg et W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [141] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 7.
- [142] W. Kohn et L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [143] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 8.
- [144] J. P. Perdew et Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, 1992.
- [145] J. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [146] R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 340–343, 1939.
- [147] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 3.
- [148] O. H. Nielsen et R. Martin, “Quantum-mechanical theory of stress and force,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 3780, 1985.
- [149] O. H. Nielsen et R. M. Martin, “Stresses in semiconductors : Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 3792–3805, 1985.
- [150] R. King-Smith et D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 1651, 1993.
- [151] R. Resta et D. Vanderbilt, *Theory of Polarization : A Modern Approach*, pp. 31–68. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007.
- [152] N. A. Spaldin, “A beginner’s guide to the modern theory of polarization,” *J. Solid State Chem.*, vol. 195, pp. 2–10, 2012.

- [153] X. Gonze, “First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 10337–10354, 1997.
- [154] S. Baroni, P. Giannozzi, et A. Testa, “Green’s-function approach to linear response in solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 1861–1864, 1987.
- [155] X. Gonze et C. Lee, “Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 10355–10368, 1997.
- [156] X. Wu, D. Vanderbilt, et D. R. Hamann, “Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035105, 2005.
- [157] D. Vanderbilt, “Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains, and electric fields : Notes relevant to the ANADDB module of ABINIT.” <https://flex.phys.tohoku.ac.jp/texi/abinit/Theory/lr.pdf>, 2004. Non publié.
- [158] P. Daoust, P. Desjardins, R. A. Masut, V. Gosselin, et M. Côté, “Ab initio piezoelectric properties of  $\text{al}_{0.5}\text{sc}_{0.5}\text{N}$  : Impact of alloy configuration on the  $d_{33,f}$  piezoelectric strain coefficient,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, p. 055402, 2017.
- [159] D. Vanderbilt, “Berry-phase theory of proper piezoelectric response,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 2, pp. 147 – 151, 2000.
- [160] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 9.
- [161] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 12.
- [162] H. Monkhorst et J. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [163] C. Broyden, “The convergence of a class of double-rank minimization algorihtms : 2. the new algorithm,” *IMA J. Appl. Math.*, vol. 6, pp. 222–231, 1970.
- [164] A. V. D. Walle, “A complete representation of structure-property relationships in crystals,” *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 455–458, 2008.
- [165] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 11.
- [166] P. Blöchl, “Projector augmented wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [167] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 23.

- [168] S. Mohr, L. E. Ratcliff, L. Genovese, D. Caliste, P. Boulanger, S. Goedecker, et T. Deutsch, “Accurate and efficient linear scaling DFT calculations with universal applicability,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 31360–31370, 2015.
- [169] K. Umeda, H. Kawai, A. Honda, M. Akiyama, T. Kato, et T. Fukura, “Piezoelectric properties of ScAlN thin films for piezo-MEMS devices,” *IEEE MEMS 2013*, pp. 733–736, 2013.
- [170] V. Hrkac, A. Kobler, S. Marauska, A. Petraru, U. Schürmann, V. S. Kiran Chakravadhanula, V. Duppel, H. Kohlstedt, B. Wagner, B. V. Lotsch, C. Kübel, et L. Kienle, “Structural study of growth, orientation and defects characteristics in the functional microelectromechanical system material aluminium nitride,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 1, p. 014301, 2015.
- [171] C. Stampfl et C. G. Van de Walle, “Theoretical investigation of native defects, impurities, and complexes in aluminum nitride,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 155212, 2002.
- [172] A. García, N. Papior, A. Akhtar, E. Artacho, V. Blum, E. Bosoni, P. Brandimarte, M. Brandbyge, J. I. Cerdá, F. Corsetti, R. Cuadrado, V. Dikan, J. Ferrer, J. Gale, P. García-Fernández, V. M. García-Suárez, S. García, G. Huhs, S. Illera, R. Korytár, P. Koval, I. Lebedeva, L. Lin, P. López-Tarifa, S. G. Mayo, S. Mohr, P. Ordejón, A. Postnikov, Y. Pouillon, M. Pruneda, R. Robles, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, R. Ullah, V. W.-z. Yu, et J. Junquera, “Siesta : Recent developments and applications,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 20, p. 204108, 2020.
- [173] L. E. Ratcliff, W. Dawson, G. Fisicaro, D. Caliste, S. Mohr, A. Degomme, B. Videau, V. Cristiglio, M. Stella, M. D’Alessandro, S. Goedecker, T. Nakajima, T. Deutsch, et L. Genovese, “Flexibilities of wavelets as a computational basis set for large-scale electronic structure calculations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 19, p. 194110, 2020.
- [174] R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Ch. 22.
- [175] E. Tadmor et R. Miller, *Modeling Materials : Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, 2011. Préface.
- [176] E. Tadmor et R. Miller, *Modeling Materials : Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, 2011. Ch. 5.
- [177] J. Reddy et J. Reddy, *An Introduction to the Finite Element Method*. Asia Higher Education Engineering/Computer Science Mechanical Engineering, McGraw-Hill, 2006.
- [178] G. Kresse et J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, 1993.

- [179] T. Hickel, B. Grabowski, F. Körmann, et J. Neugebauer, “Advancing density functional theory to finite temperatures : methods and applications in steel design,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 5, p. 053202, 2011.
- [180] N. D. Mermin, “Thermal properties of the inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1441–A1443, 1965.
- [181] A. Siegel, K. Parlinski, et U. D. Wdowik, “Ab initio calculation of structural phase transitions in AlN crystal,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 104116, 2006.
- [182] G. H. Zhong, J. L. Wang, et Z. Zeng, “Electronic and magnetic structures of 4f in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Gd}_x\text{N}$ ,” *J. Condens. Matter Phys.*, vol. 20, no. 29, p. 295221, 2008.
- [183] T. Kallel, T. Koubaa, M. Dammak, J. Wang, et W. Jadwisienczak, “Optical characterization and crystal field calculation of  $\text{Er}^{3+}$  in AlN epilayers,” *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 893 – 899, 2013.
- [184] W. Sha, J. Zhang, S. Tan, X. Luo, et W. Hu, “III-nitride piezotronic/piezo-phototronic materials and devices,” *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 52, no. 21, p. 213003, 2019.
- [185] G. Caroena, W. V. M. Machado, J. F. Justo, et L. V. C. Assali, “Lanthanide impurities in wide bandgap semiconductors : A possible roadmap for spintronic devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 6, p. 062101, 2013.
- [186] M. Cococcioni et S. de Gironcoli, “Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035105, 2005.
- [187] M. Topsakal et R. Wentzcovitch, “Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE=La–Lu),” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 95, pp. 263 – 270, 2014.
- [188] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001. Ch. 5.
- [189] S. Swann, “Magnetron sputtering,” *Physics in Technology*, vol. 19, no. 2, pp. 67–75, 1988.
- [190] GCM Labs, “Le gcm en bref.” <http://www.gcmlab.ca/>. En date du : 2020-04-14.
- [191] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001. Ch. 3.
- [192] H. Cheng, Y. Sun, et P. Hing, “The influence of deposition conditions on structure and morphology of aluminum nitride films deposited by radio frequency reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 434, no. 1, pp. 112–120, 2003.
- [193] X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, et Z.-H. Jin, “Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1, pp. 62–67, 2001.

- [194] F. Medjani, R. Sanjinés, G. Allidi, et A. Karimi, “Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in rf magnetron sputtered aln thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 260– 265, 2006.
- [195] P. Desjardins, “Notes de cours, PHS6314 - Germination, croissance et microstructure des couches minces.” Polytechnique Montréal, Janvier 2014.
- [196] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001. Ch. 2.
- [197] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001. Ch. 1.
- [198] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001. Ch. 10.
- [199] P. Scherrer, “Nachr ges wiss goettingen,” *Math. Phys.*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [200] Polytechnique Montréal, “Centre de caractérisation microscopique des matériaux.” <https://www.polymtl.ca/expertises/centre-de-caracterisation-microscopique-des-materiaux-cm2>. En date du : 2020-04-16.
- [201] University of Calgary, “Principle of laser doppler vibrometry.” [https://people.ucalgary.ca/~sspiewak/vilca/40\\_Protected\\_outreach/70\\_VISION/60\\_VIL\\_Lectures/50\\_Cranfield\\_04/10\\_presentation\\_html/03\\_Part\\_3/Sld\\_65/LDV\\_principle.pdf](https://people.ucalgary.ca/~sspiewak/vilca/40_Protected_outreach/70_VISION/60_VIL_Lectures/50_Cranfield_04/10_presentation_html/03_Part_3/Sld_65/LDV_principle.pdf), 2021. En date du : 2021-06-10.
- [202] M. Dorfmeister, M. Schneider, et U. Schmid, “A Bistable Ultrasonic MEMS Device with an Integrated Piezoelectric Scandium-AlN Thin Film Actuator for Switching,” *TRANSDUCERS EUROSENSORS XXXIII*, pp. 853–856, 2019.

## ANNEXE A MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 1

### SUPPLEMENTARY MATERIAL - *Ab initio* piezoelectric properties of $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$ : Impact of alloy configuration on the $d_{33,f}$ piezoelectric strain coefficient

This document provides the results of the statistical parameter analysis of the B1 and B2 bond lengths, angles and compositional environment of nitrogen centers of  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  ordered alloys in numerical (Tables A.1 & A.2) and graphical (Figures S1-S6) form.

Also included is a statistical parameter analysis of the Al and Sc site sensitivity to strain for the various structures (Table A.4 and Figure A.7).

#### A.1 Analysis of B1 and B2 bond statistics

TABLE A.1 Statistical parameter analysis of the relaxed structures. The coupled information ([...]) contains the population mean, standard deviation, skewness and kurtosis in that order. The mixture represents the average of the type of atoms around the nitrogen centers (Sc = -1, Al = 1).

Structure	B1 (Å, Å, NA, NA)	B2 (Å, Å, NA, NA)	$\angle$ B1-B1 (°, °, NA, NA)	$\angle$ B1-B2 (°, °, NA, NA)	Mixture
SQS	[2.01, 0.083, 0.11, 1.83]	[2.03, 0.10, 0.09, 1.51]	[114.92, 4.14, -0.07, 3.08]	[102.81, 5.06, 0.026, 2.84]	[0, 0.48, 0, 3.15]
Cu-Pt	[2.01, 0.019, 0, 1]	[2.029, 0.136, 0, 1]	[112.26, 1.66, 0, 1]	[106.43, 1.89, 0, 1]	[0, 0.50, 0, 1]
ChPy	[2.01, 0.092, 0.092, 1.33]	[2.03, 0.125, 0, 1]	[114.06, 4.11, 0.063, 1.79]	[104.01, 4.82, 0.527, 2.887]	[0, 0, NA, NA]
Cluster	[2.01, 0.07, -0.023, 1.95]	[2.03, 0.112, 0.175, 1.45]	[114.59, 4.91, 0.184, 2.689]	[103.24, 4.35, -0.077, 3.03]	[0, 0.73, 0, 1.633]
Columns	[2.012, 0.091, 0.010, 1.529]	[2.039, 0.134, 0, 1]	[115.64, 5.61, 0.314, 2.28]	[101.68, 4.64, 0.347, 1.931]	[0, 0.53, 0.28, 2.52]
Lines	[2.017, 0.088, 0.044, 1.92]	[2.045, 0.105, 0.07, 1.56]	[116.56, 4.677, -0.115, 2.32]	[100.34, 5.24, 0.196, 1.937]	[0, 0.356, 0, 2]

TABLE A.2 Statistical parameter analysis of the differences in B1 and B2 bond lengths and angles brought by applying strains +1% to the studied ordered alloys. The coupled information ([...]) contains the population mean, standard deviation, skewness and kurtosis in that order.

Structure	$\Delta$ B1 (Å, Å, NA, NA)	$\Delta$ B2 (Å, Å, NA, NA)	$\Delta$ $\angle$ B1-B1 (°, °, NA, NA)	$\Delta$ $\angle$ B1-B2 (°, °, NA, NA)
SQS	[0.0096, 0.0033, -0.3822, 2.5581]	[0.0028, 0.0044, 0.0937, 2.1960]	[-0.90, 0.36, -0.142, 2.76]	[1.28, 0.46, 0.17, 2.61]
Cu-Pt	[0.0106, 0.0022, 0.0001, 1.0008]	[0.01470, 0.0020, 0.0000, 1.0025]	[-0.898, 0.157, 0, 1]	[1.017, 0.087, 0, 1]
ChPy	[0.0107, 0.0026, -0.0913, 1.3637]	[0.0064, 0.0024, -0.000, 1.000]	[-0.948, 0.235, -0.5245, 2.303]	[1.207, 0.154, 0.319, 1.430]
Cluster	[0.0099, 0.0034, -0.1263, 2.4657]	[0.0041, 0.0083, -0.0086, 2.3424]	[-0.90, 0.328, -0.023, 2.259]	[1.257, 0.362, -0.02, 2.51]
Columns	[0.0096, 0.0031, -0.2276, 1.4365]	[-0.0015, 0.0099, -0.4876, 2.7833]	[-0.90, 0.332, 0.513, 2.73]	[1.39, 0.241, 0.215, 2.25]
Lines	[0.0089, 0.0032, -0.1320, 2.0811]	[-0.0031, 0.0043, -0.3480, 2.9561]	[-0.85, 0.34, 0.117, 2.42]	[1.42, 0.31, -0.086, 2.38]

TABLE A.3 Average cell parameters  $a$  and  $c$  of the simulated wurtzite  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  ordered alloy systems.

Structure	$a$ (Å)	$c$ (Å)
SQS	3.391	4.950
Cu-Pt	3.341	5.198
ChPy	3.355, 3.396	5.031
Cluster	3.372	4.978
Columns	3.408, 3.382	4.886
Lines	3.471, 3.401	4.805

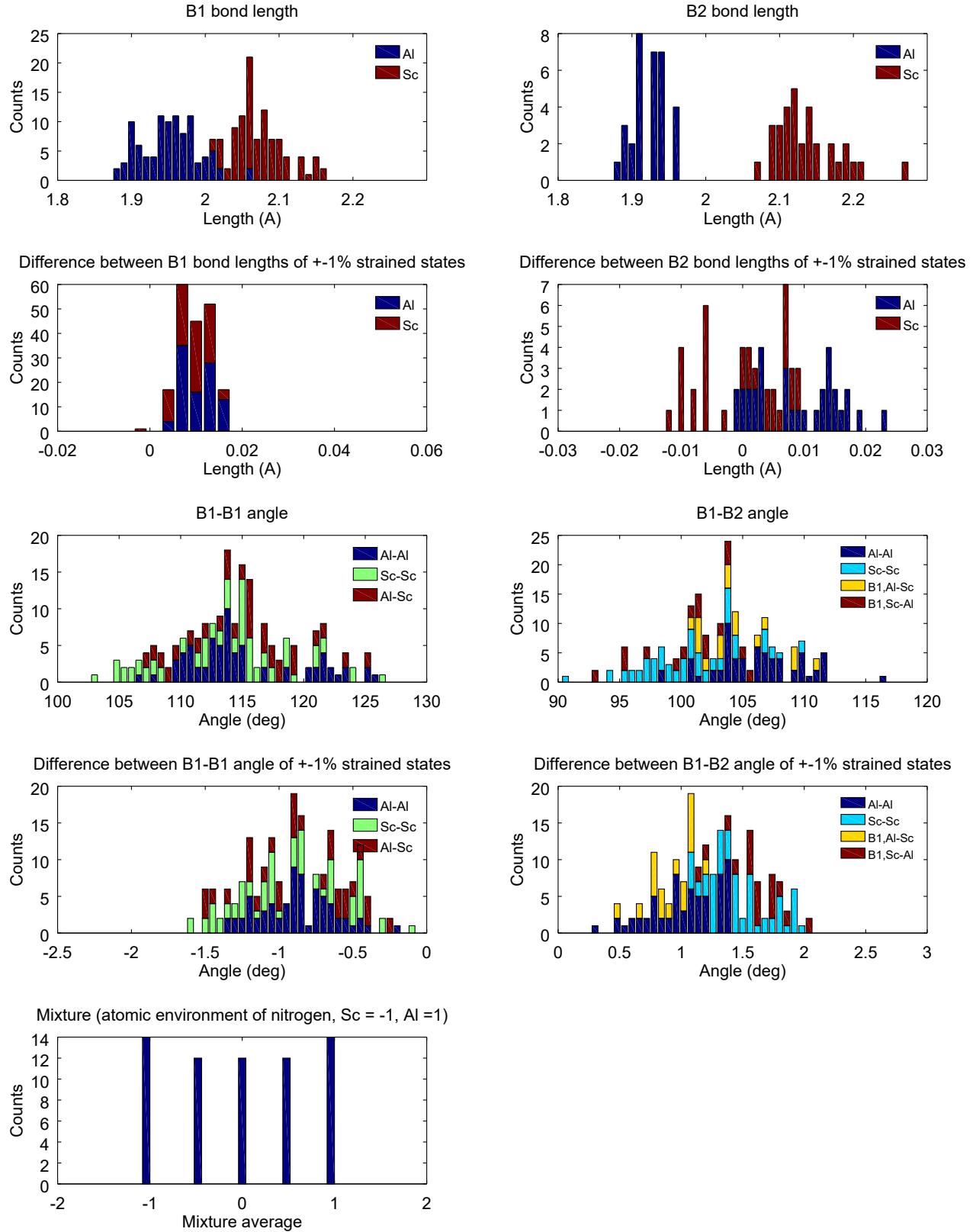


FIGURE A.1 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the Cluster structure.

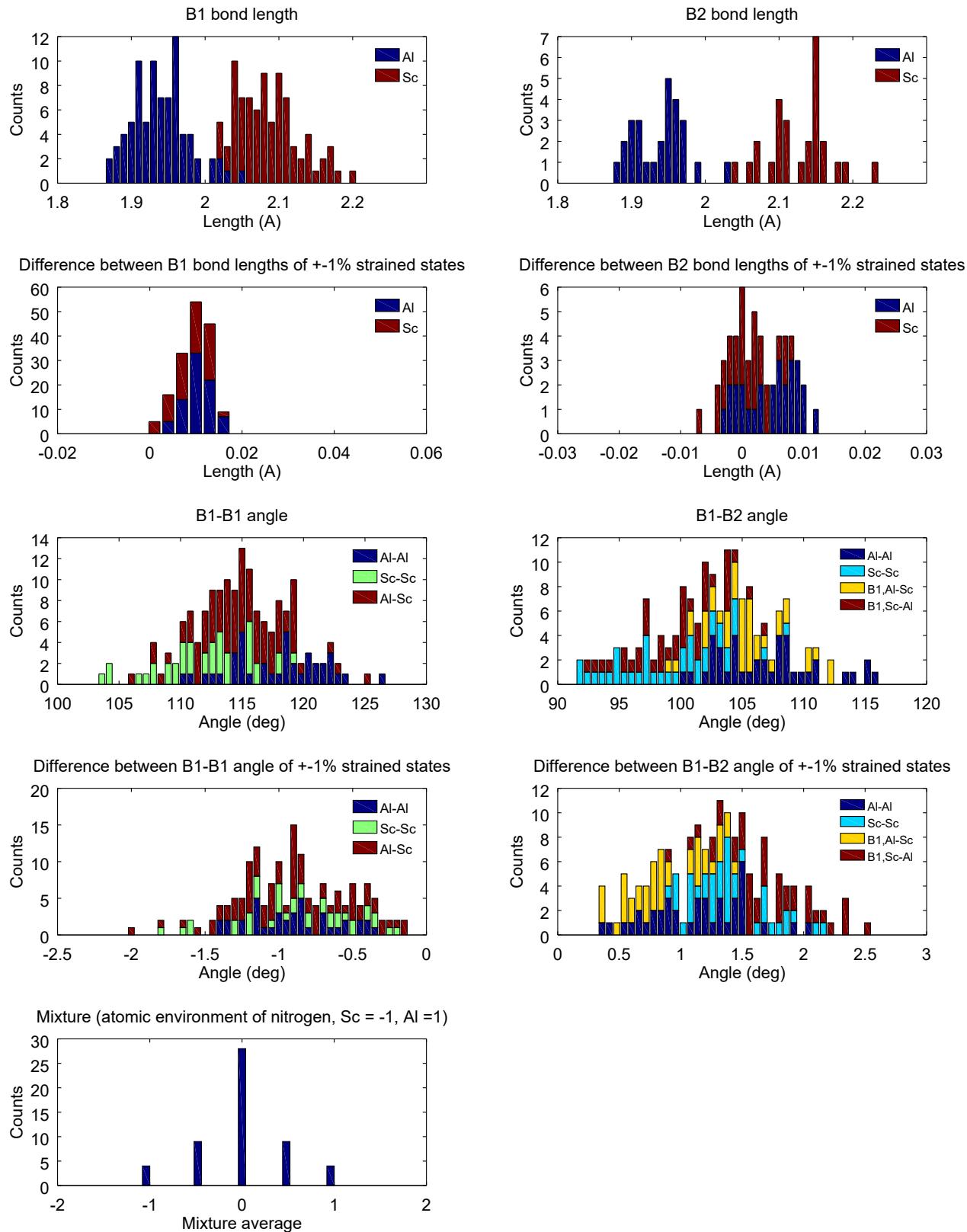


FIGURE A.2 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the SQS structure.

