



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée par

Abid BERGHOUT

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université PAUL VERLAINE-METZ

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Etude *ab initio* de composés et d'alliages ternaires II-VI à base de béryllium

Date de soutenance :

Jeudi 08 février 2007

Composition du Jury

R. AHUJA, Professeur Université d'Uppsala	Rapporteur
M. FERHAT, Professeur Université d'Oran (USTO)	Rapporteur
C. GIRARDET, Professeur CNRS Université de Franche-Comté	Examineur
F. CLERI, Professeur CNRS IEMN Lille	Examineur
A. POSTNIKOV Maître de conférence (HDR) Université de Metz	Examineur
J. HUGEL, Professeur Université de Metz	co-Directeur de thèse
A. ZAOUI, Professeur CNRS Polytechnique Lille/USTL	co-Directeur de thèse

A tous ceux qui me sont chers, ...

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient pas pu être obtenus sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que je tiens à saluer. Pour faire une thèse, il faut un laboratoire d'accueil. Aussi, je remercie Joseph Hugel pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer une belle thèse au laboratoire LPMD.

Ensuite il faut un chef. Quelle n'a pas été ma chance d'en avoir deux, Ali ZAOUI et Joseph HUGEL, dont la complémentarité m'aura été plus que bénéfique. Je ne saurais les remercier pour leur disponibilité, leur aide et leur soutien.

Je remercie particulièrement Ali de m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat et de m'avoir accueilli pendant la dernière année au sein de l'école polytechnique de Lille. Cette année fut une étape cruciale dans l'achèvement de mes travaux de recherches. Je voudrais également le remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'il m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Joseph HUGEL, qui en agissant à titre de co-directeur a fortement enrichi ma formation. Ses conseils et ses commentaires auront été fort utiles.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse : les rapporteurs Mohamed Ferhat et Rajeev Ahuja, qui ont accepté de lire le manuscrit dans un délai très court, Fabrizio Cleri qui m'a fait l'honneur de présider le jury ainsi que Claude Girardet et Andrei Postnikov qui ont accepté d'être membres du jury. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissant.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Mohamed Ferhat pour ces précieux conseils techniques, pour les discussions très enrichissantes que ce soit scientifique ou autres. Ses qualités humaines font qu'il ne passe pas inaperçu.

Et au-delà des considérations purement scientifiques, on peut dire que ces années auront été marquées par la bonne humeur et quelques franches rigolades, grâce à tous mes collègues et amis de longue date de l'institut de physique, dont mes camarades (bientôt ex- si ce n'est déjà le cas) docteurs ou futur docteurs qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de réussite.

Je remercie l'ensemble de l'équipe modélisation GTGC (polytech'lille) pour la bonne ambiance qu'elle sait apporter, Zohra Bakri pour m'avoir fait découvrir les joies de l'enseignement ainsi que le laboratoire de mécanique de Lille ,et son directeur Isam Shahrour pour la qualité de son accueil. Je remercie L'USTL pour le temps de calcul alloué au centre de ressources informatiques.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma famille adoptive longovicienne pour le soutien moral pendant toute la période de mon doctorat, à tous mes proches et amis dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail. Sans oublier celle qui aura tenté de comprendre ce que j'ai bien pu faire pendant ces années (jusqu'à assister à la soutenance !) mon ange gardien Myriam, qui m'a soutenu avec enthousiasme et surtout a supporté avec bonne humeur les dernières semaines de la rédaction du manuscrit.

Je remercie mes frères et sœurs ainsi que tous les êtres chers à mon cœur.

Je garde enfin le dernier mot pour mes parents qui malgré la distance qui nous sépare ont toujours été près de mon cœur et qui m'ont fait le cadeau, il y a longtemps, de la curiosité et du plaisir d'apprendre.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
Bibliographie	8
<i>I. Cadre théorique</i>	11
<i>1. Théorie de la fonctionnelle de densité</i>	12
1.1 Problématique	12
1.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres	13
1.2.1 Approximation adiabatique	13
1.2.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	14
1.2.3 Le théorème de Hohenberg et Kohn	15
1.2.4 Approche de Kohn et Sham	16
1.2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation	18
a. Approximation de la Densité locale (LDA)	18
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	19
1.3 Remarques	20
1.4 Techniques de résolution	21
1.4.6 Théorème de Bloch	21
1.4.7 La zone de Brillouin	22
<i>2. Ondes planes et pseudopotentiels</i>	25
2.1 Choix de la base pour les fonctions d'onde	25
2.2 L'approximation du pseudopotentiel	28
2.2.1 Pseudopotentiel empirique (EPM)	30
2.2.2 Pseudopotentiel à norme conservée (NCP)	31
a. Condition de la « norme conservée »	32
b. Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique	34
c. Correction de cœur non-linéaire (NLCC)	36
d. Séparation de Kleinmann-Bylander	37
2.2.3 Pseudopotentiels de Vanderbilt (USPP)	38
<i>3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées</i>	42
3.1 La base [L] APW	42
3.2 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)	47
3.3 La méthode APW+lo	48

3.4	La base mixte LAPW/APW+lo	49
	Bibliographie 1 ^{ère} partie	51
II. Application aux matériaux de type II-VI		55
4. Propriétés des chalcogénures de béryllium Be-VI		58
4.1	Introduction	58
4.2	Equations d'état	61
4.3	Détails techniques	62
4.3.1	Méthode FP-LAPW	63
4.3.2	Méthode PPs-PW	64
4.3.3	Méthode utilisée pour la résolution de l'équation d'état	64
4.4	Propriétés structurales	66
4.4.1	Sulfure de béryllium BeS	66
a.	Equation d'état	66
b.	Stabilité structurale	68
4.4.2	Sélénure de béryllium BeSe	70
a.	Equation d'état	70
b.	Stabilité structurale	72
4.4.3	Tellure de béryllium BeTe	73
a.	Equation d'état	73
b.	Stabilité structurale	75
4.5	Propriétés mécaniques (Modules d'élasticité)	76
4.6	Propriétés optoélectroniques	79
4.6.1	Structure de bandes électroniques	79
4.6.2	Densité d'états électroniques	83
4.6.3	Caractère des liaisons atomiques	85
4.7	Conclusion	88
5. Comportement des Be-VI sous l'effet de la pression		91
5.1	Introduction	91
5.2	Modules d'élasticité en fonction de la pression	92
5.3	Coefficients de pression et potentiel de déformation volumique	98
5.4	Conclusion	104
	Bibliographie 2 ^{ème} partie	105
III. Application aux alliages ternaires II-VI à base de Be		108
6. Propriétés de $Zn_{1-x}Be_xSe$		109
6.1	Introduction	109
6.2	Détails techniques	110
6.3	Composés semi-conducteurs Zn-II	112
6.3.1	Propriétés structurales et énergétiques de ZnX	112
6.3.2	Propriétés optoélectroniques de ZnX	113
6.4	Alliage Ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$	116

6.4.1	Choix de la supercellule	116
6.4.2	Intégration sur la zone de Brillouin	118
6.4.3	Détermination des structures d'équilibre	120
6.4.4	Les valeurs moyennes des propriétés physiques	120
6.5	Propriétés optoélectroniques	121
6.5.1	Structure de bandes électroniques	121
6.5.2	Le paramètre de désordre optique (bowing) et son origine	124
6.6	Propriétés structurales de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$	127
6.7	Propriétés thermodynamiques	131
6.8	Conclusion	135
Bibliographie 3^{ème} partie		136
<i>Conclusion générale</i>		140

Introduction générale

Dans le domaine des semi-conducteurs, les dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques (Semi-conducteurs à large bande interdite, composés à base de nitrure de type GaInNAs, etc.). Dans le même temps, toute une ingénierie s'appuyant sur le progrès des techniques de fabrication et les connaissances acquises sur les propriétés fondamentales des semi-conducteurs s'est développée et a acquis en maturité : réalisation de cristaux photoniques, émetteurs à photon, diodes laser (LD¹), diodes électroluminescentes (LED²), etc.

Depuis la première réalisation de dispositifs électroniques dans les années 1950, tel que la diode et le transistor, les matériaux semi-conducteurs portés par leur importance industrielle ont suscités un vif intérêt de la communauté scientifique tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Placés au premier rang de ces semi-conducteurs, les cristaux monoatomiques et spécialement le silicium fort de son caractère simple ainsi que son arrangement périodique dans le cristal (structure diamant), représentait le candidat par excellence pour ses applications. Désormais la course à l'intégration en microélectronique à base de silicium, poussée par des raisons économiques, doit atteindre ses limites. Depuis quelques années, des solutions alternatives à la microélectronique silicium sont apparues. Différents composés semi-conducteurs suscitent un grand intérêt, en premier lieu, les semi-conducteurs à large bande interdite (GaN, AlN, SiC, ZnO, Diamant, etc.) font l'objet d'études depuis plusieurs années, dans un contexte technologique très compétitif.

Au-delà du progrès énorme enregistré dans la technologie des semi-conducteurs, la communauté s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application. Les applications potentielles sont nombreuses : sources lasers dans le bleu ou l'Ultraviolet (UV), source de lumière blanche, détecteurs UV, électronique de puissance. Dans cette course interminable, les alliages, les interfaces, les points défaut, etc. offraient des solutions de taille.

Les alliages représentent une classe importante des matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, couvrant une gamme allant des alliages métalliques mis au point

¹ Acronyme de Laser Diode

² Acronyme de Light emitting diodes

dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type $A_{1-x}B_xC$. Cependant, dans la crainte de dégrader les propriétés optoélectroniques de ces matériaux, la priorité était de combiner des composés de même nature et ce afin d'éviter les effets de désordre tel que les transitions de phase ou le changement de nature du gap. Désormais, cette crainte n'est plus qu'un vieux cauchemar étant donnée que les dernières années ont assistée à un progrès fulgurant dans le développement de nouvelles techniques de croissance épitaxiale (epitaxial growth), ce qui a permis d'associer des couples de matériaux semi-conducteurs à propriétés très distinctes [1-11].

L'intérêt particulier accordé à ces phénomènes et spécialement à la synthèse d'alliage de semi-conducteurs à large bande interdite, est fortement motivé par leur utilisation industrielle dans des dispositifs optoélectroniques à forte potentialité. La réalisation d'alliages à base de semi-conducteurs IV et III-V semble la mieux avancée avec la commercialisation à moindre coût de diodes laser et de diodes électroluminescentes exploitables dans la région faible du visible (2.0-2.2 eV). La dernière décennie s'est vue consacrée à l'élaboration de dispositifs optiques capables d'opérer à courte longueur d'onde ($\lambda < 580 \text{ nm}$), le but étant de mettre en œuvre des LD's et des LED's couvrant l'ensemble de la région visible du spectre.

ZnSe était l'un des matériaux les plus employés dans ce domaine mobilisant des efforts considérables de la part de la communauté scientifique. Fort de son grand gap (2.7 eV à une température de 300 K soit une longueur d'onde de 460 nm), ZnSe a été utilisé dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques opérants dans le domaine du bleu [5]. Cependant, cette technologie a été vite compromise, la durée de vie de ces dispositifs n'était pas suffisante pour pouvoir les mettre sur un marché aussi exigeant. Une étude menée sur le mécanisme de dégradation des LD's ZnSSe, ZnCdSe et ZnMgSSe a révélée l'existence de trois problèmes majeurs : une grande difficulté de dopage p de ZnSe [5] ; une dégradation due à la propagation de défauts originaires de l'interface formée par la couche ZnSe et le substrat GaAs [12]; création de points défauts dans la région active [5,13]. Poussés par le besoin d'augmenter la durée de vie de ces dispositifs, de nombreux travaux ont été dédiés à la

recherche d'autres alternatives, le but étant de développer des alliages plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface II-VI/III-V (couche/substrat).

La rigidité cristalline des chalcogénures de béryllium Be-VI tel que BeSe et BeTe, les places en tête de série pour remplacer les composés usuels de la famille II-VI. Dans ces travaux, Vérié [1] voyait en l'introduction des chalcogénures de béryllium dans les LD's II-V un remède efficace pour contrer la création de dislocation, des point défauts et leur propagation dans le système permettant ainsi de prolonger la durée de vie de ces dispositifs. Les premiers résultats de la croissance d'alliages à base de béryllium utilisant l'épitaxie à jets moléculaires (MBE³) étaient prometteurs. La densité de défauts surgissant dans les couches épitaxiées II-VI a été nettement réduite soit par l'introduction de quelques monocouches de BeTe [6] ou par la co-irradiation Be-Zn établie à faible température [14].

$Zn_{1-x}Be_xSe$ qui illustre l'exemple parfait d'alliages regroupant des matériaux à fort contraste mécanique et électronique, a suscité la curiosité de nombreux scientifiques [1-11]. La substitution de Zn par Be est accompagnée par une diminution du paramètre de réseau et une augmentation simultanée du gap. Wilmers *et al.* [7] ont examiné l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ pour différentes concentrations en béryllium ($0 < x < 1$) et ont pu déterminer la fonction diélectrique de ces systèmes (en utilisant l'ellipsométrie VUV). L'analyse de la variation du gap en fonction de la teneur en béryllium a révélé une déviation significative de la linéarité (une valeur du paramètre de désordre "bowing" égale à 1.1 eV). Peu de temps après Chauvet *et al.* [8] ont reporté une étude détaillée sur le comportement du gap du même alliage à des teneurs en béryllium allant jusqu'à $x=0.7$. Les auteurs ont réalisé une série de mesures par photoluminescence et réflectivité qui met en évidence un bowing d'une valeur de 0.97 eV et un changement de la nature du gap (direct-indirect) pour une teneur de 46% en béryllium.