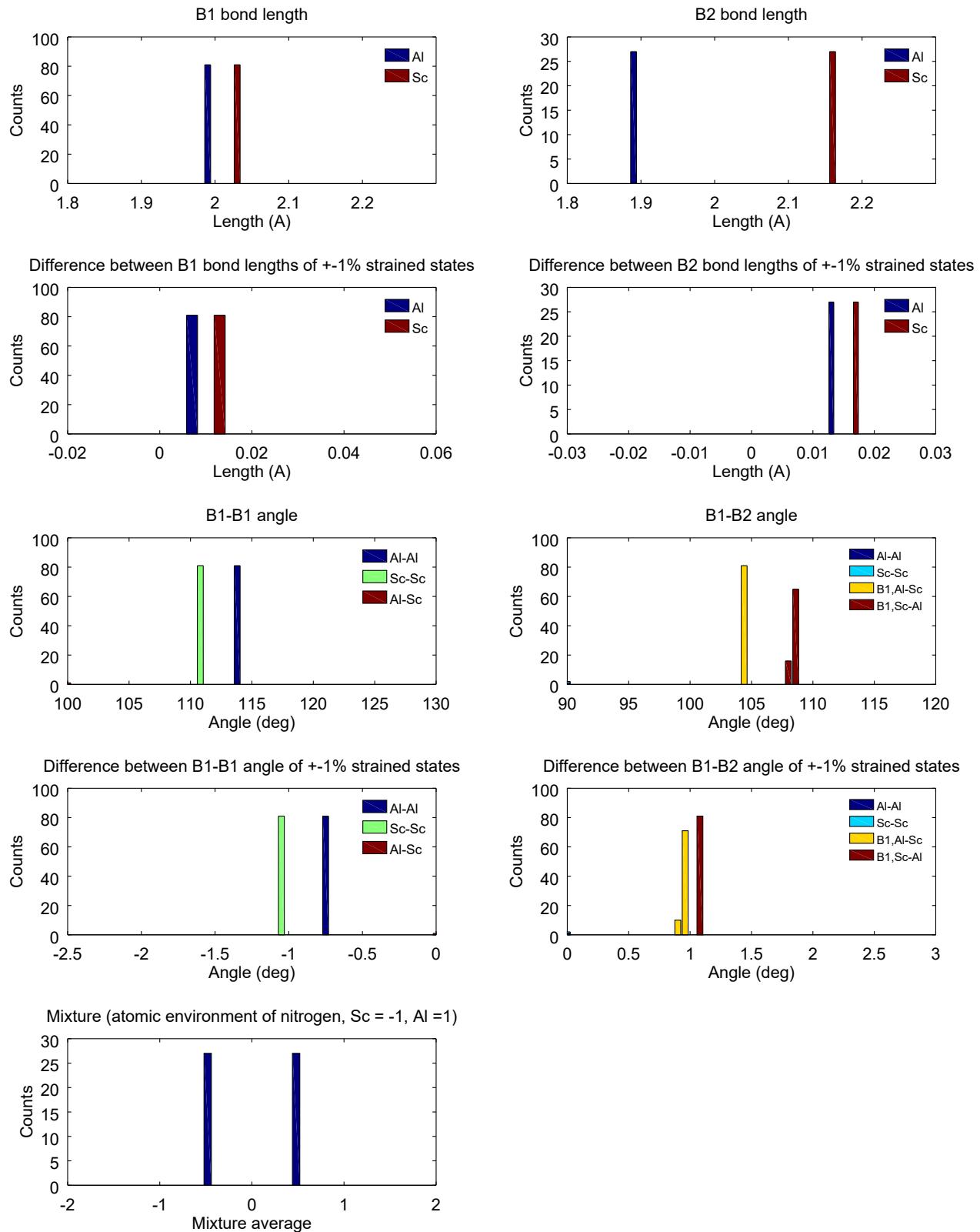


FIGURE A.3 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the Cu-Pt structure.

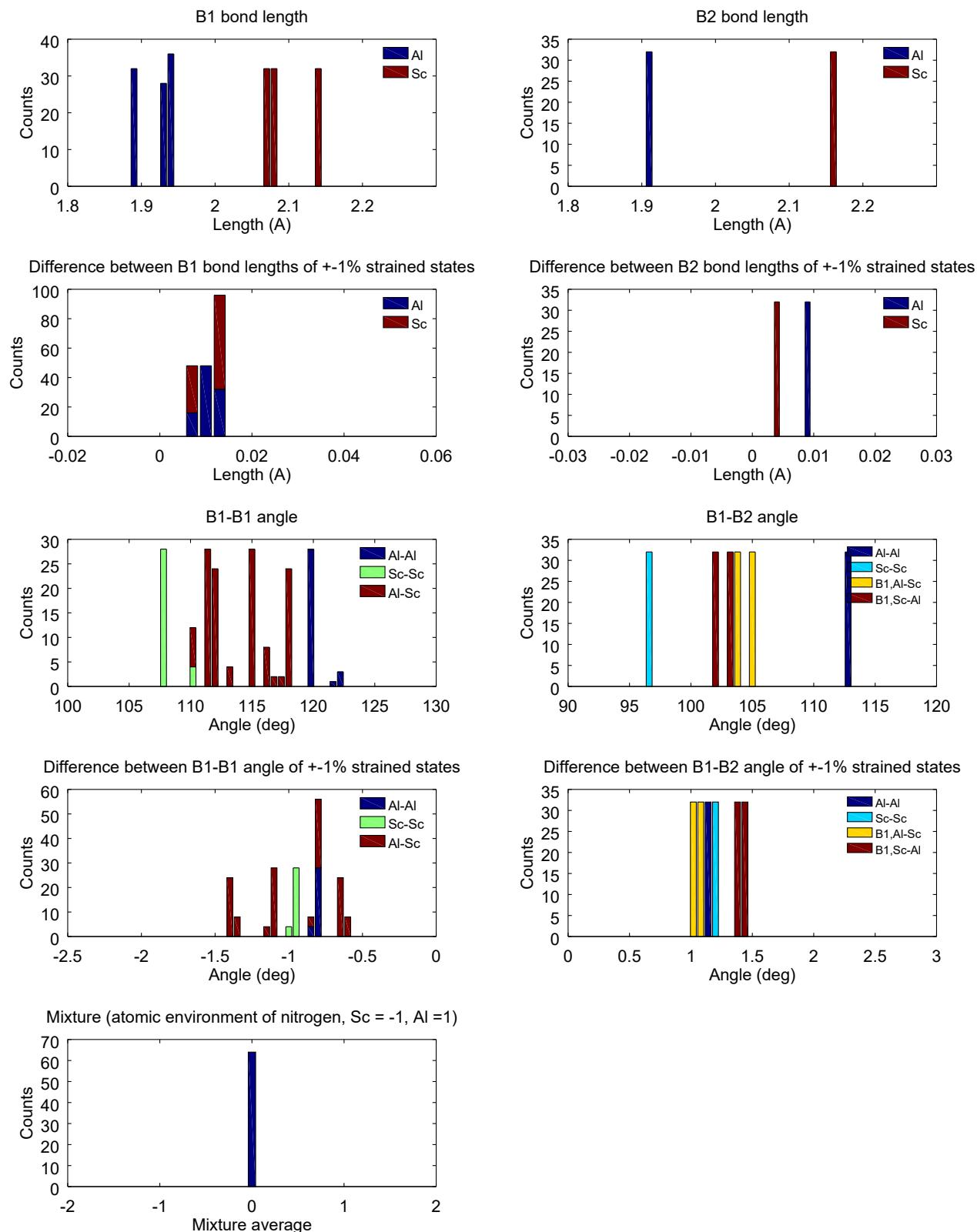


FIGURE A.4 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the Chalcopyrite-like structure.

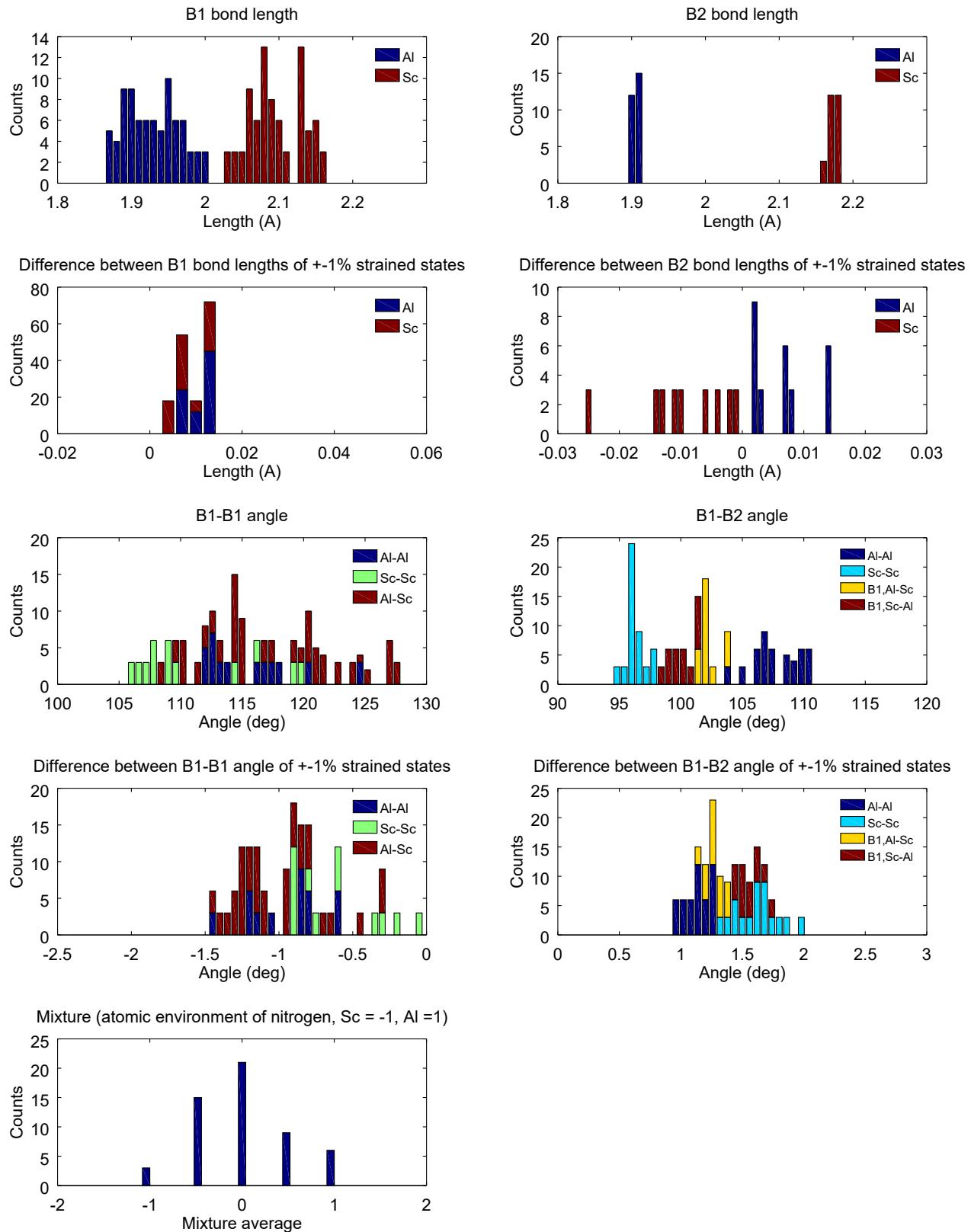


FIGURE A.5 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the columnar structure.

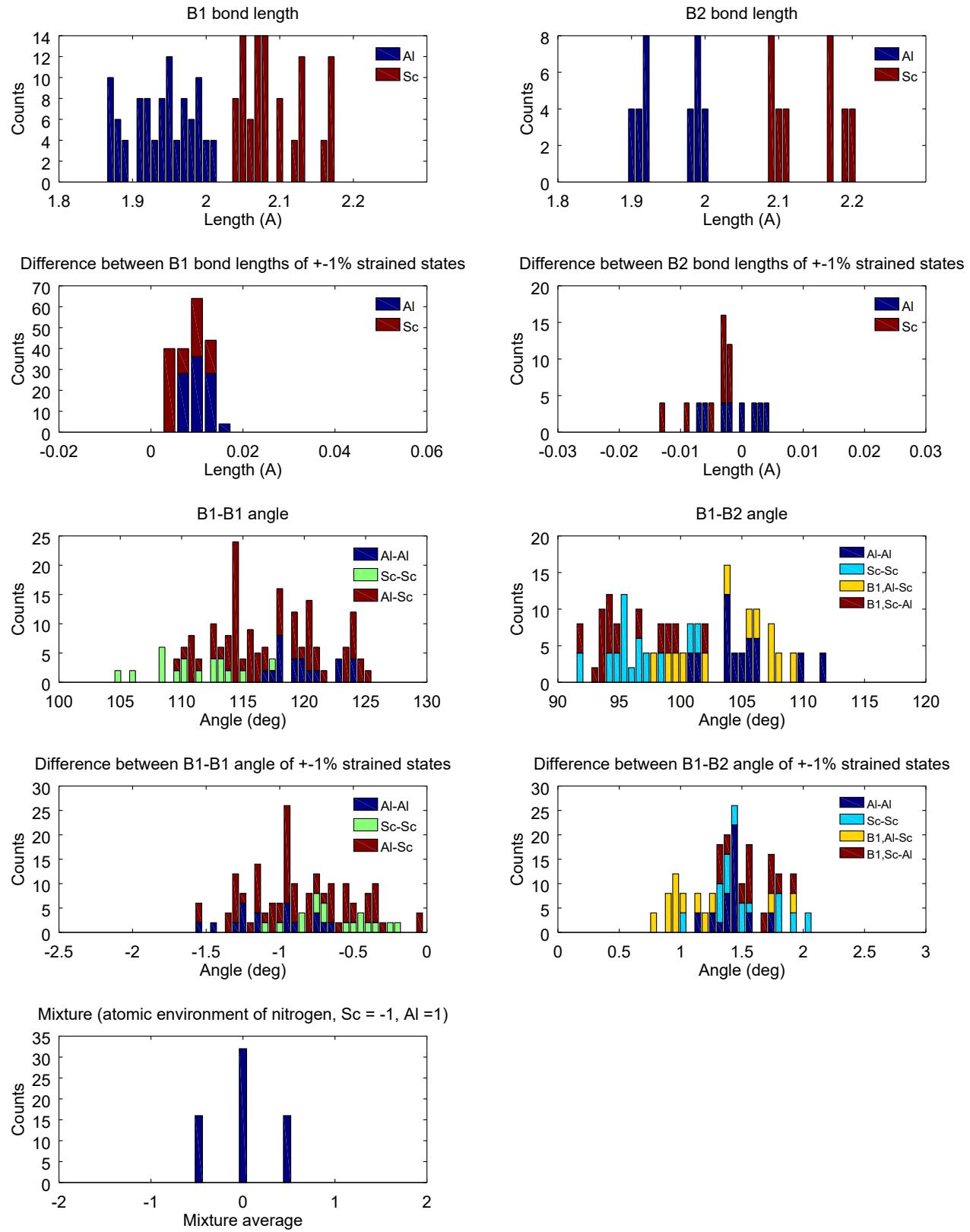


FIGURE A.6 Distribution of B1 and B2 bond lengths and angles for the alternating lines structure.

## A.2 Analysis of Al and Sc site sensitivity to strain

TABLE A.4 Statistical parameter analysis of the sensitivity to strain  $|du/d\epsilon|$  at Al and Sc sites for the different simulated alloy structures. The coupled information ([...]) contains the population mean, standard deviation, skewness and kurtosis in that order.