En parallèle à ce développement technologique important, les outils de simulation numérique ne cessent de progresser vers une meilleure prise en compte de la complexité des objets traités. Tous ces développements sont nourris de progrès remarquables sur le plan de moyens de calculs mis à disposition de la communauté scientifique. Nous ne pouvons parler d'outils de simulation sans évoquer l'intérêt particulier porté aux méthodes dites *ab initio*. Cet intérêt est motivé par leur particularité à ne dépendre d'aucun paramètre ajustable sur des propriétés connues expérimentalement et ne prenant en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique,...) des éléments considérés. Ces codes

³ Acronyme de Molecular Beam Epitaxy

s'appuient, comme nous allons y revenir en détails dans la première partie de ce mémoire, sur des théories relativement récentes et à la pointe comme celle de la fonctionnelle de la densité. La validité des calculs *ab initio* actuels est telle que les études expérimentales ne cessent de confirmer des phénomènes n'étant auparavant que des prédictions motivées par un besoin d'optimiser tout en évitant les errements d'une étude systématique et aléatoire.

Comme on a pu le souligner auparavant, différents domaines industriels et notamment celui de l'optoélectronique, font état d'un grand besoin de matériaux innovants. Cependant, dans l'état actuel de la connaissance et la maîtrise des matériaux, le passage d'un échantillon de laboratoire à un dispositif remplissant les contraintes et ayant les performances requises au niveau industriel n'est encore que rarement possible. L'élaboration de matériaux, l'évaluation de leurs propriétés et leurs qualifications pour les dispositifs sont donc de première importance. Or les propriétés requises pour un matériau au cœur d'un système varient fortement d'une application à l'autre. Une étude approfondie s'impose donc et doit s'appuyer sur une meilleure compréhension des phénomènes à l'échelle atomique.

Les alliages semi-conducteurs ont été représentés par des supercellules relativement petites et dans de nombreux travaux théoriques la taille de ces supercellules n'excédait pas quelques atomes (8, 16 et 32 atomes par supercellule) [15, 16]. Dans leur travaux sur les alliages semi-conducteurs, Tsai *et al.* [15] ont effectué des calculs de premiers principes basés sur la dynamique moléculaire combinée à la méthode du pseudopotentiel. Afin d'analyser les propriétés structurales et électroniques de $Zn_{1-x}Be_xSe$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et $Zn_{1-x}Se_xTe$ les auteurs ont employé des supercellules à 8 atomes. Comparées aux valeurs expérimentales, leurs résultats concernant $Zn_{1-x}Be_xSe$ sous-estiment largement la pente du gap direct et surestiment par l'occasion la valeur du paramètre de désordre optique. Ce désaccord avec l'expérience est étroitement lié au comportement inhabituel des longueurs de liaison inter-atomique dans la gamme de concentration $0.25 \leq x \leq 0.75$.

L'utilisation d'une supercellule de petite taille décrit l'alliage semi-conducteur plutôt comme une structure ordonnée, ce qui est loin de la réalité. Une telle approche conditionne la pertinence des résultats. L'éventualité d'introduire des supercellules de grande taille (de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes) offrira l'avantage de considérer le cristal comme un système complètement désordonné. Cependant la relaxation de grandes cellules par la dynamique moléculaires quantique s'avère hors de portée compte tenu du temps calcul prohibitif nécessaire à sa réalisation. Un compromis raisonnable s'impose pour choisir une

supercellule assez grande apte à tenir compte du désordre et assez petite pour ménager la mémoire et le temps calcul.

Les objectifs de ce travail sont doubles :

D'une part, nous nous interrogeons sur les valeurs des grandeurs pertinentes des systèmes semi-conducteurs binaires à base de béryllium, afin de mettre en évidence les propriétés originales de ces derniers dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une analyse approfondie des différents aspects de ce type de semi-conducteurs s'inscrit comme une étape importante et notamment nécessaire en vue d'une meilleure compréhension des éventuelles applications de ces composés. D'autre part et pour les raisons citées auparavant, nous consacrons une attention particulière à l'investigation des différentes propriétés de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$. Motivé par la possibilité de fournir une meilleure représentation des systèmes étudiés, nous allons adopter des supercellules de 64 atomes en suivant un schéma statistique. Ce choix permet de reproduire le désordre sans avoir recours à des systèmes de grandes tailles, certes représentatifs des dimensions des objets manipulés par l'industrie de l'électronique mais souvent au-delà des limites de capacité des outils de calcul.

Ce mémoire est divisé en trois parties. La première, incluant les chapitres 1 à 3, énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'échange-corrélation de l'énergie. La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Dans l'étape suivante, nous présentons les deux approches permettant l'application de cette théorie ; à savoir l'approximation du pseudopotentiel pour laquelle nous décrivons le principe, en mettant en évidence l'historique de son évolution faisant de cette méthode empirique à la base, une technique qui ne cesse de percer dans le domaine de la physique quantique. La deuxième approche utilisée constitue une amélioration tangible de la méthode des ondes planes augmentée introduite en premier temps par Slater. Cette approche tient sa force du fait qu'elle ne fait appel à aucune approximation sur le potentiel. Elle permet de traiter les états du cœur sur le même pied d'égalité que ceux de valence incluant ainsi les interactions entre ces états, suspectées de se produire dans certains éléments.

Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des semi-conducteurs à base de béryllium, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps les propriétés structurales et optoélectroniques des chalcogénures de béryllium. Au cours de cette étude nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard. Dans un second temps nous allons analyser un aspect de ces composés semi-conducteurs peu exploité jusqu'à présent que ce soit du point de vue théorique qu'expérimental. Le but étant d'étudier le comportement des propriétés mécaniques et optoélectroniques des chalcogénures de béryllium sous l'effet de la pression. Nous allons être amené à caractériser par des calculs *ab initio* les principales grandeurs qui influencent leur comportement (les modules d'élasticité et les énergies de transition optique). Une telle étude permet d'optimiser les caractéristiques de ces semi-conducteurs selon leur domaine d'application.