Structure	All metal atoms (%, %, NA, NA)	Al (%, %, NA, NA)	Sc (%, %, NA, NA)
SQS	[38.2, 5.7, -0.12, -0.9]	[34.3, 4.7, 0.3, -1.3]	[42.0, 3.8, 0.1, -0.7]
Cu-Pt	[25.0, 0.6, 0, 1.166]	[24.3, 0.0, -1.1, 1]	[25.6, 0.0, 0.1, 1]
ChPy	[33.9, 4.9, 0.0, -2.0]	[28.9, 0.0, -0.6, -1.1]	[38.8, 0.0, -3.4, -1.8]
Cluster	[36.7, 9.8, 0.06, -0.74]	[29.8, 6.8, -0.11,-1.3]	[43.6, 7.1, 0.11, -1.5]
Columns	[43.2, 12.4, 0.34, -0.8]	[32.4, 4.4, -0.59,-1.0]	[54.1, 7.2, 0.78, 0.07]
Lines	[45.7, 6.2, 0.29, -0.51]	[41.3, 4.3, 0.52, -1.2]	[49.9, 4.5, 0.83, -0.7]

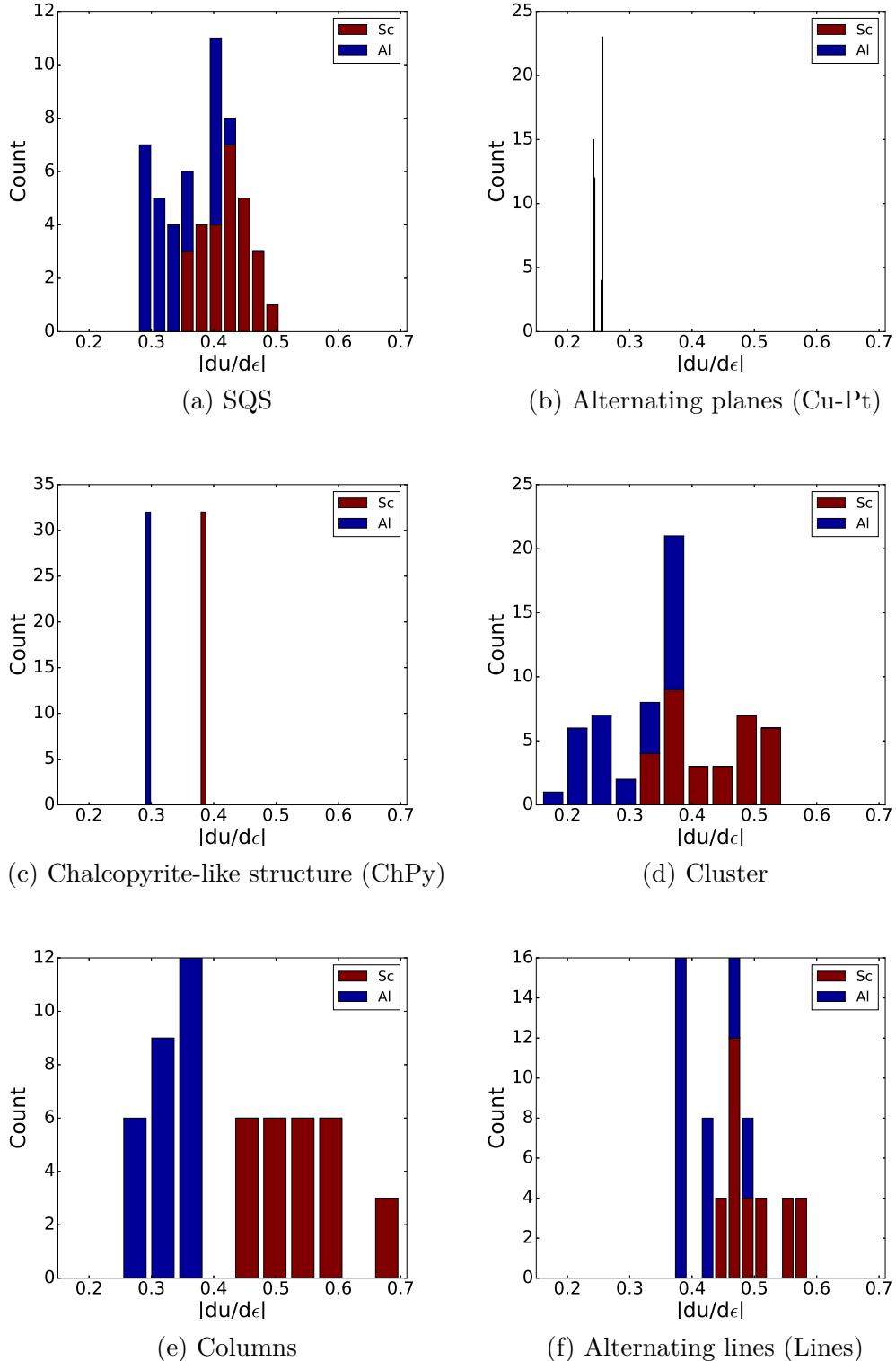


FIGURE A.7 Distribution of  $|du/d\epsilon|$  site sensitivity to strain at Al and Sc sites in the alloy structures.

## ANNEXE B MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 2

### SUPPLEMENTARY MATERIAL

**Impact of applied biaxial stress on the piezoelectric, elastic and dielectric properties of scandium aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory**

The figures for the stiffness coefficients  $c_{11}^E$ ,  $c_{22}^E$ ,  $c_{12}^E$ ,  $c_{13}^E$ ,  $c_{44}^E$  and the relative permittivities  $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$ ,  $\epsilon_{r,33}^\eta$  and  $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$  have been included in this supplementary material for interested readers. These complement our findings but are not essential for the main paper.

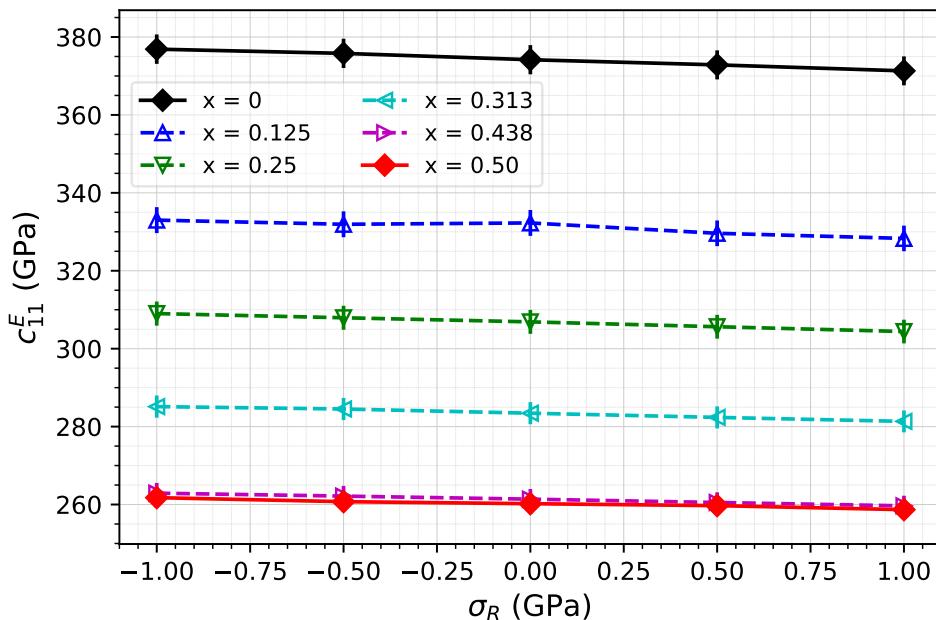


FIGURE B.1  $c_{11}^E$  stiffness coefficient as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

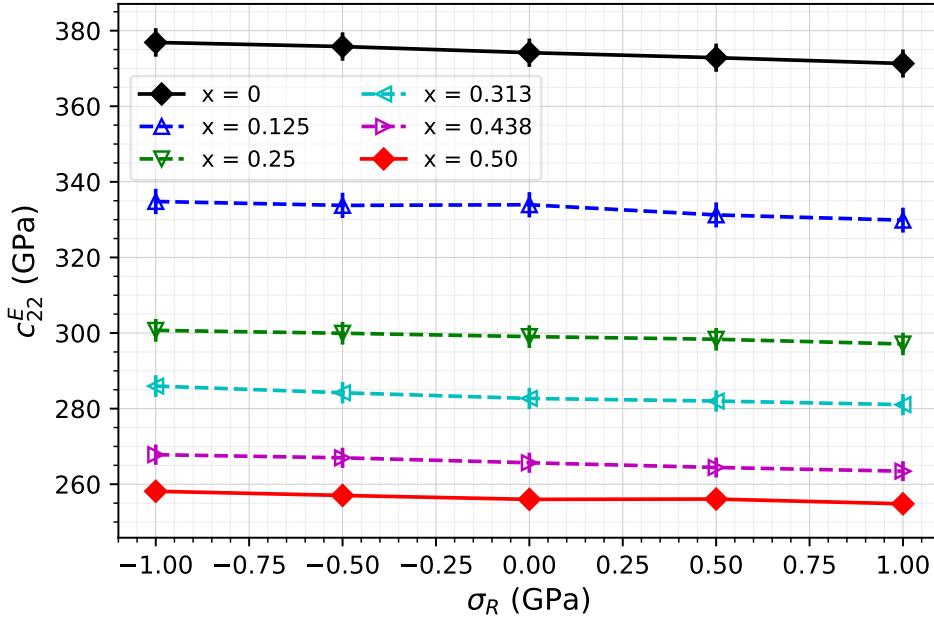


FIGURE B.2  $c_{22}^E$  stiffness tensor element as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

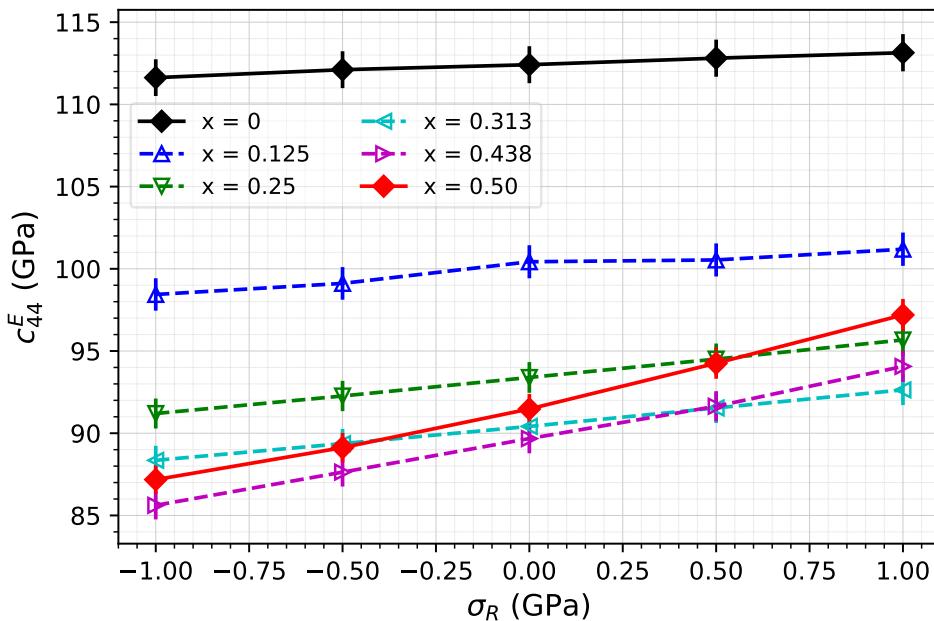


FIGURE B.3  $c_{44}^E$  stiffness coefficient as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

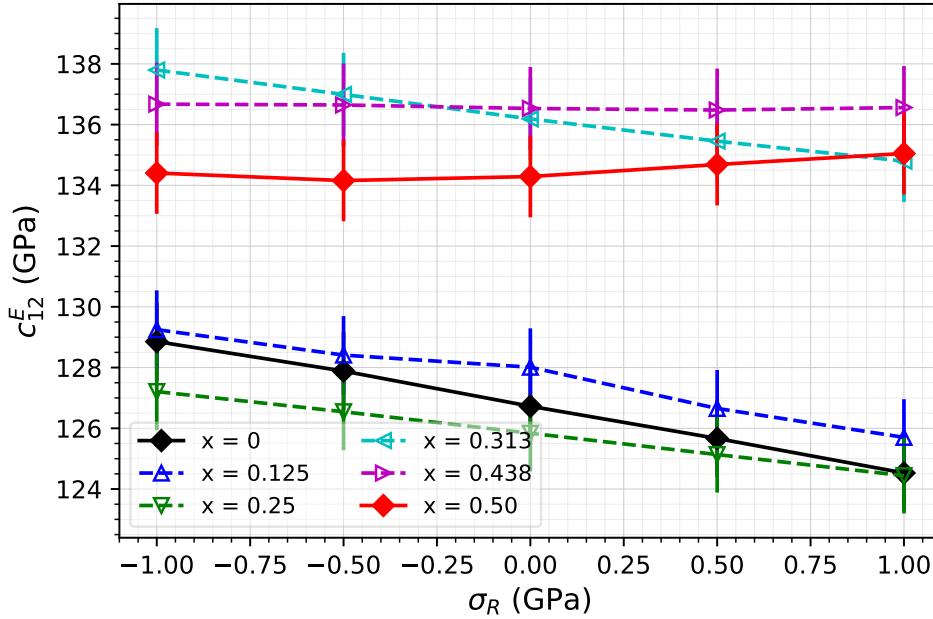


FIGURE B.4  $c_{12}^E$  stiffness coefficient as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

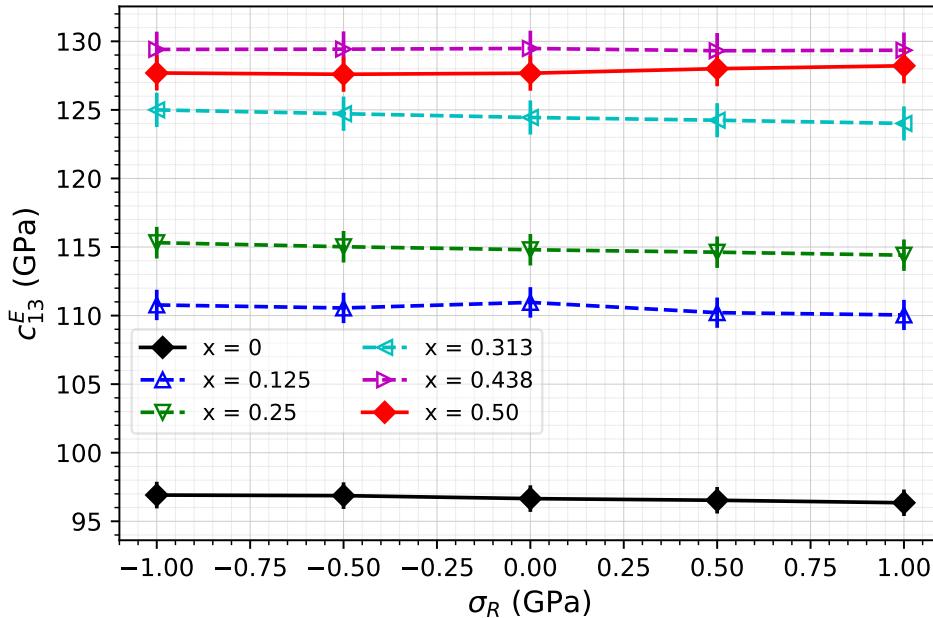


FIGURE B.5  $c_{13}^E$  stiffness coefficient as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

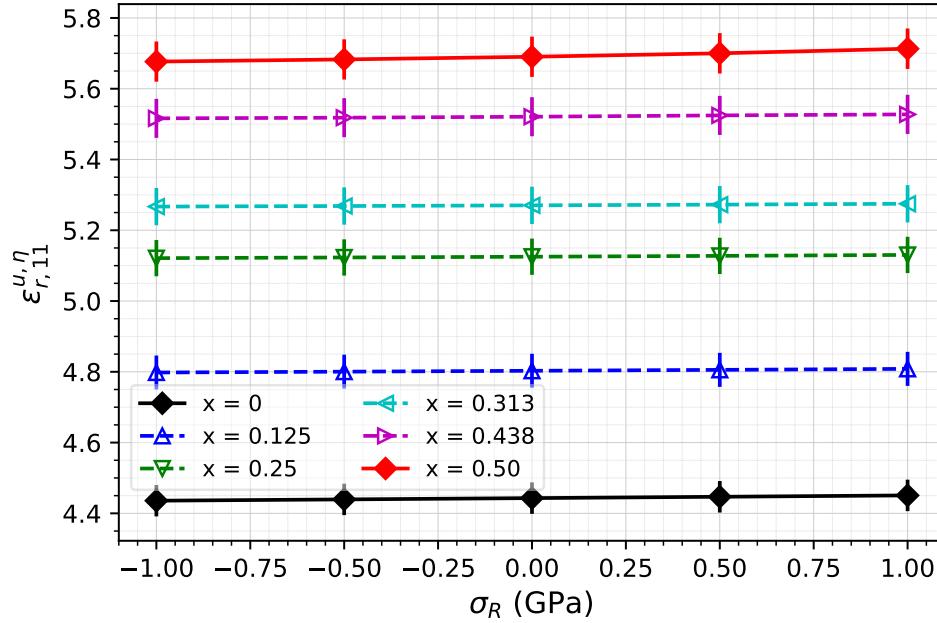


FIGURE B.6 Electronic high frequency response relative permittivity coefficient  $\epsilon_{r,11}^{u,\eta}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

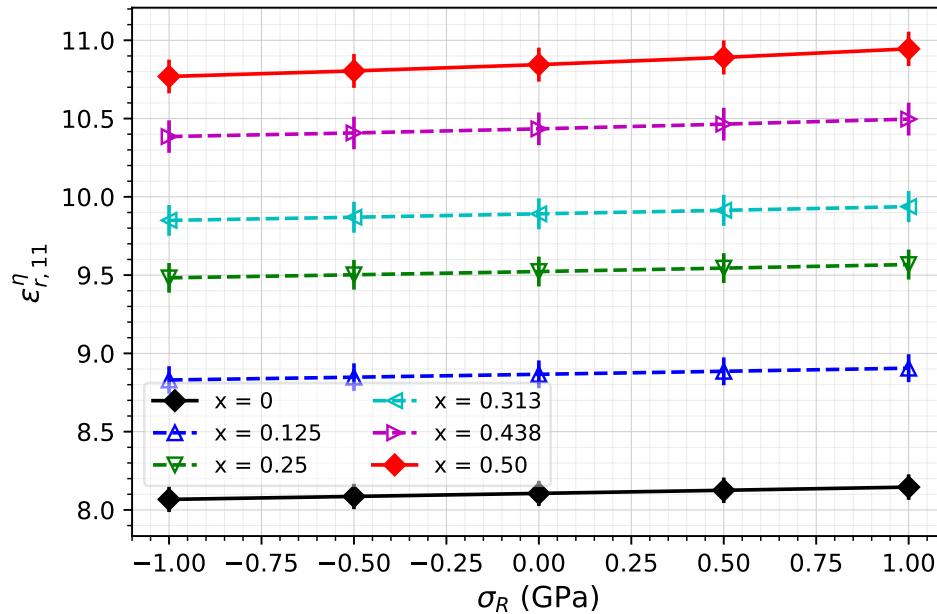


FIGURE B.7 Relaxed relative permittivity coefficient  $\epsilon_{r,11}^{\eta}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

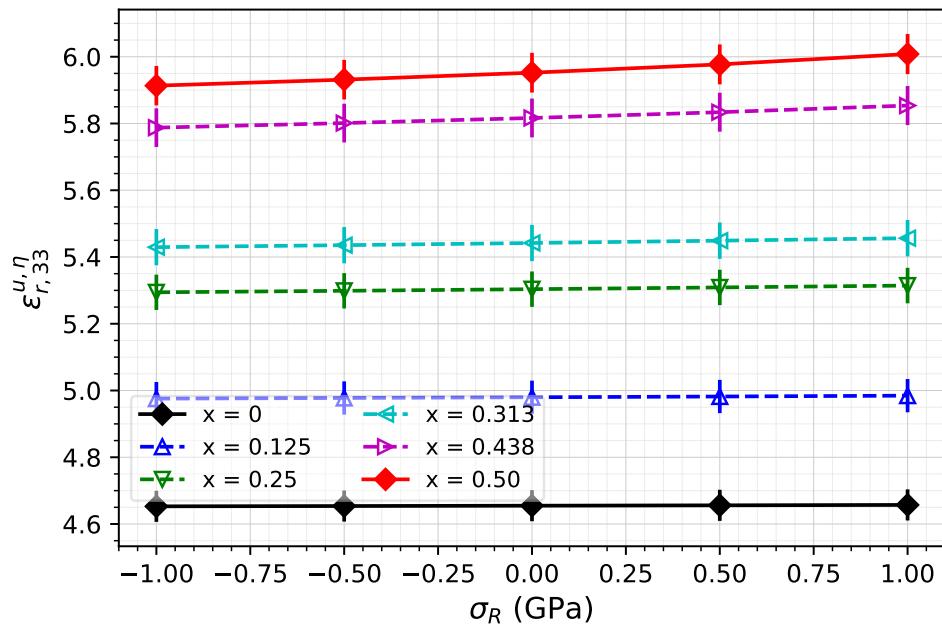


FIGURE B.8 Electronic high frequency response relative permittivity coefficient  $\epsilon_r^{u,\eta}$  as a function of fraction  $x$  and applied biaxial stress  $\sigma_R$  for w- $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Positive values of  $\sigma_R$  correspond to tensile stress.

## ANNEXE C MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 3

### SUPPLEMENTARY MATERIAL

Longitudinal piezoelectric, elastic and dielectric properties of rare earth aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory

The figure for the band gap  $E_g$ , has been included in this supplementary material for interested readers. It complements our findings but are not essential for the main paper.

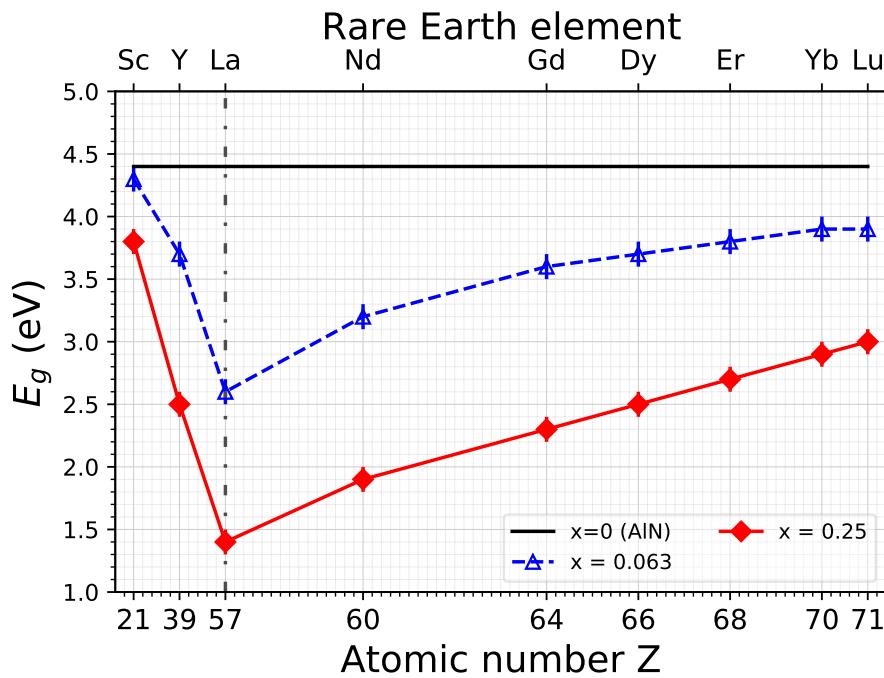


FIGURE C.1 Calculated band gaps  $E_g$  of  $w\text{-RE}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  substitutional alloys as a function of RE element, atomic number Z and REN fraction  $x$ .

## ANNEXE D TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX

### D.1 Méthodes expérimentales de dépôt et de caractérisation de couches minces

Des expériences de dépôt de couches minces piézoélectriques (PÉ) de nitrure d'aluminium en phase wurtzite (w-AlN) et d'alliages substitutifs en phase wurtzite de nitrure d'aluminium et de nitrure d'ytterbium (w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N) ont été réalisées pour tenter d'investiguer leurs propriétés physiques. La méthode de dépôt de couches minces employée est celle de la pulvérisation magnétron réactive.

La caractérisation des échantillons obtenus a demandé l'usage de la technique de diffraction rayon X ainsi que la microscopie électronique en transmission. De plus, le coefficient PÉ effectif longitudinal  $d_{33,f}$  des couches minces de w-AlN a été mesuré par vibrométrie laser Doppler. Ces méthodes sont expliquées ici.

#### D.1.1 Fabrication de couches minces d'alliages par pulvérisation magnétron réactive en courant continu

La pulvérisation cathodique magnétron en courant continu (CC) est une technique de dépôt de couches minces populaire en industrie de la microélectronique qui permet par exemple des taux de dépôt de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  par minute pour des couches minces d'aluminium [188]. La pulvérisation cathodique magnétron réactive (PMR) est une version plus complexe de cette technique impliquant la réaction du matériel pulvérisé avec un gaz réactif pour former un composé comme des nitrides ou oxydes [188, 189].

L'équipement de dépôt utilisé est disponible à tous les utilisateurs du Laboratoire de Micro-Fabrication (LMF) du regroupement Groupe Couches Minces (GCM) [190] situé à l'Université de Montréal. Cet appareil fait sur mesure comprend trois cibles de pulvérisation ainsi qu'un évaporateur par faisceau électronique. Il peut atteindre un vide de base  $p_{base} \approx 10^{-8}$  Torr grâce à son système de pompes turbomoléculaires et cryogénique.

Une atmosphère mixte de diazote et d'argon est soumise à une forte différence de potentiel électrique  $V$  entre deux électrodes qui constituent le substrat supportant la croissance de la couche mince et la ou les cibles de pulvérisation. La haute différence de potentiel électrique accélère une population initiale d'électrons libres et d'espèces chargées et ces derniers gagnent en énergie. Les collisions avec ces électrons ou espèces ionisent les gaz en présence de la chambre donnant lieu à un plasma. Les atomes ionisés du plasma ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  et autres espèces)

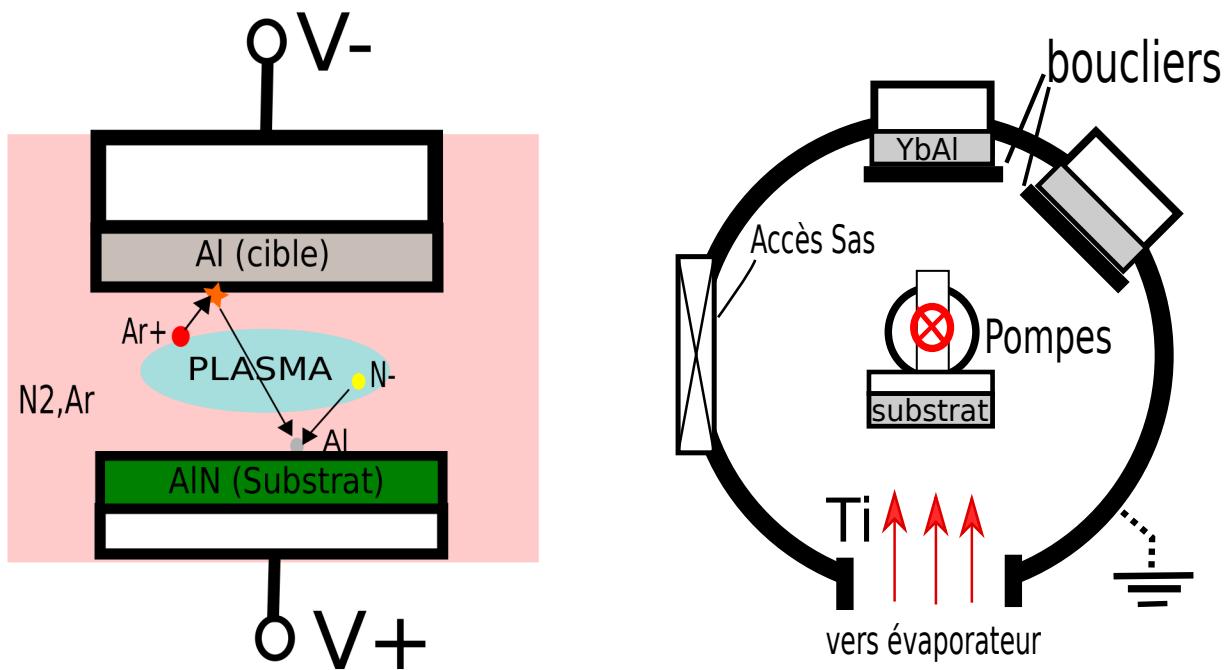
sont accélérés par le champ électrique entre les électrodes, ce qui donne lieu à un courant, et frappent la ou les cibles avec une énergie suffisante pour éjecter du matériel par pulvérisation. Les atomes pulvérisés traversent alors l'espace de la cible au substrat et deviennent des adatomes en surface du substrat. Si le taux de pulvérisation n'est pas trop élevé, les adatomes ont alors le temps de réagir avec les espèces réactives (*i.e.* les atomes, ions et molécules d'azote) du plasma qui impactent de façon continue le substrat et forment alors le composé ( $w\text{-AlN}$ ,  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ). Une série d'aimants est organisée sous la cible de pulvérisation pour constituer une source magnétron. Le champ magnétique de cette source piège les électrons libres du plasma proche de la cible ce qui entraîne une augmentation drastique de l'efficacité d'ionisation des espèces de l'atmosphère gazeuse et permet l'opération de la pulvérisation à une pression  $p_{op}$  sous 1 Pa [189]. Le processus de PMR ainsi que les configurations de dépôt utilisées sont schématisés à la figure D.1.

Deux méthodologies de dépôt PMR des films de  $w\text{-AlN}$  et  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ont été utilisées. La première est la configuration de PMR standard sur une seule cible d'alliage ou d'aluminium pur (figure D.1d). La deuxième est la co-pulvérisation magnétron réactive (co-PMR) avec deux cibles, l'une d'aluminium et l'autre d'ytterbium (figure D.1c). Dans ce dernier cas, des différences de potentiel  $V_1$  et  $V_2$  sont appliquées sur chaque cible et le porte échantillon est en rotation.

Avant le dépôt par PMR ou co-PMR, une couche mince tampon de titane (Ti) est déposée sur un substrat de silicium par évaporation par faisceau électronique. Cette technique consiste à bombarder des pastilles de Ti avec un faisceau électronique de haute énergie pour porter le Ti à haute température ce qui l'évapore [191]. Libres de se propager dans la chambre, les atomes de Ti forment alors une couche mince sur le substrat dans la configuration d'équipement appropriée (figure D.1b). Dans ce cas les cibles de pulvérisation sont protégées par des boucliers pour éviter de la contamination. L'évaporation de Ti se fait à la pression  $p_{base}$ , sans gaz ajoutés.

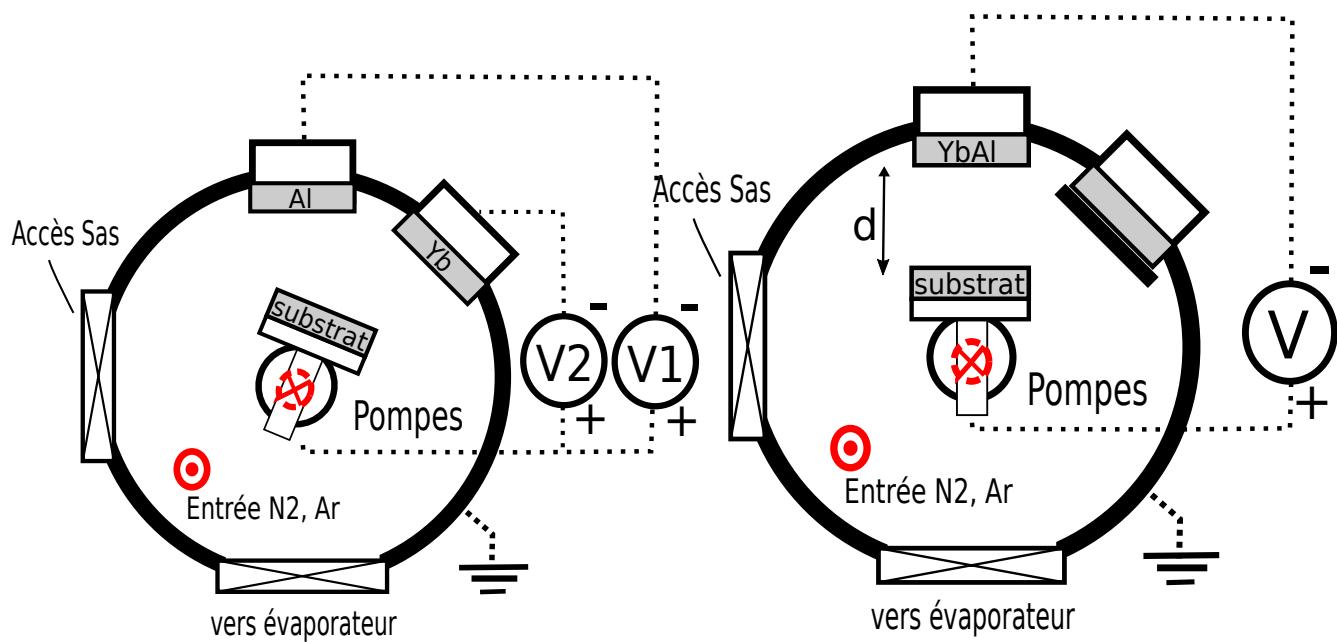
Le choix des conditions de dépôt PMR des couches minces de  $w\text{-AlN}$  et  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ainsi que la nature et le nettoyage du substrat de silicium sont abordées explicitement à la section D.2.4 et se basent sur la revue de la littérature des dépôts PMR de  $w\text{-AlN}$  et ses alliages avec d'autres nitrides [39, 192, 193, 194, 7, 82, 40].

Les paramètres de dépôt les plus importants contrôlés pendant les expériences sont le ratio de gazs  $R_{Ar:N_2}$ , la température du substrat  $T_{sub}$ , la pression d'opération de la chambre  $p_{op}$  et les courants  $I_{Al}$ ,  $I_{AlYb}$  et  $I_{Yb}$  appliqués sur chaque cible par un générateur CC, la distance entre la cible et le substrat  $d_{C-S}$  et la tension électrique appliquée sur le substrat  $V_{PS}$ . Le choix du contrôle de la puissance de pulvérisation  $P_{op}$  à travers  $I_{Al}$ ,  $I_{AlYb}$  et  $I_{Yb}$  est justifié par



(a) Schématisation de la fabrication PMR d'une couche mince de w-AlN.

(b) Configuration pour le dépôt de couches minces métalliques par évaporation.



(c) Configuration de dépôt d'alliage en co-PMR. (d) Configuration PMR avec une cible d'alliage. Ici  $d$  est la distance cible-substrat.

FIGURE D.1 Processus de PMR et configurations de l'appareil de pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces de w-AlN et d'alliages w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N.

le fait que selon la nature des gazs et de  $p_{op}$ , Les différences de potentiel V1 et V2 peuvent varier entre  $\approx 200\text{-}300$  V. Règle générale, on cherche à maximiser le taux de croissance de la couche mince et donner une énergie suffisante aux adatomes pour permettre leur organisation selon les plans (002) de la wurtzite. Un faible ratio  $R_{Ar:N_2}$ , menant à un empoisonnement de la cible, assure la réactivité des atomes avec l'azote.

Il faut minimiser  $p_{op}$  et  $d_{C-S}$  pour limiter le risque de collisions entre les atomes pulvérisés et les espèces du gaz de la chambre de dépôt, ce qui résulte en une perte d'énergie des adatomes et la formation possible de composés en plein vol. Le libre parcours moyen  $\ell$  des particules du gaz qualifie ce risque.  $\ell$  est donné par la théorie cinétique des gaz et l'équation [195, 196]

$$\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p_{op} \sigma} \approx \frac{5 \cdot 10^{-3}}{p_{op}}, \quad (\text{D.1})$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température du gaz et  $\sigma$  la section efficace de collision des espèces. La deuxième expression approxime  $\ell$  en cm avec  $p_{op}$  en Torr pour l'air ambiant, majoritairement composé de diazote [196].

### D.1.2 Caractérisation d'une couche mince piézoélectrique par diffraction rayon X

La texture préférentielle et la qualité cristalline des couches minces déposées a été caractérisée à l'aide de la technique de diffraction rayon X (DRX) sur un équipement de marque Bruker Discover. Cet équipement utilise une source de rayon X en cuivre avec une émission à la longueur d'onde  $\lambda = 1.54$  Å. Cette technique consiste à exposer un échantillon cristallin à un faisceau collimaté de rayons X pour une configuration de l'échantillon donnée et de mesurer les angles où se produit la diffraction de ces rayons X.

Les plans cristallins de l'échantillon diffractent les rayons X selon des angles déterminés par la loi de Bragg, soit [197, 198]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (\text{D.2})$$

avec  $d_{hkl}$  la distance interplanaire pour les plans cristallins d'indices  $hkl$ , l'ordre de la diffraction  $n$  et  $\theta$  l'angle de diffraction entre les plans cristallins et le faisceau rayon X incident. Un schéma du montage de diffraction rayon X est présenté à la figure D.2.

Dans les expériences, l'intérêt est surtout de confirmer que la couche mince déposée est de phase wurtzite et possède une texture cristalline, c'est-à-dire des plans cristallins parallèles au substrat de la couche mince, caractéristiques des plans cristallins (002) de la wurtzite,

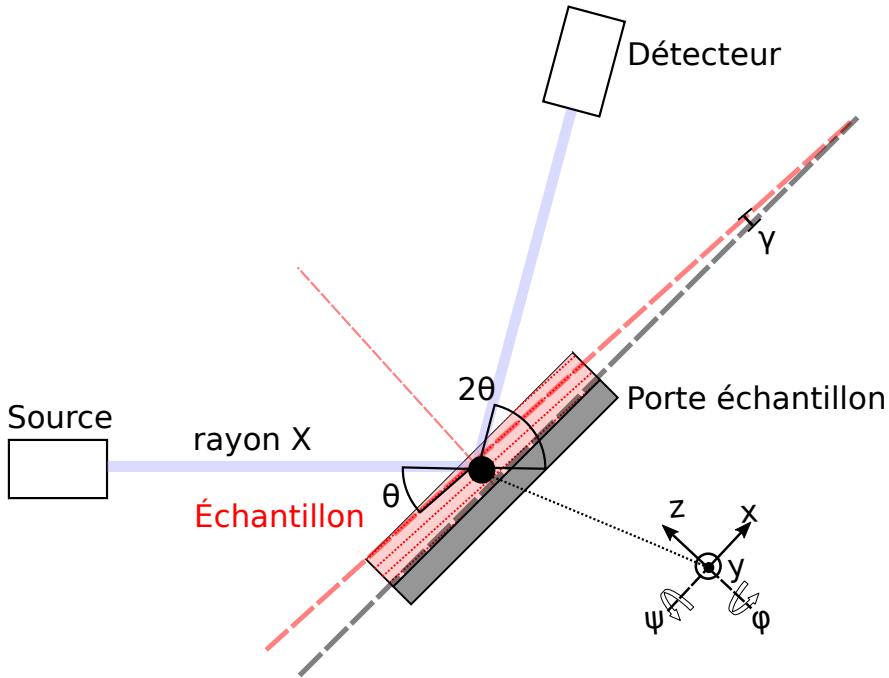


FIGURE D.2 Schéma d'une expérience de diffraction rayon X sur un échantillon cristallin. Ici l'échantillon, dont les plans cristallins sont représentés par les pointillés rouges, est frappé par un faisceau rayon X. Par interférence constructive, les plans cristallins diffractent les rayons X à un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau initial. La position du porte-échantillon peut être contrôlée en hauteur ou selon le plan du porte-échantillon afin de se centrer sur l'endroit à caractériser. Il peut aussi pivoter d'un angle  $\phi$  dans le plan du porte-échantillon,  $\psi$  autour de l'axe x et  $\gamma$  autour de l'axe y du porte-échantillon. Ici les plans cristallins ne sont pas parallèles au porte-échantillon, ce qui demande des ajustements en  $\gamma$  pour en obtenir la diffraction. Typiquement des alignements en z et selon  $\gamma$  sont effectués avant chaque mesure pour assurer que la surface de l'échantillon est parallèle au faisceau à  $\theta = 0$ .

noté par une texture [002]. Si cette texture est détectée, cela est une évidence marquée que la phase wurtzite est présente et qu'elle est orientée de façon à maximiser sa réponse PÉ.