La troisième partie de ce mémoire décrit l'ensemble des travaux consacrés au traitement de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$. Cet alliage constitue une des diverses applications issues de l'incorporation des semi-conducteurs à base de béryllium dans la technologie optoélectronique. Elle suit le fil logique des développements et des orientations choisis. D'abord le premier contact avec la problématique, des points de vue technique et physique. Nous apportons d'abord des précisions sur un ensemble de méthodes et d'approximations utilisées dans ce but, nous explorons ensuite les différentes propriétés de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ par le moyen de calculs *ab initio* puis nous analysons, finalement, les résultats obtenus.

Bibliographie

- [1] C. Vèrié, International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, July 4-7, 1995; C. Vèrié, *Mater. Sci. Eng.*, B43: 60, 1997; C. Vèrié, 8th International Conference on II-VI Compounds, Aug. 25-29, Grenoble, France, 1997.
- [2] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* 80: 792, 1996.
- [3] A. Waag, F. Fischer, K. Schüll, T. Baron, H.-J. Lugauer, T. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 70: 280, 1997.
- [4] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lunz, *Phys. Status Solidi B202*: 645, 1997.
- [5] A. Waag, T. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher and G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* 184/185: 10, 1998.
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr // *J. App. Phys. Lett.* 84: 1650, 1998.
- [7] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi B215*: 5, 1999.
- [8] C. Chauvet, E. Tournié, and J.-P. Faurie, *Phys. Rev. B61*: 5332, 2000.
- [9] M. W. Cho, J. H. Chang, D. M. Bagnall, K. W. Koh, S. Saeki, K. T. Park, Z. Zhu, K. Higara and T. Yao, *J. Appl. Phys.* 85: 512, 1999.
- [10] H. Lee, I-Y. Kim, J. Powell, D. E. Aspnes, S. Lee, F. Peiris, J. K. Furdyna. *J. Appl. Phys.* 88: 878, 2000.
- [11] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, and J. P. Faurie, *Phys. Rev. B65*: 035213, 2002 ; O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, and K. C. Rustagi, *Phys. Rev. B70*: 155319, 2004 ; A. V. Postnikov, O. Pagès, J. Hugel, *Phys. Rev. B 71*: 115206, 2005.
- [12] S. Guha, J. M. de Puydt, M. A. Haase, J. Qiu and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 63: 3107, 1993.
- [13] K. Nakano, In: *Proceeding of the 2nd International Symposium on Blue Lasers and Light Emitting Diodes*, ed. By K. Onabe, K. Hiramatsu, K. Itaya and Y. Nakano (Chiba, Japan, 1998) p. 395.
- [14] S. P. Guo, Y. Luo, W. Lin, O. Maksimov, M. C. Tamargo, I. Kuskovsky, C. Tian and G. F. Neumark // *J. Crystal Growth* 208 :205, 2000.

- [15] M.-H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B65, 235202 (2002).
- [16] A. Zaoui, J. Phys. Condens. Matter 14, 4025 (2002);
E. Pelucchi, S. Rubini, B. Bonanni, A. Franciosi, A. Zaoui, M. Peressi, A. Baldereschi, D.
De Salvador, M. Berti, A. Drigo and F. Romanato, J. Appl. Phys. 95, 4184 (2004).

Première partie

Cadre théorique

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de densité

1.1 Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement.

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (1.1)$$

où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}). \quad (1.2)$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

1.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres

1.2.1 Approximation adiabatique

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\phi(\vec{R}, \vec{r})$ et ainsi présumer que la mobilité électronique (ϕ) ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à m donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2].

La dynamique du système (électrons et noyaux) est décrite par deux étapes successives :

a. Les électrons sont supposés réagir instantanément au déplacement ionique. De ce fait, dans l'équation des coordonnées électroniques, les positions des ions sont considérées comme des paramètres externes immobiles.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}; \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_{\vec{R}} \phi_{\vec{R}}^0(\vec{r}) = E^{BO}(\vec{R}) \phi_{\vec{R}}^0(\vec{r}), \quad (1.4)$$

Où le dernier terme de l'Hamiltonien est constant et a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres. L'énergie totale propre à l'état fondamental du système pour des positions nucléaires fixes

$$E^{BO}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\vec{R}}^0 | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}}^0 \rangle = \min \langle \varphi_{\vec{R}} | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}} \rangle \quad (1.5)$$

décrit une surface dans l'espace des coordonnées ioniques dite surface de Born Oppenheimer.

b. Les ions se déplacent selon une énergie potentielle effective incluant leur répulsion coulombienne, ainsi que l'effet d'encrage des électrons.

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_n + E^{BO}(\vec{R}); \quad (1.6)$$

$$\hat{H}^{BO} \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}). \quad (1.7)$$

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

1.2.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

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

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT⁴), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [3] ainsi que Mermin [4], sont relativement simples. Cependant les

⁴ Acronyme de Density Functional Theory

auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [5], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Bien que leur approximation ne soient pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant cette défaut fut corrigé par Dirac [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

1.2.3 Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (1.8)$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (1.8), se basant sur les points suivants :

a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissants, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \\ &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.9)$$

b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (1.8) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{BO}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (1.10)$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3 N_e$ dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r}) d^3r = N_e$. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

1.2.4 Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (1.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement

maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r). \quad (1.11)$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NT} | \hat{T}_e | \psi_{NT} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (1.12)$$

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (1.13)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.14)$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (1.15)$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ceci nous donne la forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger :

$$\left(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i \right) \varphi_i(r) = 0 \quad (1.16)$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif

$$\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (1.17)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}. \quad (1.18)$$

Les équations (1.16)-(1.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de

toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (1.9),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (1.19)$$

ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n]. \quad (1.20)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$.

1.2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (1.21)$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

a. Approximation de la Densité locale (LDA⁵)

Dans leurs article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé

⁵ Acronyme de Local Density Approximation

l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] d^3r \\ &= \int n(r) \left\{ \varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[n(r)] \right\} d^3r \end{aligned} \quad (1.22)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [9] et ensuite paramétré en différentes formes [10].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b. Approximation du Gradient généralisé (GGA⁶)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGAs), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GEA⁷) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [11]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [12] :

⁶ Acronyme de Generalized Gradient Approximation

⁷ Acronyme de Gradient Expansion Approximation

$$\begin{aligned}
E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \\
&\equiv \int n(r) \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r
\end{aligned}
\tag{1.23}$$

où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [13], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

1.3 Remarques

Les propriétés garanties être correctes, par principe, dans la théorie de Kohn et Sham sont la densité et l'énergie, survient ainsi l'interrogation sur la validité des différents résultats concernant les propriétés qui en découlent (en assumant l'exactitude de la fonctionnelle d'échange-corrélation).