Le type de mesure pour une telle caractérisation est appelé  $\theta - 2\theta$ . L'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau rayon X ( $\theta$ ) balaye une plage de valeurs prédéterminées synchronisée avec le détecteur qui se déplace selon le double de cet angle ( $2\theta$ ). La détection d'une intensité à  $2\theta$  indique le respect de la loi de Bragg et donc la présence de plans diffracteurs. L'intensité relative du signal de diffraction par rapport à une référence (par exemple un pic substrat) est un indicateur de la qualité cristalline de la couche mince. La position du pic de diffraction permet aussi l'identification du matériau constituant la couche mince à l'aide de bases de données disponibles. Par exemple, il est attendu qu'une couche mince de w-AlN [002] présente un pic de diffraction à  $36^\circ$  [39].

Les couches minces déposées par PMR sont polycristallines et chaque cristal peut être orienté différemment. Un type de mesure appelée courbe de basculement (CB) ou *rocking curve* (RC) en anglais peut être entreprise afin de quantifier la qualité de l'orientation des cristaux sur la texture [002]. Dans ce type de mesure, le montage est centré sur un pic de diffraction à  $\theta - 2\theta$  et l'angle  $\gamma$  balaye autour de ce point de quelques degrés, permettant aux cristaux désalignés de diffracter. La largeur à mi-hauteur (LMH) de la courbe d'intensité résultante quantifie alors la qualité de la texture ; on désire que cette LMH soit la plus petite possible. La LMH du pic de diffraction déterminée en mesure  $\theta - 2\theta$  permet aussi d'estimer la largeur des grains cristallins  $\tau$  de la couche mince avec la formule de Scherrer, soit [199]

$$\tau = \frac{K\lambda}{LMH\cos\theta}, \quad (\text{D.3})$$

avec la LMH en radians et la constante K=0.94.

### D.1.3 Utilisation de microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée afin de pouvoir caractériser la microstructure cristalline des couches minces PÉ ainsi que l'interface entre le substrat et la couche mince. Elle permet aussi de caractériser l'espacement entre les plans cristallins des couches minces étudiées. Les expériences ont été faites au centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM<sup>2</sup>) de Polytechnique Montréal [200] sur un microscope JEM-2100F.

La MET se base sur la diffraction d'électrons par la structure cristalline de l'échantillon pour obtenir un contraste [198]. La longueur d'onde des électrons est déterminée par la relation de DeBroglie et est proportionnelle à  $E^{-1/2}$  avec E l'énergie cinétique de l'électron. La figure D.3 présente le parcours des électrons après avoir frappé l'échantillon. Une préparation de l'échantillon est requise, car il doit être mince (épaisseur  $\leq 100$  nm) pour permettre la transmission des électrons.

Un faisceau d'électrons contrôlé par un système de lentilles condenseurs frappe l'échantillon à l'étude. Les électrons sont alors diffractés selon les caractéristiques des plans cristallins de l'échantillon d'une façon analogue aux rayons X en DRX. Une lentille magnétique réoriente les faisceaux électroniques transmis de façon à ce que les rayons diffractés convergent à son foyer pour y former un patron de diffraction sous la forme de taches caractéristiques des plans cristallins. En contrôlant la position de l'ouverture du diaphragme sur le plan focal, seuls certains faisceaux formeront l'image. Une image en 'champ clair' est générée avec les faisceaux non diffractés. Une image en 'champ sombre' est obtenue quand l'ouverture permet le passage d'une tache du patron de diffraction. Ceci permet de déterminer la position des

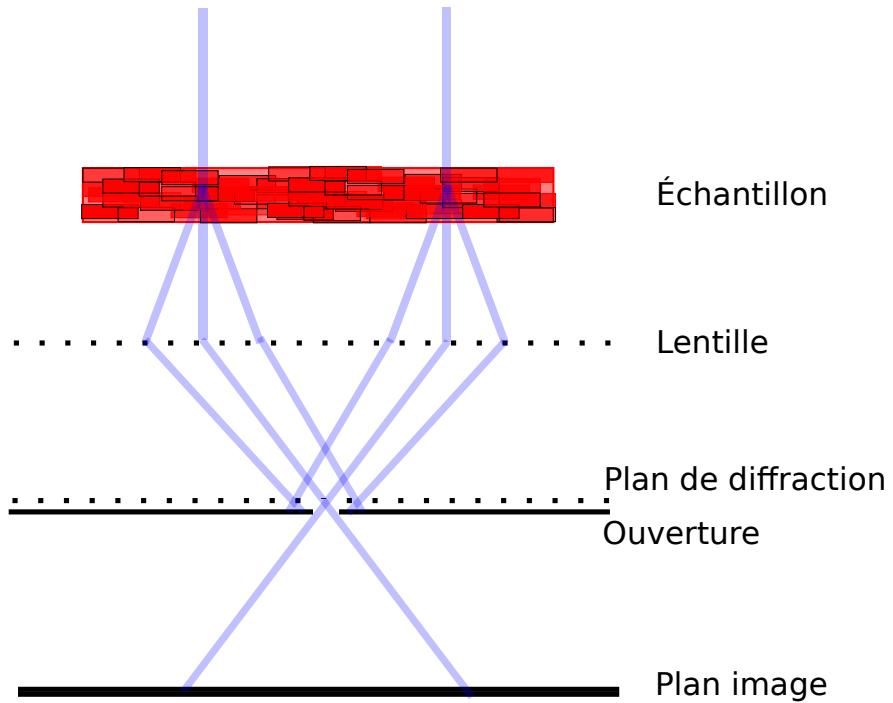


FIGURE D.3 Schéma de la diffraction de faisceaux électroniques (en bleu) frappant un échantillon en MET. Les électrons sont diffractés par les plans cristallins de l'échantillon puis focalisés par la lentille magnétique de l'objectif pour ensuite former une image. Une ouverture au plan focal de diffraction contrôle le type de faisceau formant l'image. Ici le mode de visualisation est en champ clair.

plans cristallins diffracteurs dans l'échantillon.

#### D.1.4 Caractérisation piézoélectrique par vibrométrie laser Doppler

L'activité PÉ de couches minces est mesurée en utilisant la technique de vibrométrie laser Doppler (VLD) sur des dispositifs PÉ excités par un signal électrique sinusoïdal à haute fréquence. Un schéma du montage optique de VLD est présenté à la figure D.4.

Un laser de fréquence initiale  $f_0$  est divisé pour former un faisceau de référence et un faisceau sonde. Le faisceau sonde frappe l'échantillon PÉ excité électriquement et sa fréquence est modifiée par une fréquence Doppler  $f_d$ . La fréquence du faisceau de référence est modifiée par une cellule de Bragg opérant à la fréquence  $f_b$ . L'interférence des deux faisceaux au détecteur optique permet d'obtenir une intensité modulée par la vibration de l'échantillon. Cette intensité  $I(t)$  est donnée par [201]

$$I(t) = C_1 + C_2 \cos[2\pi(f_b + f_d)t + \phi(t)], \quad (\text{D.4})$$

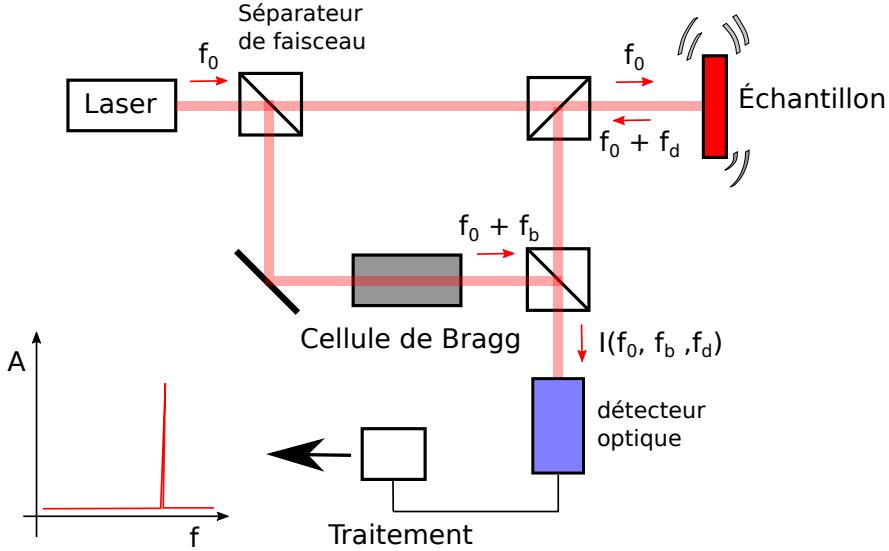


FIGURE D.4 Schéma d'un montage de vibrométrie laser Doppler. Après leur parcours optique le faisceau sonde et faisceau de référence sont combinés pour donner une intensité  $I$  modulée par  $f_b$  et  $f_d$  au détecteur optique. Le signal permet de retrouver l'amplitude de déflexion de l'échantillon.

avec  $C_1$  et  $C_2$  des constantes associées aux composantes optiques du système et  $\phi(t)$  une phase qui peut être ignorée pour une excitation à haute fréquence. La fréquence  $f_d$  est reliée à la position  $x$  de l'échantillon réflecteur par la relation [201]

$$f_d = \frac{2}{\lambda_0} \frac{dx}{dt}, \quad (\text{D.5})$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde du laser de référence. Après un long temps d'intégration, le signal  $dx/dt$  peut être intégré pour retrouver le déplacement  $x(t)$  puis traité par transformation de Fourier pour retrouver l'amplitude  $A$  moyenne de la déflexion sinusoïdale de l'échantillon.

## D.2 Dépôt de nitrure d'aluminium et d'alliages de nitrure d'aluminium et de nitrure d'ytterbium

### D.2.1 Contexte

Ici sont présentés les résultats d'expériences de pulvérisation magnétron réactive et de caractérisation de couches minces de nitrure d'aluminium et d'alliages substitutifs de nitrure d'aluminium et de nitrure d'ytterbium en phase wurtzite effectués en 2015-2017 à Polytechnique Montréal. Ce travail avait pour but ultime de vérifier les résultats théoriques de  $d_{33,f}$  obtenus pour les systèmes d'alliages  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  présentés au chapitre 7.

Les dépôts, la caractérisation des couches minces par diffraction rayon X, microscopie électronique ainsi que vibrométrie laser Doppler, l'analyse des résultats et la création des figures ont été effectuées par le candidat. L'analyse par spectroscopie d'ions rétrodiffusés a été réalisée par Martin Chicoine de l'Université de Montréal.

Ce travail démontre l'expérience acquise en termes de techniques expérimentales de fabrication et de caractérisation de matériaux pertinents en ingénierie physique.

### D.2.2 Résumé

Depuis l'émergence d'alliages substitutifs de nitrure d'aluminium et de nitrure de scandium possédant des propriétés piézoélectriques supérieures au simple nitrure d'aluminium, la communauté scientifique cherche à fabriquer et caractériser des alliages piézoélectriques de nitrure d'aluminium et d'autres nitrures pour découvrir des matériaux intéressants du point de vue piézoélectrique.

Ici sont présentés les résultats de la fabrication et de la caractérisation de nitrure d'aluminium et un alliage de nitrure d'aluminium et de faible teneur de nitrure d'ytterbium au laboratoire de microfabrication de Polytechnique Montréal.

Des couches minces de nitrure d'aluminium et des alliages de nitrure d'aluminium et de nitrure d'ytterbium ont été déposées sur des substrats de titane sur silicium par pulvérisation et co-pulvérisation magnétron réactive dans un environnement gazeux d'argon et de diazote soumis à un plasma initié par une source en courant continu à une pression de 1 mTorr. Suite au dépôt, des mesures de diffraction rayon X en mode  $\theta\text{-}2\theta$  et mode de courbes de basculement des couches minces ainsi que la caractérisation du nitrure d'aluminium par microscopie électronique en transmission ont été réalisées. L'activité piézoélectrique du nitrure d'aluminium a été obtenue par vibrométrie laser Doppler sur un dispositif fabriqué.

Le coefficient effectif transverse  $d_{33,f} = 2.84 \text{ pm V}^{-1}$  pour la couche de nitrure d'aluminium.

Les couches minces de nitride d'aluminium et d'alliage de nitride d'aluminium et de nitride d'ytterbium possèdent une orientation de la texture [002] avec l'absence d'autres textures évidentes. Les pics  $2\theta$  de diffraction rayon X pour ces textures possèdent des largeurs de  $0.21^\circ$  et  $0.27^\circ$  respectivement. Il a été déterminé que le sous-réseau métallique de la couche mince d'alliage de nitride d'aluminium et de nitride d'ytterbium est constitué à  $\approx 8\%$  d'ytterbium par spectroscopie d'ions rétrodiffusés Rutherford ce qui est cohérent avec la position du pic de diffraction rayon X des plans (002) à  $35.45^\circ$ .

### D.2.3 Introduction

Le nitride d'aluminium (AlN) en phase wurtzite (w-AlN) est un excellent matériau pour les applications microélectroniques piézoélectriques (PÉ) grâce à une excellente stabilité thermique jusqu'à  $\approx 1200^\circ\text{C}$  [7], haute résistivité électrique allant jusqu'à  $10^{14}\ \Omega\text{ cm}$  [36], sa facilité de fabrication sous forme de couche mince et d'intégration dans des dispositifs [6] et son coefficient PÉ longitudinal effectif  $d_{33,f}$  significatif qui peut atteindre  $\sim 5\text{ pm V}^{-1}$  [6] pour une couche mince de texture cristalline [002].

Depuis 2008 il est connu grâce aux efforts d'Akiyama *et al.* que l'incorporation de scandium (Sc) dans le sous-réseau métallique du w-AlN pour former des alliages substitutifs en phase wurtzite de nitride d'aluminium et de nitride de scandium ( $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) permet d'apporter le coefficient  $d_{33,f}$  de l'AlN jusqu'à  $\approx 25\text{ pm V}^{-1}$  pour une fraction de ScN  $x = 0.43$  [7, 45]. De plus, il s'avère que l'inclusion de scandium bénéficie aussi à certaines figures de mérite de couplage électromécanique [47]. Depuis, de nombreux articles furent publiés pour démontrer des applications de microsystèmes électromécaniques (MSEM) incorporant une couche mince de  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] dont des résonateurs et des actionneurs PÉ [57, 61, 35, 202].

Les propriétés PÉ du système d'alliage substitutif  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sont expliquées grâce à des études théoriques comme une conséquence de l'existence d'une instabilité structurale causée par la compétition entre plusieurs phases au sein de l'alliage [8, 52, 51, 158]. Cette instabilité augmente significativement les coefficients de déplacement en réponse de déformation internes des atomes, affectant directement les coefficients élastiques de rigidité  $c_{\alpha\beta}^E$  et PÉ de stress  $e_{i\alpha}$ . L'accentuation des charges effectives de Born dû à la faible électronégativité du scandium contribuent aussi au renforcement de l'activité PÉ des alliages  $w\text{-Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  dans une moindre mesure [8, 158].

La communauté scientifique recherche, par souci de remplacer le Sc au prix exorbitant ( $\approx 14\text{k\$}$  pour une cible adéquate de pulvérisation) [40] et de compléter notre compréhension des systèmes d'alliages à base d'AlN, d'autres éléments pouvant aussi accroître l'activité PÉ d'alliages substitutifs basés sur l'AlN. Quelques fruits de ces efforts sont le développement

d'alliages incorporant du chrome ( $w\text{-Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ) [68, 69] ainsi que la découverte d'alliages quaternaires à forte activité PÉ [67, 66].

Comme il est démontré dans les chapitres 3 et 7 de cette thèse, les terres rares (TR) autres que le Sc, comme l'yttrium (Y) et les lanthanides (Ln) sont des candidats prometteurs pour reproduire les effets du scandium en formant des alliages substitutifs  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . Ceci est une conséquence des propriétés chimiques similaires dictées par la structure électronique de cette famille d'éléments [99].

D'un point de vue expérimental les alliages substitutifs de  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ont fait l'objet de quelques études par Zukauskaite, Mayrhoffer *et al.* [82, 40]. Il est par exemple démontré que des solutions solides de  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] peuvent être déposées par co-pulvérisation jusqu'à  $x = 0.22$  [82]. D'un point de vue théorique il est aussi démontré que ces alliages sont métastables en phase wurtzite [82] et que des gains de 700% et 600% des coefficients PÉ de déformation  $d_{31}$  et  $d_{33}$  respectivement sont prévus pour une fraction  $x = 0.5$  en comparaison avec l'AlN [40]. Les difficultés de fabrication des alliages  $w\text{-Y}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] mettent aussi en évidence la réactivité nuisible des terres rares avec l'oxygène [40] et l'importance d'optimiser la température de substrat lors des dépôts [82].

Citons aussi les travaux de Kabulski, Narang *et al.* portant sur la fabrication d'alliages substitutifs comportant de l'erbium  $w\text{-Er}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  par pulvérisation réactive de cibles d'alliage ErAl [112, 113]. Pour des couches minces d'alliages  $w\text{-Er}_{0.03}\text{Al}_{0.97}\text{N}$ , un coefficient PÉ  $d_{33,f} \approx 12 \text{ pm V}^{-1}$  est retrouvé par vibrométrie laser doppler (VLD) [112, 113].

Très récemment, les propriétés PÉ d'alliages  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  incorporant de l'ytterbium (Yb) ont fait l'objet d'études théoriques [117] et expérimentales [115, 116]. De façon générale, des gains significatifs en termes d'activité PÉ du coefficient  $d_{33,f}$  sont recensées et dans des conditions optimales de dépôt, ce dernier peut atteindre  $12 \text{ pm V}^{-1}$  pour  $x = 0.33$  tel que déterminé avec un piézomètre par effet Berlincourt [116].

Ainsi on peut argumenter que la recherche sur les alliages de la famille  $w\text{-TR}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  demeure active, avec de possibles retombées en terme de dispositifs MSEM optimisés sur les coûts et la performance.

On présente ici un compte rendu des observations recueillies dans le cadre d'expériences de dépôt par pulvérisation magnétron réactive de couches minces PÉ de  $w\text{-AlN}$  [002] et d'alliages de  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002]. L'objectif est principalement de fournir les points de données obtenus, de comparer la qualité des résultats avec la littérature et d'émettre des suggestions pour ce qui est des conditions optimales de dépôt de ces couches minces.

Il a été possible de déposer des couches minces de haute qualité de  $w\text{-AlN}$  [002] et d'alliages

de w-Yb<sub>0.08</sub>Al<sub>0.92</sub>N [002] tel que déterminé par diffraction rayon X et microscopie électronique en transmission.

L'impact majeur de la pression d'opération et de la distance cible-substrat sur la qualité cristalline des couches minces PÉ est mis en évidence. Il est aussi suggéré d'utiliser un générateur pulsé pour la pulvérisation, d'effectuer des mesures de propriétés PÉ avec la méthode par effet Berlincourt et prendre soin d'assurer la bonne qualité des cibles de pulvérisation dans des expériences ultérieures.

#### D.2.4 Méthode

Dans le cadre des expériences décrites ci-dessous, des échantillons de w-AlN [002] furent déposés pour servir de référence. L'échantillon d'AlN représentatif S<sub>AlN</sub> porte l'identifiant de laboratoire PD00169. Pour ce qui est de l'échantillon optimisé d'alliage w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002], S<sub>YbAlN</sub>, l'identifiant est PD00200.