- Les valeurs propres issues de la résolution des équations de KS n'ont aucune signification physique, exceptée celle de l'état occupé le plus élevé qui représente l'énergie d'ionisation en signe opposé ($-I$) [16].
- Cependant, l'utilisation du potentiel et des fonctions propres de KS induit un développement d'expressions de perturbations permettant de déterminer correctement les énergies d'excitation. Une des approches proposées consiste à introduire les états propres comme base pour un calcul multi corps (many-body calculation). Ce dernier a été le thème de calculs Monte Carlo [17] et de la théorie de perturbation [18].

Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à sous estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs). Dans ce travail on ne peut déroger à la règle.

1.4 Techniques de résolution

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

1.4.6 Théorème de Bloch

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, telle que les équations de Kohn et Sham, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (1.24)$$

Dans un système périodique (cristal), le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(r) = \sum_m V_{eff}(G_m) \exp(iG_m \cdot r), \quad (1.25)$$

où G_m sont les vecteurs du réseau réciproque, ainsi

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{sell}} \int_{\Omega_{sell}} V_{eff}(r) \exp(-iG \cdot r) dr \quad (1.26)$$

et Ω_{sell} est le volume de la maille primitive.

Compte tenu de la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et régis par les conditions aux limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (BZ)⁸ et l'indice de bande i (plus le spin dans le

⁸ Acronyme de Brillouin Zone

cas des matériaux magnétiques), et ainsi peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane $\exp(ik.r)$ et d'une fonction périodique :

$$\begin{aligned} \psi_{i,k}(r) &= \exp(ik.r)u_{i,k}(r) \\ u_{i,k}(r+R) &= u_{i,k}(r) \\ R &= \sum n_i a_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i \end{aligned} \quad (1.27)$$

R sont des vecteurs de l'espace direct, définis par a_i avec $i \in \{1, 2, 3\}$ et N_i le nombre de cellules primitives dans chaque direction ($N_i \rightarrow \infty$ dans le cas du cristal idéal).

La résolution de l'équation (1.24) revient à développer la fonction périodique $u_{i,k}(r)$ dans une base de fonctions dépendantes des points k ; $\{\phi_j^k(r) | j = 1 \dots N_{bas}(k)\}$

$$u_{i,k}(r) = \sum_j C_{i,k}^j \phi_j^k(r) \quad (1.28)$$

La fonction d'onde ϕ_j^k est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que j devrait être en principe infini. Cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description de ϕ_j^k ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(k) C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (1.29)$$

Où

$$H_{m,m'}(k) = \langle \phi_{m,k}^j | \hat{H}_{eff} | \phi_{m',k}^j \rangle \quad (1.30)$$

Pour chaque point k correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette $i = 1, 2, \dots$, obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (1.30).

1.4.7 La zone de Brillouin

Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde k dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. Ainsi la question qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille ? La première zone de Brillouin (FBZ⁹), par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle

⁹ Acronyme de First Brillouin Zone

soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G . À l'intérieur de cette zone les bandes sont continues tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg.

Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Pour une fonction $f_i(k)$, où i définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} f_i(k) dk \quad (1.31)$$

soit Ω_{cell} le volume de la maille primitive dans l'espace réel et $(2\pi)^d / \Omega_{cell}$ le volume de la zone de Brillouin.

Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points k . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points. On citera en particulier celles de Baldereschi [19], Chadi et Kohen [20] et Monkhorst et Pack [21] comme les plus fréquemment utilisées.

Chapitre 2

Ondes planes et pseudopotentiels

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Cependant, il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples, ceci permet de faciliter le développement théorique ainsi que le travail analytique. Qu'est ce qu'un bon ensemble de bases ?

Parmi les solutions, une méthode consiste à estimer la forme des fonctions $\phi_{m,k}^j$ dans le problème en questions, ce qui amène à utiliser une base de fonctions qui lui soient similaires. Ainsi quelques-unes de ces fonctions permettent de bien décrire la fonction d'onde. Celle ci est appelée base biaisée. Seulement cette dernière n'est pas une approche adéquate, car dans la majorité des cas elle aboutit à une mauvaise description des fonctions propres. Par conséquent, il est préférable d'utiliser des bases non biaisées et néanmoins efficaces.

2.1 Choix de la base pour les fonctions d'onde

Du point de vue de leurs simplicités, les ondes planes s'avèrent un choix judicieux, elles sont spécialement appropriées pour les systèmes périodiques et leurs transformées de Fourier fournissent une dérivation simple du théorème de Bloch. L'équation (1.29) devient :

$$\sum_{m'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(G_m - G_{m'}) \right] C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (2.1)$$

Les fonctions propres de l'équation de Schrödinger (2.1) s'écrivent :

$$\psi_{i,k}(r) = \sum_m C_{i,m}(k) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(k + G_m) \cdot r) = \exp(ik \cdot r) \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} u_{i,k}(r) \quad (2.2)$$

où $\Omega = N_{cell} \Omega_{cell}$ et

$$u_{i,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_m C_{i,m}(k) \exp(iG_m \cdot r) \quad (2.3)$$

où G_m et $G_{m'}$ sont des vecteurs du réseau réciproque et k un vecteur de la zone de Brillouin.

Les fonctions d'onde $\psi_{i,k}(r)$ doivent être orthogonales, ce qui implique que $u_{i,k}(r)$ doivent l'être dans une maille primitive. Analytiquement ceci s'écrit :

$$\frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{cell} u_{i,k}^*(r) u_{i',k'}(r) dr = \sum_m C_{i,m}^*(k) C_{i',m}(k) = \delta_{i,i'} \quad (2.4)$$

Théoriquement un tel développement nous permet de résoudre les équations de Kohn Sham, mais en pratique deux considérations s'interposent. D'une part; il y a un nombre infini de vecteurs dans le réseau réciproque, d'autre part les vecteurs k appartenant à la ZB sont également en nombre infini, par conséquent il y a également un nombre infini d'états propres de l'Hamiltonien. Cependant, les coefficients $C_{i,m}$ pour les ondes planes ayant de petites énergies cinétiques $(\hbar^2/2m)|k + G_m|^2$ sont typiquement plus importantes que celles aux plus grandes énergies. Il est donc nécessaire d'effectuer un échantillonnage dans le développement en ondes planes, de ce fait seules les ondes planes vérifiant :

$$(\hbar^2/2m)|k + G_m|^2 \leq E_{cut} \quad (2.5)$$

sont incluses dans l'ensemble de base.¹⁰ Le nombre d'ondes planes prises en compte dans le calcul est donc :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (2.6)$$

N_k est le nombre de vecteurs k à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

L'utilisation d'une base d'ondes planes combine des avantages ainsi que des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes on dénombre les suivantes :

- La base est non biaisée, ainsi tout l'espace est traité de la même façon.
- Elle est complète.

¹⁰ E_{cut} Signifie l'énergie de coupure (cut-off energy), qui dans le cas de la densité est égale à $4E_{cut}$.

- Il y a un seul critère de convergence (E_{cut}).
- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace k .
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques.

Parmi les inconvénients de cette base :

- Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.
- L'espace vide est traité sur le même pied d'égalité (coût) que les régions d'intérêt.

Les avantages de cette base parlent d'eux-mêmes. Les trois premiers signifient qu'il est possible de s'assurer que la base soit adéquate pour un calcul, ceci en augmentant le nombre d'ondes planes jusqu'à obtenir une convergence sur le paramètre voulu. D'une autre manière cette base dépend uniquement de l'énergie de l'électron libre à laquelle est assimilée l'onde plane ayant l'énergie E_{cut} . La simplicité mathématique des ondes planes permet l'usage massif des transformées de Fourier rapides (FFT¹¹), ce qui leur confère une très grande efficacité d'utilisation. Il est également important de souligner dans ce contexte l'originalité de la nature des ondes planes, puisque leur indépendance des positions atomiques fait que les forces ne dépendent pas de la base utilisée, ce qui exclut l'existence des forces de Pulay. L'utilisation de cette base s'étend à de nombreux problèmes tels que les systèmes contenant un point défaut ou dans le cas des molécules isolées [22], mais ceci nécessite de prendre en compte certaines précautions. A cause des conditions aux limites périodiques, il est nécessaire d'adopter des supercellules assez larges afin de minimiser les effets engendrés par les interactions susceptibles de se produire entre les molécules.

D'un point de vue informatique le premier des inconvénients semble être très sérieux. Afin de décrire les oscillations rapides des fonctions d'onde à proximité du noyau, liées aux contraintes d'orthogonalité des fonctions d'onde, une très grande énergie E_{cut} est nécessaire. L'inconvénient dans ceci résulte de l'augmentation rapide du temps et de la mémoire nécessaires aux calculs, qu'engendre le nombre important des coefficients $C_{i,m}$. Il faut ajouter également qu'aucune différence n'est faite entre les régions où la densité électronique est importante et les régions quasiment vides, d'où l'utilisation non optimale des ressources.

¹¹ Acronyme de Fast Fourier Transforms

Le problème majeur quant à l'utilisation de cette base, réside dans la lenteur de convergence des ondes planes dans la description de la région du cœur. Cette région est en général fortement écrantée par les électrons, or ces derniers ont un comportement semblable à ceux d'un atome libre. Par conséquent ce problème peut être contourné en remplaçant le potentiel dans cette région par un "pseudopotentiel" décrivant les électrons du cœur ainsi que les interactions entre les électrons de valence et les noyaux, de telle sorte à ce que les fonctions d'onde soient très peu oscillantes. Ceci permet d'augmenter l'efficacité des schémas à ondes planes et de traiter les électrons localisés avec beaucoup moins de ressources.

2.2 L'approximation du pseudopotentiel

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région occupée par les électrons du cœur et ceci est dû au potentiel ionique fort dans cette région. Ces oscillations permettent de conserver l'orthogonalité entre les fonctions d'onde du cœur et celles de valence, "condition oblige" du principe d'exclusion. L'idée fondamentale du "pseudopotentiel" est de remplacer un problème par un autre. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets des électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence. La plupart des pseudopotentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome isolé impliquant tous les électrons (AE¹² calculations) et ensuite utilisés pour déterminer les propriétés des électrons de valence dans le cas des molécules ou des solides. Un potentiel, une fonction d'onde de valence ainsi que les pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure (2.1).

Le pseudopotentiel est idéalement construit, de ce fait les propriétés de diffusion ou les déphasages pour la pseudo-fonction d'onde sont identiques aux propriétés de diffusion de l'ion et des électrons du cœur pour les fonctions d'onde de valence. Ceci de façon à ce que les

¹² Acronyme de All Electron

pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœuds radiaux dans la région du cœur. Pour chaque nœud que les fonctions de valence possèdent dans la région du cœur, le déphasage total produit par l'ion et les électrons du cœur sera plus grand de π que celui produit par l'ion et les électrons de valence dans la même région. A l'extérieur de la région du cœur les deux potentiels sont identiques.

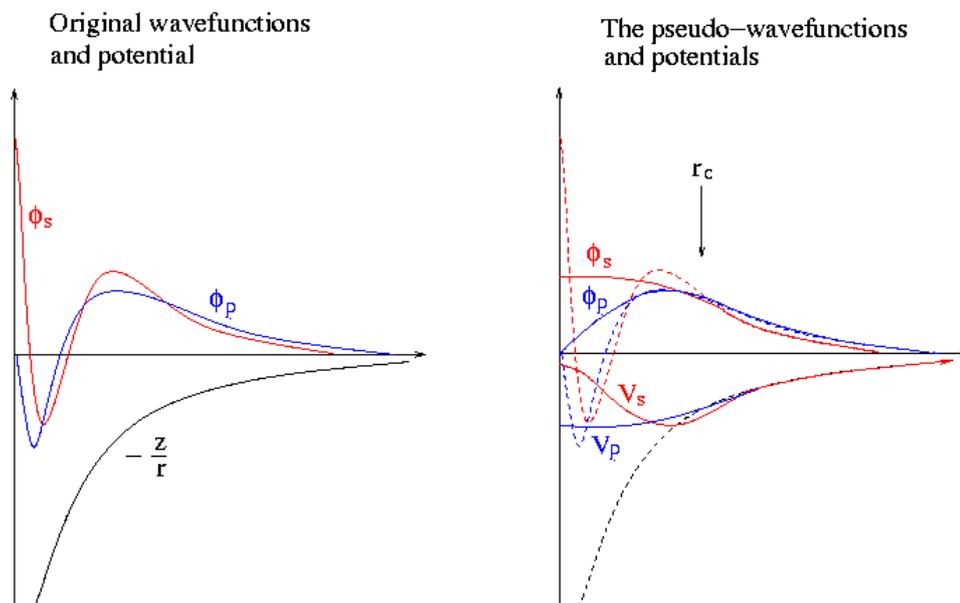


Figure. 2.1: Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudopotentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonction et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par r_c .

Le déphasage produit par l'ion est différent pour chaque composante du moment angulaire des fonctions d'onde de valence, de ce fait la diffusion par les pseudopotentiels doit être dépendante du moment angulaire. La forme générale d'un pseudopotentiel est:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (2.7)$$

$|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_l le pseudopotentiel pour le moment angulaire l .

L'application de cet opérateur sur la fonction d'onde la décompose en harmoniques sphériques, chacune de ces dernières est multipliée par le pseudopotentiel ψ_l^{PS} .