Pour fabriquer les échantillons, un substrat de silicium avec une texture [001] fortement dopé au phosphore est d'abord nettoyé dans une solution piranha [2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] pendant 5 min puis gravé dans une solution aqueuse de HF 10% pendant 1 min pour éliminer l'oxyde de silicium en surface. Un rinçage à l'eau déionisée et séchage par centrifuge suit chacune des étapes de nettoyage. L'échantillon est alors inséré dans l'appareil de dépôt par pulvérisation et évaporation situé au LMF décrit à la section D.1.1. Le transfert s'effectue en moins d'une heure pour limiter la croissance de l'oxyde natif et réduire la présence de contaminants.

L'échantillon est mis sous vide dans la chambre de dépôt puis une couche mince de 50 à 70 nm de titane [002] est déposée en évaporation par faisceau électronique à un taux de 1 Ås<sup>-1</sup>, mesuré par une balance à cristal. Cette couche mince sert de couche patron pour supporter la croissance des couches minces de w-AlN et des alliages w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. L'évaporation de titane permet aussi d'éliminer des contaminants gazeux de la chambre en réagissant avec eux et produit une chute de la pression de base de la chambre jusqu'à p<sub>base</sub> ≈ 10<sup>-8</sup> Torr.

Deux méthodes de pulvérisation magnétron réactive d'alliages w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N furent utilisées, soient la co-pulvérisation réactive d'une cible d'Al et d'une cible de Yb ainsi que la méthode de pulvérisation réactive d'une cible d'alliage Yb<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub>. La pulvérisation de cible d'alliages a cependant été un échec. Les cibles d'Al et d'Yb pures ont été procurées chez American Element et ont des puretés de 5N et de 3N5 respectivement. La cible d'alliage Yb<sub>0.1</sub>Al<sub>0.9</sub> a été procurée chez EdgeTech Industries et possède une pureté de 3N5.

Le choix des conditions de dépôt de l'échantillon S<sub>AlN</sub> résulte de la revue de littérature existante pour le nitrule d'aluminium et assure une bonne qualité cristalline [39, 192, 193,

194]. Les conditions expérimentales pour  $S_{YbAlN}$  découlent des expériences autour du point d'opération de  $S_{AlN}$  pour optimiser la qualité cristalline de la couche mince, ce qui est dupliqué pour l'expérience avec la cible d'alliage. Le résumé des conditions de dépôt est présenté à la table D.1. Pour favoriser la croissance de la couche mince avec une texture cristalline [002], un point de travail à une pression  $p_{op} = 1$  mTorr est choisi lorsque possible pour maximiser le libre parcours moyen  $\ell$  des atomes pulvérisés. De plus, le ratio  $R_{Ar:N_2}$  de flux de gaz Ar : N<sub>2</sub> employé garantit la formation d'un nitrule sur le substrat et le régime de pulvérisation réactive en mode empoisonné, tel que démontré par des expériences d'hystérésis. Une portion d'argon permet d'augmenter le taux de dépôt de la couche mince. Afin de réduire l'introduction de contaminants, il a été choisi de maximiser le taux de croissance des couches minces en utilisant un courant de générateur courant continu (CC) maximal sur les cibles I<sub>Al</sub>, I<sub>Yb</sub> et I<sub>YbAl</sub>. Le choix de la température de substrat  $T_{sub}$  pour  $S_{AlN}$  se situe entre les résultats typiques recensés (23 - 400 °C) [39, 194]. Dans le cas de  $S_{YbAlN}$  il est assumé que  $T_{sub} = 450$  °C favorise une meilleure qualité cristalline en augmentant l'énergie des adatomes de Yb, de façon analogue à l'yttrium [82]. La polarisation électrique propre du substrat V<sub>PS</sub> a été mesurée avec un voltmètre et ne peut pas être contrôlée sur cet équipement. La distance cible-substrat d<sub>C-S</sub> est aussi imposée par la géométrie de l'équipement.  $\omega$  représente la rotation du porte-échantillon selon le plan du substrat.

Paramètre	Unité	$S_{AlN}$ (référence)	$S_{YbAlN}$ (copulvérisation)
T <sub>sub</sub>	°C	275	450
d <sub>C-S</sub>	cm	7.5	≈10
R <sub>Ar:N<sub>2</sub></sub>		2 :1	0 :1
I <sub>Al</sub> , I <sub>AlYb</sub>	A	0.985	0.985
I <sub>Yb</sub>	A		0.1
p <sub>op</sub>	Torr	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
p <sub>base</sub>	Torr	2 10 <sup>-8</sup>	2 10 <sup>-8</sup>
V <sub>PS</sub>	V	-17	-17
t <sub>dépôt</sub>	h	1	1
ω	tr s <sup>-1</sup>	0	1

TABLEAU D.1 Paramètres de pulvérisation réactive pour les dépôts de w-AlN ainsi que d'alliages w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N.

Après avoir été installées sur les magnétrons de l'équipement, chaque cible est pulvérisée dans un plasma d'argon à p<sub>op</sub> = 5 mTorr pendant une heure à puissance maximale des générateurs CC pour éliminer les contaminants de surface. Avant chaque dépôt, les cibles sont conditionnées aux point d'opération pendant 10 minutes alors qu'elles sont protégées

par des boucliers et que le porte échantillon leur montre le dos.

Un profilomètre Dektak est employé pour mesurer l'épaisseur des couches minces déposées. Une épaisseur de la couche mince de l'ordre de 400-500nm est typique des échantillons  $S_{AlN}$  et  $S_{YbAlN}$ .

Suite à des alignements en hauteur et inclinaison, les caractérisations en diffraction rayon X (DRX) sont effectuées à l'aide d'un équipement Bruker Discover dans un mode d'analyse  $\theta - 2\theta$  pour des angles  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$ . La source de rayon X utilise une cible de cuivre caractérisée par une émission  $K_\alpha$  dont la longueur d'onde est  $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ . Le détecteur à semiconducteur de type LYNXEYE est employé avec une résolution de  $0.01^\circ$  et un temps de capture de 1 s. Les pics DRX d'intérêts ont ensuite fait l'objet de mesure de courbes de basculement (CB) afin de quantifier l'orientation de la texture cristalline du matériau PÉ.

La caractérisation par microscopie électronique est effectuée au centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup> de Polytechnique Montréal sur un microscope électronique en transmission de type JEM-2100F. Les échantillons ont été préparés par faisceau d'ions focalisé (FIF) afin d'effectuer des observations dans le plan de croissance des couches minces. La visualisation de l'échantillon est faite en mode de champ clair et le patron de diffraction électronique a été recueilli.

La caractérisation des couches minces d'AlN par VLD a été effectuée à l'aide d'un appareil Polytec à Polytechnique Montréal. Des électrodes circulaires de 5mm de diamètres sont fabriquées via le dépôt de couches minces d'or (10nm d'épaisseur) sur chrome (5nm) à travers un masque d'ombre (shadow mask) par évaporation par faisceau électronique à un taux de dépôt de  $1 \text{ \AA s}^{-1}$ . Le surplus de matériau PE est gravé dans une solution aqueuse de KOH jusqu'à l'obtention du substrat de silicium.

Un signal sinusoïdal de 170 kHz à différentes tensions électriques entre 2 V et 35 V est appliqué en bordure des électrodes circulaires et la déflection de l'échantillon est décomposée en spectre de Fourier par le logiciel d'analyse. Cette fréquence est choisie pour éviter l'interférence des modes de résonance parasites du montage. Elle est jugée quasi statique devant le mode de résonance de masse des couches minces PÉ. Afin de limiter le signal parasite du montage, le porte échantillon est vissé solidement sur la table optique et l'échantillon y est collé avec de la colle époxy au temps de durcissement de 24h, une simple contrainte mécanique étant insuffisante.

Finalement, la composition chimique de  $S_{YbAlN}$  a été déterminée avec des tests de spectroscopie par ions rétrodiffusés Rutherford (SIRR) en sollicitant des services d'analyse de l'Université de Montréal sur le montage accélérateur de particules TANDEM.

### D.2.5 Résultats

En général, les expériences d'optimisation du dépôt des couches minces PÉ de w-AlN et w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N démontrent l'impact critique du libre parcours moyen des atomes pulvérisés sur les propriétés cristallines des échantillons. Au delà d'environ  $p_{op} = 2$  mTorr, la texture [100] de l'AlN est détectée et l'intensité de diffraction des pics hkl 002 diminue dramatiquement tel que déterminé en DRX, d'où le choix de travailler à  $p_{op} = 1$  mTorr. De plus, la température du substrat a un effet beaucoup plus important sur la qualité cristalline des alliages que pour le w-AlN et il a été nécessaire de travailler autour de  $T_{sub} = 450$  °C pour le dépôt d'alliages, autrement le résultat était une couche mince de piètre qualité sans texture cristalline. La réactivité du Yb à l'oxygène et l'humidité était aussi évidente, au point de devoir entreposer les échantillons dans une cloche sous vide pour ralentir leur dégradation et le pelage spontané de la couche mince.

Malheureusement il a été impossible de continuer les expériences de dépôt d'alliage pour raffiner cette compréhension des paramètres importants à l'aide d'un plan factoriel à cause de bris d'équipement causant la perte d'un point d'opération à basse pression et la formation d'arcs électriques. De futures expériences bénéficieraient de la disponibilité d'une source courant continu pulsée pour éviter l'apparition d'arcs électriques.

Premièrement, mentionnons que suite aux expériences SIRR il a été déterminé que la teneur atomique en Yb de l'échantillon S<sub>YbAlN</sub> est proche de 4%, et dans la mesure que l'alliage est substitutif, la couche PÉ de S<sub>YbAlN</sub> peut être qualifiée de w-Yb<sub>0.08</sub>Al<sub>0.92</sub>N [002] en considérant les résultats DRX.

Les résultats de caractérisation DRX en mode  $\theta - 2\theta$  pour un échantillon substrat S<sub>Substrat</sub> ainsi que S<sub>AlN</sub> et S<sub>YbAlN</sub> sont présentés à la figure D.5 et leur identification est fournie à la table D.2. Une échelle d'intensité logarithmique est utilisée pour faciliter la vue des pics DRX. L'observation des résultats du substrat met en évidence la contribution du silicium ainsi que les pics de la couche patron de titane, démontrant que cette dernière a été déposée avec la texture souhaitée, soit [002]. Les pics DRX S<sub>1</sub> à S<sub>13</sub> ne peuvent être identifiés dans les bases de données usuelles de DRX. Des questions de confidentialité du partenaire industriel rendent difficile l'obtention de plus d'information sur ce substrat. Le pic très fin autour de 32.95° est typique d'un artefact de second harmonique des plans (004) du Si [113, 39], demandant un alignement parfait de l'échantillon pour simplement être observé. Cependant, le pic DRX de plans w-AlN (100) se situe théoriquement très proche (33.15°) et doit être considéré dans la discussion sur l'échantillon S<sub>YbAlN</sub>.

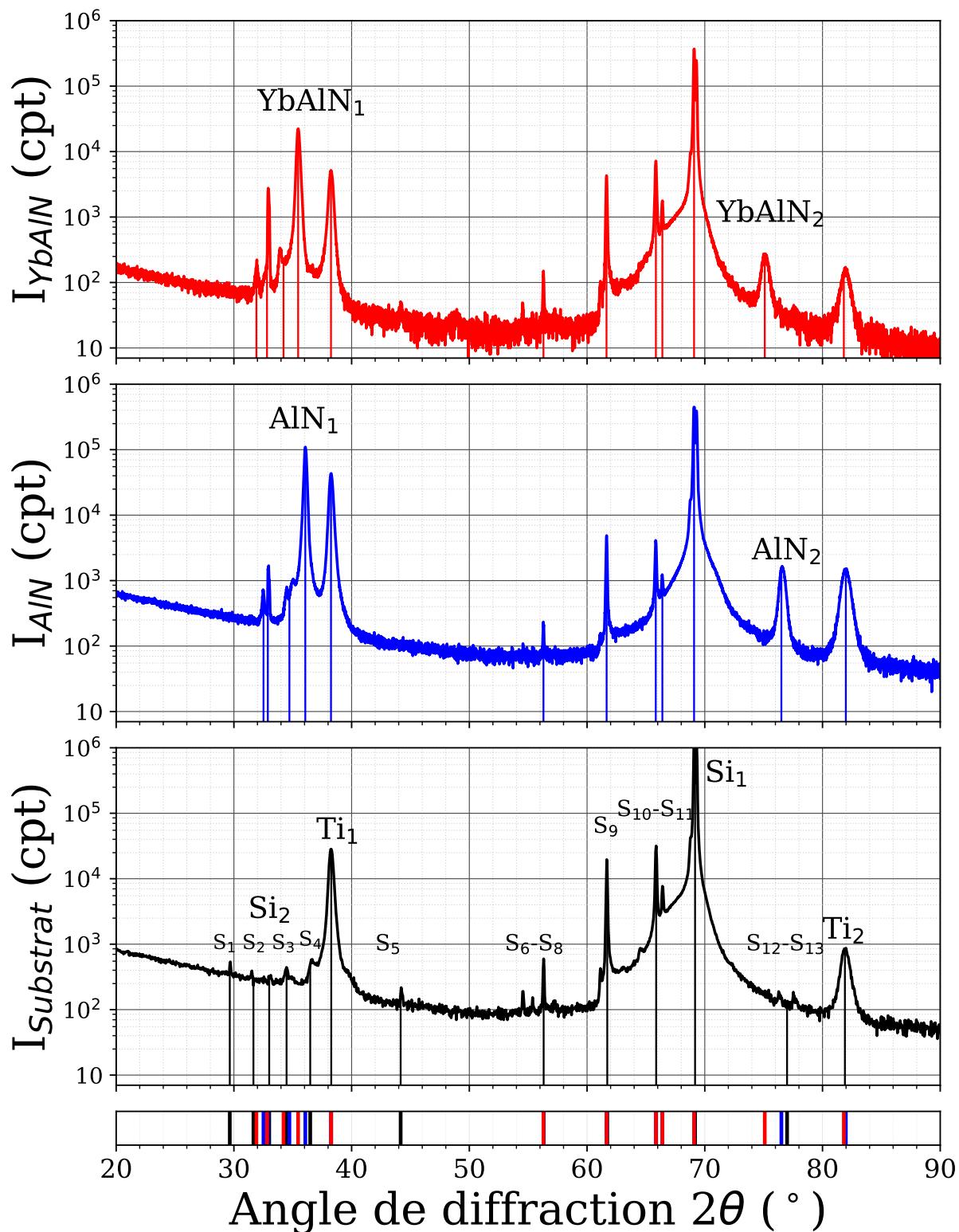


FIGURE D.5 Intensités de diffraction rayon X en mode  $\theta - 2\theta$  pour les échantillons  $S_{\text{Substrat}}$ ,  $S_{\text{AlN}}$  et  $S_{\text{YbAlN}}$ .

Sigle	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$\text{LMH}_{2\theta}$ ( $^{\circ}$ )	hkl	n	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )	Note
YbAlN <sub>1</sub>	35.49	0.27	002	1	2.52	Couche mince PÉ d'w-Yb <sub>0.08</sub> Al <sub>0.92</sub> N
YbAlN <sub>2</sub>	75.10	0.60	002	2	2.52	
AlN <sub>1</sub>	36.07	0.21	002	1	2.48	Couche mince PÉ d'AlN
AlN <sub>2</sub>	76.58	0.54	002	2	2.48	
Ti <sub>1</sub>	38.27	0.4	002	1	2.35	Couche mince patron de titane
Ti <sub>2</sub>	81.99	0.72	002	2	2.35	
Si <sub>1</sub>	69.09	< 0.04	004	1	1.36	Substrat de Silicium
Si <sub>2</sub>	32.95	< 0.14				Second harmonique du silicium
$S_1 - S_{13}$						Pics de substrat autres

TABLEAU D.2 Identification des pics DRX pour  $S_{\text{Substrat}}$ ,  $S_{\text{AlN}}$  et  $S_{\text{YbAlN}}$ . Les distances interplanaires  $d_{hkl}$  pour les plans hkl sont calculées avec la loi de Bragg.

Un résultat encourageant est la présence du pic caractéristique d'un AlN orienté [002] apparaissant autour de  $36.07^{\circ}$  sans présence significative de pics associés à d'autres plans cristallins, concordant avec les résultats de littérature pour le w-AlN [002] [39, 192]. La largeur à mi-hauteur du pic AlN<sub>1</sub>,  $\text{LMH}_{2\theta} = 0.21^{\circ}$  se compare bien à un  $\text{LMH}_{2\theta} = 0.26^{\circ}$  pour une couche mince optimisée w-AlN [002] retrouvée dans la littérature [39]. Ceci supporte l'idée d'un dépôt réussi d'une excellente couche mince PÉ d'AlN. Encore plus encourageante est la présence du pic vers  $35.49^{\circ}$  de l'échantillon  $S_{\text{YbAlN}}$  avec un  $\text{LMH}_{2\theta}=0.27^{\circ}$  correspondant en théorie à la diffraction des plans (002) d'un alliage w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N, encore une fois sans contribution significative d'autres plans cristallins, ce qui sera discuté plus loin.

Les pics DRX AlN<sub>1</sub> et YbAlN<sub>1</sub> ont fait l'objet de mesures de courbes de basculement (figure D.6) pour quantifier l'orientation de la texture cristalline des couches minces PÉ. La largeur à mi-hauteur ( $\text{LMH}_{CB}$ ) des résultats sont comparables et autour de  $3^{\circ}$ , un peu plus élevé que ce qui est rapporté dans la littérature ( $\approx 2.2^{\circ}$ ) [116].

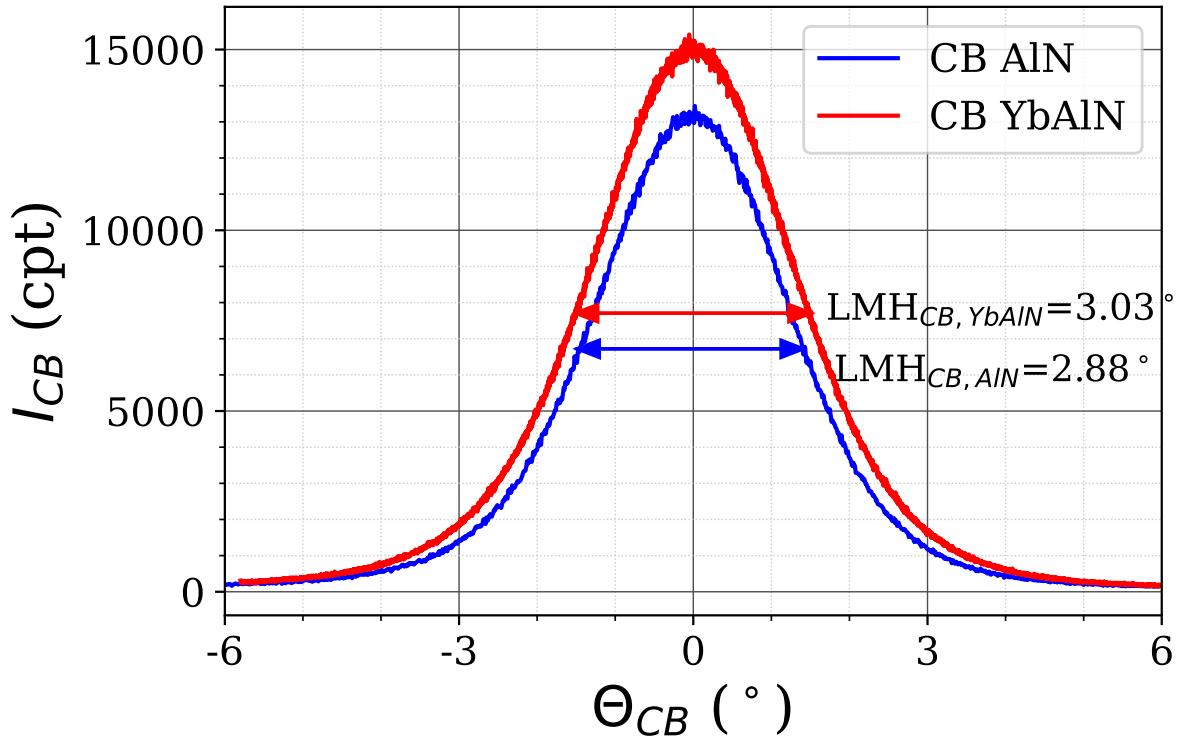
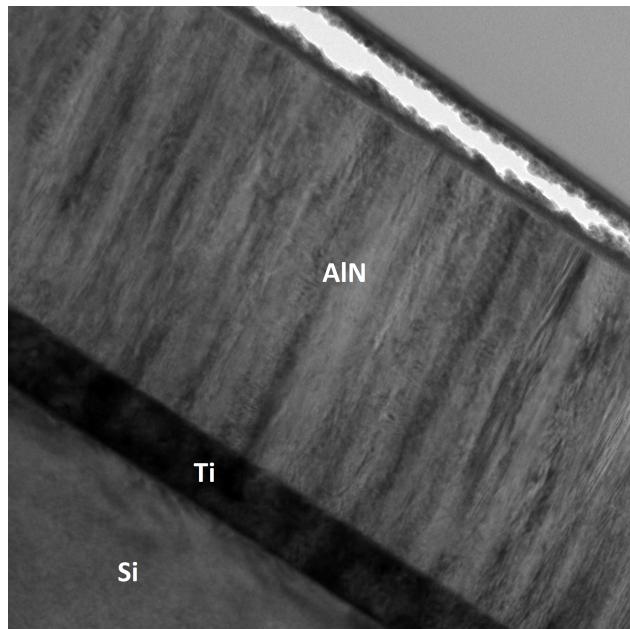
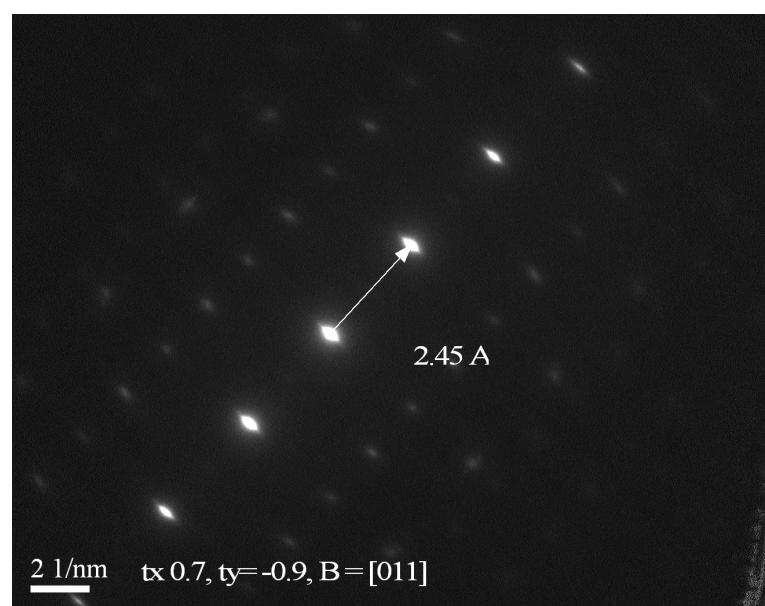
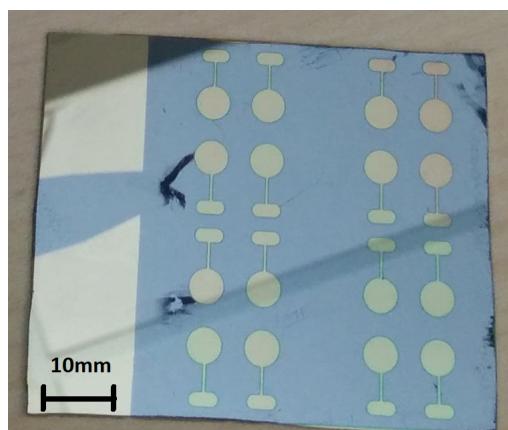


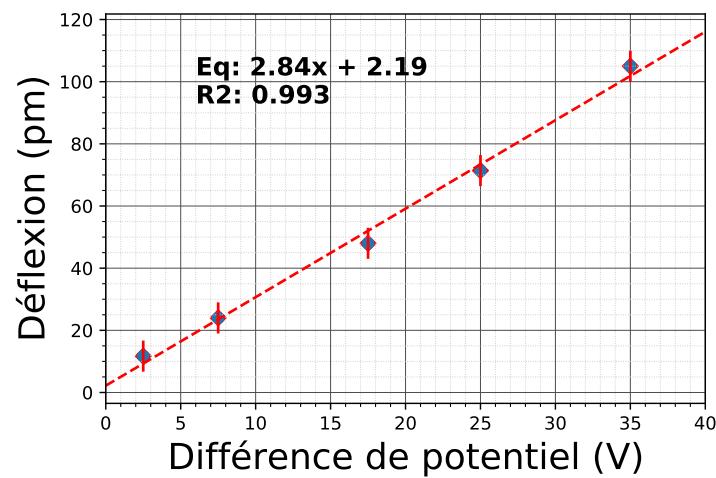
FIGURE D.6 Courbes de basculement pour les pics de diffraction associés aux plans (002) pour l'échantillon  $S_{AlN}$  ainsi que l'échantillon  $S_{YbAlN}$ .

Des résultats additionnels sont disponibles pour les échantillons d'AlN. Premièrement, les résultats de microscopie électronique en transmission (figure D.7) mettent en évidence une couche mince dense avec une structure fibreuse typique du mode de croissance T selon le modèle de Thornton [39, 38]. De plus, l'étroitesse et l'orientation uniforme des taches du patron de diffraction électronique de l'AlN témoignent d'une cristallinité excellente de la couche mince PÉ et permet d'identifier une distance interplanaire  $d_{002} = 2.45 \text{ \AA}$ , ce qui est proche des résultats obtenus en DRX.

Finalement pour quantifier l'activité piézoélectrique des couches déposées d'AlN, un échantillon de cristallinité comparable à  $S_{AlN}$  fut caractérisé en VLD et les résultats pour un dispositif sont présentés à la figure D.8. Le coefficient piézoélectrique effectif longitudinal  $d_{33,f} = 2.84 \text{ pm V}^{-1}$  est inférieur à celui de couches minces PÉ de qualité retrouvées dans la littérature, avec des valeurs plus proches de 3 - 5  $\text{pm V}^{-1}$  [6]. Tout de même, la réponse linéaire du dispositif supporte l'idée d'une couche mince avec une réponse PÉ significative.

(a) Vue en champ clair pour  $S_{AlN}$ .(b) Patron de diffraction électronique pour l'AlN de  $S_{AlN}$ .FIGURE D.7 Résultats de microscopie électronique en transmission de l'échantillon  $S_{AlN}$ .

(a) Dispositifs PÉ pour les mesures par vibrométrie laser.



(b) Déflexion d'une couche mince PÉ d'AlN mesurée en vibrométrie laser Doppler et équation de la régression linéaire pour les résultats.

FIGURE D.8 Photographie des dispositifs de caractérisation PÉ (D.8a) et résultats de caractérisation en vibrométrie laser Doppler (D.8b) pour une couche mince d'AlN.

### D.2.6 Discussion

La présence d'un pic DRX à  $35.45^\circ$  et non  $36.07^\circ$  pour l'échantillon  $S_{YbAlN}$  est un résultat suggérant que la couche PÉ est bien un alliage  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [002] et même  $w\text{-Yb}_{0.08}\text{Al}_{0.92}\text{N}$  [002] en considérant les résultats de SIRR. En effet, il est attendu que les atomes Yb, étant plus gros que ceux d'Al, pousse les paramètres de maille  $c$  et  $a$  du matériau à être plus grands que ceux du w-AlN lors de la formation d'un alliage substitutif [116], comme c'est le cas pour l'Yttrium autour d'une fraction  $x = 0.1$  [40, 82]. Ceci mènerait à une augmentation de la longueur  $d_{002}$  ce qui se produit bien de  $2.48 \text{ \AA}$  pour  $\text{AlN}_1$  à  $2.52 \text{ \AA}$  pour  $\text{YbAlN}_1$ . Cette augmentation de 1.6% est similaire à la croissance de  $c$  variant de 1% à 2% expérimentalement pour  $w\text{-Y}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{N}$  [002] [82, 40]. La résolution de l'appareil de DRX de  $0.01^\circ$  est suffisante pour faire une telle distinction et il est à noter que pour tous les échantillons, le pic de référence  $2\theta$  de  $\text{Si}_1$  est au même endroit, soit  $69.09^\circ$  suggérant que la différence de  $0.62^\circ$  est une conséquence de la structure du matériau PÉ. Une analyse plus poussée de la situation demanderait l'analyse du stress et de la déformation résultante selon le plan des couches minces, ce qui n'a pas été effectué faute du manque d'équipement adéquat.

Il a été noté que le pic  $\text{Si}_2$  de second harmonique du silicium, à  $32.95^\circ$  est proche du pic DRX des plans (100) du w-AlN ce qui demande une discussion supplémentaire pour l'échantillon  $S_{YbAlN}$  montrant une intensité non négligeable à cet angle  $2\theta$ . Le paramètre  $a$  du  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est amené à croître avec  $x$  [116] ce qui aurait pour conséquence de diminuer la position  $2\theta$  du pic  $hkl$  100 ( $2\theta_{100}$ ) de ce matériau. En assumant une fraction  $x = 0.08$  et sachant que le ratio  $c/a$  devrait rapetisser [116, 82], il est possible d'estimer un déplacement  $\Delta 2\theta$  minimum de  $2\theta_{100}$  avec la loi de Bragg, considérant une augmentation de 1.6% pour  $c$ . Le calcul donne  $\Delta 2\theta = 0.53^\circ$  pour arriver à un angle  $2\theta = 32.62^\circ$ , à l'écart de la position de  $\text{Si}_2$  et où aucune intensité n'est détectée. L'étroitesse de  $\text{Si}_2$  pour  $S_{YbAlN}$  ( $\text{LMH}_{2\theta} = 0.14^\circ$ ) suggère aussi que ce pic est causé par un autre phénomène que la DRX d'un matériau polycristallin, en comparaison avec les  $\text{LMH}_{2\theta}$  de  $\text{YbAlN}_1$  et  $\text{AlN}_1$ . La possibilité de la présence d'une autre phase de texture (100) de  $w\text{-Yb}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  à une moindre fraction de YbN  $x$  ne peut cependant pas être exclue. Cependant l'intensité autour de  $\text{Si}_2$  pour  $S_{YbAlN}$  n'étant environ que 10% de celle de  $\text{YbAlN}_1$  la phase  $w\text{-Yb}_{0.08}\text{Al}_{0.92}\text{N}$  [002] est jugée composer la grande majorité de la couche mince PÉ.

La qualité cristalline des couches minces PÉ de  $S_{YbAlN}$  et  $S_{AlN}$ , quantifiée par l'étroitesse de  $\text{LMH}_{2\theta}$ ,  $\text{LMH}_{CB}$ , l'intensité DRX des pics  $\text{YbAlN}_1$  et  $\text{AlN}_1$  ainsi que la présence et la taille des taches de diffractions obtenues en microscopie électronique semble plutôt bonne et comparable à la littérature, comme discuté précédemment. La formule de Scherrer en DRX permet d'estimer la taille des grains des polycristaux à  $41.6 \text{ nm}$  pour le w-AlN et

32.3 nm pour le w-Yb<sub>0.08</sub>Al<sub>0.92</sub>N. On peut affirmer que la fabrication de couches minces PÉ d'intérêt scientifique de w-AlN [002] et w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] à faible fraction  $x$  est possible, même avec un équipement qui n'est pas fait sur mesure pour cette application. Cependant il y a toujours place à l'amélioration, entre autres pour ce qui est de l'orientation de la texture [002] quantifiée par les résultats  $\text{LMH}_{CB} \approx 3^\circ$  supérieurs à ceux rapportés dans une étude récente [116], ainsi que la fraction  $x = 0.08$  de Yb qui reste faible et loin de  $x = 0.22$  pour Y [82] ou même  $x = 0.33$  pour Yb [116].

En termes des conclusions de l'impact des conditions de dépôt sur les caractéristiques de la couche mince on peut affirmer que  $p_{op}$  et d'une manière analogue  $d_{C-S}$  sont des facteurs critiques à considérer dans l'optimisation de couches minces de w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] et w-AlN [002], avec de hauts  $p_{op}/d_{C-S}$  menant à des couches minces de textures mixtes, de bas taux de dépôt et de faibles intensités DRX, en accord avec la littérature [116, 39, 193]. Il est postulé que l'interaction lors du transit des atomes pulvérisés avec le plasma réduit l'énergie des ad-atomes, forme des composés susceptibles de s'orienter différemment sur le substrat et disperse les atomes [116, 39, 193]. Pour ce qui est de l'impact bénéfique de hauts  $T_{sub}$  sur la cristallinité de S<sub>YbAlN</sub>, bien qu'un effet similaire est rapporté par Zukauskaite *et al.* pour le w-Y<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] [82], d'autres études rapportent une influence mineure de la température de substrat sur la qualité de w-AlN [002] ou w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] [39, 116]. Ceci suggère qu'une énergie suffisante à la croissance adéquate de la couche mince PÉ peut être fournie aux adatomes par d'autres moyens (*e.g.* puissance d'opération  $P_{op}$ , bombardement ionique). L'étude factorielle excellente de Uehara *et al.* sur le dépôt de couches minces PÉ de w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] suggère aussi un impact important de R<sub>Ar:N2</sub>, avec des  $d_{33,f}$  inversement proportionnels à ce dernier [116].

La réponse PÉ  $d_{33,f} = 2.84 \text{ pm V}^{-1}$  en VLD de l'échantillon d'AlN laisse à désirer et est inférieure aux résultats escomptés qui atteignent  $5.1 \text{ pm V}^{-1}$  [6] et même  $7 \text{ pm V}^{-1}$  [116] dans la littérature. Néanmoins, il a été conclu que les couches minces PÉ de S<sub>YbAlN</sub> et S<sub>AlN</sub> sont de haute qualité et de texture adéquate. La lutte contre les vibrations parasites, la fabrication d'un dispositif PÉ qui ne se comporte pas obligatoirement comme une couche mince et la résolution importante requise du spectre de Fourier pour capturer l'amplitude de déflexion du dispositif exigées par la technique de VLD peuvent contribuer à ce type d'écart. Par exemple, Ababneh *et al.* rapportent qu'une couche mince de w-AlN [002] de 500 nm d'excellente qualité caractérisée en VLD n'a qu'un  $d_{33,f} = 3 \text{ pm V}^{-1}$ . De plus Kabulski *et al.* soupçonnent que la VLD surestime les coefficients  $d_{33,f}$  de leurs couches minces de w-Er<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [112]. Cette variabilité des résultats et les particularités de la méthode permettent d'argumenter que la VLD est délicate et demande un haut degré de maîtrise de l'échantillon, son environnement et les capacités d'analyse des données. Ces faits justifient de considérer l'achat d'un piézomètre

par effet Berlincourt pour faciliter la caractérisation de couches minces PÉ [116, 7, 40].

### D.2.7 Conclusion

En conclusion, des dépôts de couches minces PÉ de w-AlN [002] et w-Yb<sub>0.08</sub>Al<sub>0.92</sub>N [002] ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive sur des installations de base au LMF de Polytechnique Montréal. La caractérisation en DRX et microscopie électronique en transmission de ces couches minces suggèrent une qualité comparable aux meilleurs exemples de la littérature. Pour aller plus loin dans l'étude des alliages w-Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002], par exemple en fabriquant des alliages avec une haute teneur en Yb ( $x > 0.1$ ), un remaniement des infrastructures de dépôt du LMF est nécessaire. Assurer le maintien d'une pression d'opération basse ( $p_{op} \approx 1$  mTorr) pendant le dépôt est critique et l'usage d'un générateur CC pulsé ainsi que la technique de caractérisation PÉ par effet Berlincourt est suggéré.

Il est espéré que les points d'opérations fournis, les leçons tirées des expériences et les suggestions sur l'usage des équipements faciliteront la recherche et le développement d'applications PÉ, optiques ou même spintroniques exploitant les propriétés uniques de cette famille de 17 éléments que sont les terres rares, en particulier les lanthanides avec leurs couches électroniques 4f localisées. En excluant le Sc, Y, Yb et Er, il reste encore 13 familles de matériaux w-TR<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N [002] à investiguer expérimentalement.