Un pseudopotentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire des fonctions d'onde, est appelé un pseudopotentiel local, ce dernier est uniquement fonction de la distance du noyau. En utilisant un pseudopotentiel local, il est possible de produire arbitrairement les déphasages pour chaque état du moment angulaire, cependant il y a des limites dans l'ajustement des déphasages pour les différents états du moment angulaire tout en préservant la douceur et la faiblesse des pseudopotentiels. Sans cette dernière particularité du pseudopotentiel, il est difficile de développer les fonctions d'onde en utilisant un nombre raisonnable d'ondes planes.

2.2.1 Pseudopotentiel empirique (EPM¹³)

Bien que l'idée générale du pseudopotentiel a été adoptée durant de nombreuses années [23-25], et des modèles de potentiel proches de ceux utilisés dans de travaux récents ont été appliqués dans le cas des solides pas plus tard que 1930 [24,25], l'utilisation moderne des pseudopotentiels a vu le jour dans les travaux de Phillips et Kleinman [26] et Antoncik [27,28] (PKA). Ces auteurs ont prouvé que la structure de bandes des métaux et semi-conducteurs *sp* (*sp-bonded*) peut être convenablement décrite à l'aide de quelques coefficients. En les ajustant aux valeurs expérimentales, ces coefficients peuvent permettre l'évaluation de plusieurs propriétés telles que la structure de bandes, la masse effective, l'énergie de la bande interdite, les propriétés optiques, etc. La méthode du pseudopotentiel empirique a été décrite en détail dans les revues de Heine et Kohen [29,30] ainsi que dans le livre "Pseudopotentials in the Theory of Metals" par Harrison [31]. Cette méthode représente plus qu'une procédure

¹³ Acronyme de Empirical Pseudopotential Method

d'ajustement à l'expérience, dans le cadre d'une approximation où l'on considère que le potentiel total est une somme de potentiels sphériques de formes analytiques et transférables entre plusieurs structures (systèmes). Cette approximation a été testée dans différents cas fournissant, au minimum, des résultats semi quantitatifs. La méthode du pseudopotentiel empirique peut également être appliquée dans le cas des propriétés telles que les interactions électron-phonon [32], ou la maille déformée est considérée comme une structure différente.

La simplicité de la méthode EPM, permet d'effectuer des calculs non faisables utilisant les pseudopotentiels *ab initio*. En plus l'avantage de disposer d'une représentation analytique, permet son utilisation pour n'importe quelle structure. Par exemple, son application aux films [33], "points quantiques" formés par des milliers d'atomes [34,35] a été élaborée en utilisant des méthodes itératives.

2.2.2 Pseudopotentiel à norme conservée (NCP¹⁴)

Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "*ab initio*" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels *ab initio*, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur magnitude A , de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

Contrairement à l'approche PKA (fonction, potentiel [26] et fonction [27,28]) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\tilde{\psi}_i^v(r)$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, les pseudo-fonctions à norme conservée $\psi^{ps}(r)$ sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron). Dans l'application des pseudopotentiels aux systèmes complexes, tels que les molécules, clusters, solides...etc. les pseudo-fonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

¹⁴ Acronyme de Norm-Conserving Pseudopotential

$$\langle \psi_i^{\sigma,ps} | \psi_j^{\sigma',ps} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.8)$$

Ainsi les équations de Kohn Sham ont la forme

$$\left(H_{KS}^{\sigma,ps} - \varepsilon_i^\sigma \right) \psi_i^{\sigma,ps}(r) = 0, \quad (2.9)$$

a. Condition de la « norme conservée »

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudopotentiel "*ab initio*" telles qu'elle ont été proposées par Hamann, Schlüter et Chiang. 1979 [36] sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon R_c (à l'extérieur de la région du cœur).
- La dérivée logarithmique au rayon R_c est la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- L'intégrale de la charge aux limites de R_c est la même pour chacune des fonctions.
- la fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

A partir des deux premiers points, on distingue que le pseudopotentiel à norme conservée égale le potentiel atomique à l'extérieur de la région du cœur (de rayon R_c). Le troisième point est valable du moment que la fonction d'onde $\psi_l(r)$ et sa dérivée radiale $\psi_l'(r)$ sont continues à R_c pour tout potentiel lisse. La dérivée logarithmique D est définie par :

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv r \psi_l'(\varepsilon, r) / \psi_l(\varepsilon, r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_l(\varepsilon, r) \quad (2.10)$$

Aux limites de R_c le pseudopotentiel et la pseudo orbitale radiale $\psi_l^{ps}(r)$ diffèrent de leurs équivalents dans le cas tout électron, cependant le 4^{ème} point exige que l'intégrale de la charge qui s'écrit :

$$Q_l = \int_0^{R_c} r^2 |\psi_l(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} \phi_l(r)^2 dr, \quad (2.11)$$

soit la même pour ψ_l^{ps} (ou ϕ_l^{ps}) comme pour l'orbitale radiale ψ_l (ou ϕ_l) pour un état de valence. La conservation de Q_l garantit que :

- (a) La charge totale dans la région du cœur est correcte.
- (b) La pseudo orbitale normalisée est égale à la vraie orbitale au-delà de R_c .

Appliquées aux molécules ou aux solides, ces conditions assurent que la pseudo orbitale normalisée soit correcte dans la région extérieure à R_c (région interstitielle) et que le potentiel au-delà de R_c soit correct. Le 5^{ième} critère constitue une étape cruciale dans la construction d'un bon pseudopotentiel. Ce dernier peut être généré dans un environnement simple tel qu'un atome sphérique et ensuite utilisé dans un autre plus complexe. Pour une molécule ou un solide les fonctions d'onde et les valeurs propres changent, ainsi un pseudopotentiel qui satisfait le 5^{ième} critère sera capable de reproduire ces changements à l'ordre linéaire dans le changement du potentiel auto cohérent.

Hamann, Schlüter et Chiang [36] et autres [37,38] ont montré que le 5^{ième} critère est impliqué par le 4^{ième}. La condition "norme conservée" peut être induite directement suivant la dérivation de Shirley et al. [39] selon la relation introduite par Luders [40].