## ANNEXE E JUSTIFICATION DE L'ATTEINTE DU RÉFÉRENTIEL DE COMPÉTENCE

<b>DOCTORAT<sup>1</sup></b>		
<i>Tous les programmes de doctorat visent à former des diplômés qui seront capables de :</i>		
<b>COMPÉTENCES</b>	<b>ÉLÉMENTS DE COMPÉTENCES</b>	<b>RÉALISATIONS PERTINENTES</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>— Mener de façon autonome et experte un projet de recherche scientifique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Mobiliser, dans diverses situations, une très vaste base de connaissances scientifiques.</li> <li>— Saisir des occasions d'initier des projets de recherche nouveaux.</li> <li>— Définir, élaborer et rédiger un projet de recherche.</li> <li>— Présenter un projet de recherche et son financement dans des demandes de subventions, des contrats de recherche ou autres.</li> <li>— Mettre en place une équipe de recherche.</li> <li>— Gérer et administrer une équipe de recherche.</li> <li>— Réaliser un projet de recherche sous contrainte.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Acquisition de 18 crédits de cours orientés en sciences des matériaux en plus de 8 crédits de cours de compétences transversales.</li> <li>— Passation de l'examen pré-doctoral oral suite à la proposition de mon projet de recherche en avril 2015.</li> <li>— Présentation du projet de recherche sur les alliages à base de nitrate d'aluminium dans diverses demandes de subvention incluant des demandes pour du temps de calcul via Calcul-Canada, pour des bourses étudiantes ainsi que pour des demandes de subvention pour l'achat de pièces d'équipements.</li> <li>— Collaboration avec d'autres étudiants pour faire avancer leur projet de recherche, sur des sujets ne touchant pas directement ma thèse (GaAsBi et ZnO).</li> <li>— Aucune infrastructure de recherche n'était disponible ou utilisable pour effectuer mon travail de recherche au début, ce qui implique que j'ai dû trouver les équipements nécessaires et apprendre comment effectuer des simulations, les dépôts et installer les stocks nécessaires.</li> <li>— Mentorat d'un stagiaire pour l'accomplissement d'un projet de recherche sur les dépôts d'alliages en été 2017 (Maxime Paul-Gendron).</li> <li>— Mentorat d'un étudiant à la maîtrise en sciences des matériaux de 2017 à 2019 (Alexandre Py).</li> <li>— Le présent projet a été réalisé dans un temps limité par les considérations de Polytechnique Montréal, avec des ressources financières, temporelles et matérielles restreintes.</li> </ul>

1. Selon les notes de cours de l'atelier *CAP7001 : Réussir le Doctorat*, 2014.

<ul style="list-style-type: none"> <li>— Résoudre, de façon innovatrice, par la recherche scientifique des problèmes complexes n'ayant pas de solution évidente ou connue.</li> <li>— Faire avancer les connaissances dans leur domaine d'études.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Publier dans des revues scientifiques avec comité de lecture.</li> <li>— Offrir des consultations scientifiques.</li> <li>— Faire preuve de rigueur, de sens critique, de probité et de respect de la propriété intellectuelle.</li> <li>— Respecter les considérations éthiques en recherche.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— J'ai offert des consultations scientifiques au Centre de Collaboration MiQro Innovation (C2MI) dans le cadre d'un stage industriel BMP.</li> <li>— Publications et contributions au domaine académique (voir Annexe F).</li> <li>— La thèse est une œuvre respectant les considérations éthiques en recherche et en termes de propriété intellectuelle.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>— Communiquer avec aisance et clarté dans diverses situations soit les résultats d'un travail scientifique, soit des connaissances dans leur domaine ou dans leur discipline.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Rédiger des articles scientifiques, des rapports techniques ou divers autres documents scientifiques dans leur langue maternelle et en anglais.</li> <li>— Donner des conférences.</li> <li>— Donner des formations professionnelles.</li> <li>— Enseigner au niveau postsecondaire.</li> <li>— Utiliser les technologies de l'information pour divers usages en recherche.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Publications et contributions au domaine académique (voir Annexe F).</li> <li>— Participation à de multiples conférences tant au Canada qu'à l'international (voir Annexe F).</li> <li>— Formation d'étudiants dans l'utilisation d'équipements de caractérisation en diffraction rayons X et par effet Hall.</li> <li>— J'ai donné un cours de PHS8310 : Microfabrication durant l'automne 2016 et j'ai organisé les travaux dirigés pour le cours PHS8302 : Dispositifs Électroniques en hiver 2017, 2018 et 2019. De plus, j'ai été chargé de cours pour le cours PHS8302 en hivers 2019.</li> <li>— Dans le cadre de mon projet doctoral, j'ai effectué du traitement de données avec les langages Python et Octave, présenté ma recherche tant avec la suite Microsoft qu'avec des outils Latex. J'ai aussi appris à me servir d'outils graphiques comme GIMP, Inkscape et Matplotlib.</li> <li>— L'utilisation d'un supercalculateur et de connaissance en calcul de pointe était essentiel pour mon projet.</li> </ul>

## ANNEXE F LISTE DE CONTRIBUTIONS ACADEMIQUES

### ARTICLES

- A1** Article 1 intitulé : “**Ab initio piezoelectric properties of  $\text{Al}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{N}$  : Impact of alloy configuration on the  $d_{33,f}$  piezoelectric stress coefficient**”, par P. Daoust, V. Gosselin, M. Côté, P. Desjardins et R. Masut. Cet article fut publié dans la revue *Physical Review Materials* en octobre 2017. Dans cet article, on démontre l’effet important de la configuration du sous-réseau métallique d’alliages substitutifs de nitride d’aluminium et de nitride de scandium sur leurs propriétés d’une façon théorique. Les calculs utilisent la théorie de la fonctionnelle de densité.
- A2** Article 2 intitulé : “**Impact of applied biaxial stress on the piezoelectric, elastic and dielectric properties of scandium aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory**”, par P. Daoust, M. Côté, P. Desjardins et R. Masut. Cet article est sous presse chez *AIP Advances* en été 2021. Dans cet article, on démontre d’un point de vue théorique comment un stress biaxial résiduel peut avoir un impact important sur les propriétés physiques d’alliages à base de nitride d’aluminium. Les calculs utilisent la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité.
- A3** Article 3 intitulé : “**Longitudinal piezoelectric, elastic and dielectric properties of rare earth aluminum nitride alloys determined by density functional perturbation theory**”, par P. Daoust, M. Côté, P. Desjardins et R. Masut. Cet article a été soumis en été 2021 à la revue *Physical Review Materials*. Dans cet article, on généralise les propriétés piézoélectriques des alliages substitutifs de nitride d’aluminium et de nitride de scandium aux alliages substitutifs de nitride d’aluminium et de nitride de terres rares, comprenant le scandium, yttrium, ainsi que de nombreux lanthanides. Les calculs utilisent la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité et les pseudopotentiels de lanthanides utilisent la méthodologie *4f-in-core* (4fc).

### TRAVAUX DE CONFÉRENCE

- C1** Présentation de conférence intitulée : “**Theoretical Investigation of AlScN piezoelectric alloys**”, par P. Daoust, V. Gosselin, M. Côté, P. Desjardins et R. Masut. Cette présentation de conférence a porté sur l’utilisation de méthodes *ab initio* pour des fins d’ingénierie de matériaux piézoélectriques. Elle démontre comment simuler les

alliages substitutifs de nitrure d'aluminium et de nitrures de terres rares. Elle fut présentée à la conférence High Performance Computing Symposium (HPCS) à Montréal en été 2015. Une affiche résumant la présentation a aussi été présentée à la grande conférence du Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP) en mai 2015.

**C2** Présentation de conférence intitulée : “**Finite Element Method for Piezoelectric Device Simulation**”, par P. Daoust, P. Desjardins et R. Masut. Cette présentation de conférence démontre comment effectuer des simulations par éléments finis pour des microdispositifs électromécaniques piézoélectriques. Elle a été présentée dans le cadre d'un cours de séminaires au doctorat, PHS7901A, en avril 2017.

**C3** Présentation de conférence intitulée : “**Aluminum & rare earth nitride alloys : Theoretical piezoelectric properties and applications**”, par P. Daoust, P. Desjardins et R. Masut. Présentation pour la conférence d'automne de la Materials Research Society en décembre 2017 à Boston. Cette présentation a aussi été donnée en conférence à l'European Materials Research Society (E-MRS) en printemps 2017 à Strasbourg. Une affiche portant sur les mêmes résultats a aussi été présentée au Regroupement International Nano et Micro Système (NAMIS) en octobre 2017 à Freiburg. Cette présentation met en évidence les propriétés piézoélectriques d'alliages substitutifs de nitrure d'aluminium et de nitrures de lanthanides. On démontre une amélioration des propriétés piézoélectrique du nitrure d'aluminium lorsqu'il incorporent des lanthanides, en plus d'un effet apporté par la taille de ces éléments.

## BREVETS

**B1** Application de brevet : “**Piezoelectric Alloy Films, U.S. Patent Application No. 15/064989**”, par P. Daoust, C. Coia, P. Desjardins et R. Masut. Cette application de brevet a été soumise pour protéger les intérêts de Teledyne-DALSA Semiconducteur dans le cadre d'un stage doctoral. Cette application de brevet vise à protéger des alliages de nitrure d'aluminium et de nitrure de terres rares et ces mêmes alliages sous une contrainte biaxiale résiduelle. Bien qu'au final elle a été abandonnée, l'expérience en découlant nous indique qu'il est fort probable que de multiples alliages de nitrure de lanthanides et de nitrure d'aluminium pourraient être commercialisés sans violation de brevet. J'ai effectué les calculs et fourni les résultats théoriques de l'étude ainsi que participé à la rédaction de l'application de brevet.

## COLLABORATIONS

**CL1** Thèse intitulée : “**Croissance et caractérisation de l'alliage GaAsBi par MBE**”, Par P. Lavoie. Cette thèse acceptée par Polytechnique Montréal en automne 2018 porte sur l'étude d'alliages de GaAs et de GaBi. J'ai fourni des résultats théoriques incluant les tenseurs Raman, les positions atomiques et des diagrammes de bandes d'un alliage GaAsBi à faible concentration de Bi. Ceux-ci ont été obtenus à l'aide de simulations avec la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité.

**CL2** Article intitulé : “**Ab initio piezoelectric properties of wurtzite ZnO-based alloys : Impact of the c/a cell ratio**”, par A. Py, P. Daoust, M. Côté, P. Desjardins et R. Masut. Cet article soumis à la revue *Physical Review Materials* a été publié en hivers 2020 et porte sur l'étude d'alliages substitutifs de ZnO et d'oxydes de métaux de transition. J'ai fourni des codes de simulation ainsi qu'un support et des conseils pour réaliser les simulations du système ZnO incorporant divers éléments. J'ai aussi participé d'une façon significative au processus de révision du manuscrit et de la discussion des résultats. Les résultats théoriques ont été obtenus avec la théorie de perturbation de la fonctionnelle de densité.

## ANNEXE G EXEMPLES DE CODE

Ici est ajouté un exemple de script pour chaque partie importante des simulations numériques telles que décrites au chapitre 4. Un lecteur intéressé pourra s'en servir pour reproduire des résultats de cette thèse. Les variables employées dans les codes ABINIT sont définies sur le site web de l'application *abinit.org*.

### CALCULS DE RELAXATION D'UN SYSTÈME

```
#-----
#Calculs de relaxation pour une SQS 50% sous tension biaxiale

chkprim 0

#Paramètres de base
#-----
#Pour une relaxation grossière
#paral_kgb 1 npband 2 npfft 2 npkpt 32

ndtset 1 # Nombre de dataset

acell      1.2665538090E+01  1.2659074415E+01  1.9283485749E+01 Bohr
rprim      9.9999871477E-01 -1.2719777423E-03 -9.7597828615E-04
-5.0135632600E-01  8.6524090004E-01  1.3885581966E-04
-9.0182978112E-04 -3.7032037917E-04  9.9999952478E-01

#Definition of the atom types
ntypat 3      # trois types d'atomes (N,Al,Sc)
znucl 7 13 21 # On met les numeros atomiques du N et Al et Sc.

#Definition des atomes de la supermaille et de leur position
#-----
natom 32      # There are 32 atoms
typat 2 2 3 2 2 3 3 3 3 2 2 2 3 3 2 3 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
```

xred	3.3132663550E-01	1.6186910621E-01	2.5982121467E-02
8.3063473567E-01	1.6530408473E-01	3.3567653237E-02	
3.3170280500E-01	6.7573898824E-01	1.7324071259E-02	
8.3746279106E-01	6.7248408315E-01	3.0550828881E-02	
3.3267725739E-01	1.6276399854E-01	5.1814799757E-01	
8.3030611333E-01	1.6596890448E-01	5.0616743236E-01	
3.3240206280E-01	6.7209829709E-01	5.1826217339E-01	
8.3519973845E-01	6.6804242075E-01	5.0655049862E-01	
1.7273034385E-01	3.3080248679E-01	2.6140667901E-01	
6.5819678248E-01	3.2639913942E-01	2.6704746449E-01	
1.7428015614E-01	8.4093644243E-01	2.7010877504E-01	
6.6316264852E-01	8.3377287923E-01	2.6613823558E-01	
1.6403457009E-01	3.2267242800E-01	7.7284867052E-01	
6.6744534432E-01	3.3098811798E-01	7.7206935226E-01	
1.6326309067E-01	8.3534518494E-01	7.7408488970E-01	
6.7694746554E-01	8.3545436962E-01	7.7603967338E-01	
3.4327895114E-01	1.5318229533E-01	2.1007487579E-01	
8.1512110837E-01	1.5906642611E-01	2.2239054159E-01	
3.3935405319E-01	6.8494837474E-01	2.2224638541E-01	
8.3573647935E-01	6.6711244120E-01	2.2106820920E-01	
3.2579599745E-01	1.4436282414E-01	7.0769002721E-01	
8.3270324336E-01	1.6474143434E-01	7.1043954543E-01	
3.2593262660E-01	6.7477900589E-01	7.3304569400E-01	
8.5208764783E-01	6.7240237414E-01	7.1317518156E-01	
1.8070383173E-01	3.2731070737E-01	4.6781661397E-01	
6.4218340161E-01	3.2284989893E-01	4.5515057202E-01	
1.7843148858E-01	8.5532653792E-01	4.5443948285E-01	
6.6180113062E-01	8.2985805017E-01	4.5310827779E-01	
1.5645315409E-01	3.1558846662E-01	9.8610631612E-01	
6.6871488948E-01	3.3567337191E-01	9.8105073528E-01	
1.5237803361E-01	8.4722695525E-01	9.6379038514E-01	
6.8755142215E-01	8.4492990431E-01	9.8211063986E-01	

#Definition de la base d'ondes planes

---

```

#Exchange-correlation functional
ixc 11          # Perdew-Burke-Ernzerhof GGA functional

#Definition of the planewave basis set
ecut 40.0        # Maximal kinetic energy cut-off, in Hartree
ecutsm 0.5       # Utile pour la relaxation des mailles

#Definition de la grille de points k
#-----
kptopt 1
ngkpt 4 4 4
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.5

#Procédure de convergence
#-----
nstep 50         # Maximal number of SCF cycles
toldff 1d-6

# Paramètres de relaxation ionique
#-----
optcell 2
ionmov 2
tolmx 1d-5 #(réduire d'un ordre de grandeur après)
ntime 100
dilatmx 1.02
#définition du tenseur stress visé.
strttarget -3.39893E-05 -3.39893E-05 0 0 0 0

#-----

```

## CALCULS TPFD

```

#-----
#DFPT calculations alliages AlN-ScN

#Paramètres de base
#-----

acell      1.2665497046E+01  1.2659097276E+01  1.9283856139E+01 Bohr
rprim      9.9999871369E-01 -1.2723907310E-03 -9.7654970621E-04
-5.0135414791E-01  8.6524216248E-01  1.3654292937E-04
-9.0236269780E-04 -3.7331049444E-04  9.9999952319E-01

#Atomes et positions
#-----


ntypat 3          # trois types d'atomes (N,Al,Sc)
znucl 7 13 21    # On met les numeros atomiques du N et Al et Sc.

#Definition des atomes de la supermaille
natom 32          # There are 32 atoms
typat   2  2  3  2  2  3  3  3  3  2  2  2  3  3  2  3  1  1  1  1
1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1

xred      3.3131520600E-01  1.6184583792E-01  2.5952316977E-02
8.3063667626E-01  1.6530920619E-01  3.3572512062E-02
3.3170472718E-01  6.7572507268E-01  1.7350021645E-02
8.3745291969E-01  6.7246973016E-01  3.0537996310E-02
3.3268389735E-01  1.6276246014E-01  5.1817545556E-01
8.3032038445E-01  1.6597206600E-01  5.0616558490E-01
3.3240633474E-01  6.7210784831E-01  5.1825531956E-01
8.3520702820E-01  6.6804834131E-01  5.0654836046E-01
1.7273839269E-01  3.3079437813E-01  2.6141984053E-01
6.5817702525E-01  3.2638878860E-01  2.6703987679E-01
1.7427170255E-01  8.4095022231E-01  2.7010790514E-01
6.6316051589E-01  8.3376795133E-01  2.6615182366E-01
1.6403543333E-01  3.2270261740E-01  7.7284712229E-01
6.6745555272E-01  3.3099235095E-01  7.7205504372E-01
1.6327246647E-01  8.3535240388E-01  7.7409025133E-01

```

6.7693859594E-01	8.3546189302E-01	7.7603607591E-01
3.4326685296E-01	1.5317012208E-01	2.1005741437E-01
8.1513625355E-01	1.5907014754E-01	2.2239468592E-01
3.3934167252E-01	6.8493759411E-01	2.2226439006E-01
8.3571825433E-01	6.6709911060E-01	2.2107026765E-01
3.2579064082E-01	1.4437715123E-01	7.0771249328E-01
8.3271052795E-01	1.6474591447E-01	7.1043747932E-01
3.2593469094E-01	6.7479691049E-01	7.3300524886E-01
8.5209160233E-01	6.7240945994E-01	7.1317811793E-01
1.8072636392E-01	3.2731374641E-01	4.6783385693E-01
6.4217852629E-01	3.2284502848E-01	4.5514927872E-01
1.7843858956E-01	8.5534839416E-01	4.5444489370E-01
6.6180948761E-01	8.2986330325E-01	4.5312059791E-01
1.5644624300E-01	3.1558740394E-01	9.8608628576E-01
6.6871353597E-01	3.3566646456E-01	9.8104479160E-01
1.5238047920E-01	8.4719063830E-01	9.6378436094E-01
6.8753942031E-01	8.4492744208E-01	9.8211033025E-01

#Parameters of the SCF cycles

---

iscf	7
nstep	600
ixc	11

#Base d'ondes planes et grille de k points.

---

ecut	40
ecutsm	0.5
dilatmx	1.02
ngkpt	4 4 4 #6 6 6

nshiftk 1

shiftk 0.0 0.0 0.5

nbdbuf 0

```
ndtset 4      jdtset 1 2 3 4

#DATASET1 : calculs auto consistant état fondamental de base
#-----
prtden1      1
kptopt1      1
toldfe1      1.0d-12

#DATASET2 : calculs de l'état fondamental plus précis
#-----
getden2      1
kptopt2      2
iscf2        -2
getwfk2      1
tolwfr2      1.0d-22
nband2       96

#DATASET3 : différentielles ddk pour les calculs de phase de berry
#-----
getwfk3      2
rfdir3       1 1 1
rfelfd3      2
tolwfr3      1.0d-22
nband3       96
kptopt3      2

#DATASET4 : calculs des perturbations et des ddE
#-----
prtden4      1
getwfk4      2
getddk4      3
rfdir4       1 1 1
rfphon4      1
rfatpol4     1 32
tolvrs4      1.0d-15
```

```

rfelfd4      3
nband4       96
kptopt4       2
rfstrs4       3
prtwf4       0

```

---

## ANALYSE ANADDB

```

# types de traitement (neutralité de charge, unités, etc)
*****
rfmeth   1  #implique formules non-stationnaires.
enunit   0
eivec    1
asr      1
chneut   2

# Flags pour le type d'analyse avec ANADDB
*****
dieflag   4
ifcflag   0
thmflag   0
nlflag    0
elaflag   5
piezoflag 7  # Strain, electric-field and full atomic-displacement responses at Q=0.
instrflag  1

# phonon q où les calculs sont faits.
*****
nph1l    1
qph1l   0.0 0.0 0.0 1.0

## Wave vector list no. 2
*****
```

```
nph21  1  
qph21  0.0 0.0 0.0 0.0
```

## GÉNÉRATION D'UN PSEUDOPOTENTIEL DE TERRE RARE 4FC (ATOM-PAW)

```
<!-- Program: atompaw - input data follows:  
Gd  64  
LDA-PW loggrid 700 scalarrelativistic logderivrange -8 8 500  
6 5 5 4 0  
5 2 1  
4 3 7  
0 0 0  
c  
c  
c  
c  
v  
v  
c  
c  
c  
v  
c  
c  
v  
c  
3  
2.417 2.014 2.417 2.417  
n  
y  
2.0  
n  
y  
2.0
```

```
n
y
2.0
n
VANDERBILT BESELSHAPE
4 0.0
2.377
2.377
2.377
2.377
2.377
2.377
2.377
2.377
XMLOUT
END
END
Program: atompaw - input end -->
```

## GÉNÉRATION D'UNE SQS (MCSQS)

```
#Paramètres pour l'exécution du code sur la console.  
#-----  
corrdump -l=SQS.in -ro -noe -nop -clus -2=0.8 -3=0.32  
mcsqs -n=32 -l=SQS.in -cf=clusters.out -ip=1 -rc -rt=100
```

```
#SQS.in
#
3.1120 3.1120 4.9820 90 90 120
1 0 0
0 1 0
0 0 1

0.6666666666 0.3333333333 0.05 Al=0.5, Sc=0.5
0.6666666666 0.3333333333 0.425 N=1
0.3333333333 0.6666666666 0.55 Al=0.5, Sc=0.5
```

0.3333333333 0.6666666666 0.925 N=1

#paramètres pour mcSQS (poid des cluster,'température' du recuit montecarlo en K)  
#-----

1 1000