L'équation radiale d'un système (ion ou atome) sphérique peut être décrite par :

$$-\frac{1}{2}\phi_l''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) - \varepsilon \right] \phi_l(r) = 0, \quad (2.12)$$

ϕ'' représente la dérivée seconde par rapport à r . On définit la variable $x_l(\varepsilon, r)$ tel que :

$$x_l(\varepsilon, r) \equiv \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) = \frac{1}{r} [D_l(\varepsilon, r) + 1] \quad (2.13)$$

$$(2.12) \text{ devient : } x_l'(\varepsilon, r) + [x_l(\varepsilon, r)]^2 = \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[V(r) - \varepsilon] \quad (2.14)$$

En dérivant cette équation par rapport à l'énergie on obtient

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l'(\varepsilon, r) + 2x_l(\varepsilon, r) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -1. \quad (2.15)$$

En alliant ceci avec la relation valide pour chaque fonction $f(r)$ et chaque l

$$f'(r) + 2x_l(\varepsilon, r) f(r) = \frac{1}{\phi_l(r)^2} \frac{\partial}{\partial r} [\phi_l(r)^2 f(r)], \quad (2.16)$$

En multipliant par $\phi_l(r)^2$ et en intégrant, on obtient à un rayon R

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -\frac{1}{\phi_l(R)^2} \int_0^R \phi_l(r)^2 dr = -\frac{1}{\phi_l(R)^2} Q_l(R), \quad (2.17)$$

Cette relation correspond (en termes de dérivée logarithmique) à

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, r) = -\frac{R}{\phi_l(R)^2} \int_0^R \phi_l(r)^2 dr = -\frac{R}{\phi_l(R)^2} Q_l(R). \quad (2.18)$$

Si ϕ_l^{ps} a la même magnitude que la fonction ϕ_l (tous électrons) au rayon R_c et se conforme au principe de la conservation de norme (Q_l est la même), ceci implique que la première dérivée (par rapport à l'énergie) de $x_l(\varepsilon, r)$ et $D_l(\varepsilon, r)$ sera la même que celle de la vraie fonction d'onde (tout électron). De même, le pseudopotentiel à norme conservée a le même déphasage que celui dans le cas tout électron à un ordre linéaire en énergie autour de ε_l choisi.

b. Pseudopotentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique

La première étape dans la génération des pseudopotentiels est un calcul tout électron dans lequel chaque état l, m est traité indépendamment. Ceci excepté le fait que le potentiel total soit calculé d'une manière auto cohérente pour la configuration atomique donnée, ainsi que l'approximation d'échange-corrélation utilisée. L'étape suivante consiste à identifier les états de valence et à générer le pseudopotentiel $V_l(r)$ et les pseudo orbitales $\psi_l^{ps}(r) = r\phi_l^{ps}(r)$. Cette procédure varie selon les différentes approches, cependant une étape préliminaire les unifie. Dans cette étape on trouve un pseudopotentiel total "écrané" agissant sur les électrons de valence dans l'atome, auquel on soustrait la somme du potentiel de Hartree et celui d'échange-corrélation $V_{Hxc}^{ps}(r) = V_{Hartree}^{ps}(r) + V_{xc}^{ps}(r)$,

$$V_l(r) \equiv V_{l,total}(r) - V_{Hxc}^{ps}(r). \quad (2.19)$$

$V_{Hxc}^{ps}(r)$ est défini pour les électrons de valence dans leur pseudo orbitales. Il est utile de développer le pseudopotentiel ionique en une partie locale du potentiel (indépendant de l) et en termes non locaux.

$$V_l(r) = V_{local}(r) + \delta V_l(r). \quad (2.20)$$

Pour $r > R_c$ les valeurs propres et les orbitales doivent être les mêmes dans les deux cas pseudo et tout électron, ainsi chaque potentiel $V_l(r)$ égale le potentiel tout électron local (indépendant de l) et $V_l(r) \rightarrow -\frac{Z_{ion}}{r}$ pour $r \rightarrow \infty$. Donc $\delta V_l(r) = 0$ pour $r > R_c$ et les effets dus au potentiel de coulomb sont inclus dans le potentiel local $V_{local}(r)$ tout le long.

Finalement l'opérateur semi local peut être écrit

$$\hat{V}_{SL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta V_l(r) \langle Y_{lm}|. \quad (2.21)$$

Même si on exige la conservation de norme, il y a toujours une liberté de choix de la forme de $V_l(r)$ dans la construction du pseudopotentiel.

On ne peut pas attribuer la notion "meilleur" à un seul pseudopotentiel pour un élément quelconque, car il peut y avoir plusieurs "meilleur" choix, chacun étant optimisé pour une utilisation particulière. En général, il y a deux facteurs permettant de juger de la pertinence d'un pseudopotentiel :

- La précision et la transférabilité mènent généralement au choix d'un rayon R_c petit et des potentiels durs, dans le souci de décrire au mieux les fonctions d'onde près du noyau.
- La douceur des pseudo-fonctions résultantes quand à elle, conduit à la sélection d'un large rayon R_c et des potentiels doux (soft), pour décrire les fonctions d'onde en utilisant moins de fonctions de base possible (ex. ondes planes).

Starkloff et Jouannopoulos (Jouannopoulos *et al.* 1977 [41], Starkloff et Jouannopoulos 1977 [42]) sont à l'origine d'une des premières tentatives pour construire ce type de pseudopotentiel. Ils ont introduit une classe de pseudopotentiels locaux, qui décrivent convenablement les énergies de valence et les fonctions d'onde de plusieurs atomes lourds.

En général, la diffusion par l'ion du cœur est mieux décrite par un pseudopotentiel non local, ce dernier utilise différents potentiels pour chacune des composantes du moment angulaire de ces fonctions d'onde. Différents groupes (Redondo *et al.* 1977 [43]; Hamann *et al.* 1979 [36]; Zunger et Cohen. 1979 [44]; Christiansen *et al.* 1979 [45]; Kerker. 1980 [46]; Bachelet *et al.* 1982 [47] et Shirley *et al.* 1989 [39] ont introduit des pseudopotentiels non locaux de ce type, qui ont fait leurs preuves. La méthode utilisée par Christiansen *et al.* 1979 [45] et Kerker. 1980 [46] consiste à définir une pseudo-fonction d'onde $\phi_l^{ps}(r)$, ayant les propriétés désirées pour chaque l et ensuite à inverser l'équation de Schrödinger afin de

déterminer le potentiel $V_l(r)$ pour lequel $\phi_l^{ps}(r)$ est une solution d'énergie ε . La fonction d'onde égale la vraie fonction au-delà de R_c et prend la forme d'une fonction analytique paramétrée à l'intérieur de la région du cœur. Le potentiel ainsi obtenu pour chaque l s'écrit :

$$V_{l,total}(r) = \varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{\phi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \phi_l^{ps}(r)}{dr^2} \right]. \quad (2.22)$$

La forme analytique utilisée par Kerker est $\phi_l^{ps}(r) = e^{p(r)}$, $r < R_c$, avec $p(r)$ décrit par un polynôme de 4^{ème} degré, les coefficients du polynôme sont déterminés en assumant la conservation de la norme ainsi qu'en exigeant la continuité de la première et la deuxième dérivées pour $r = R_c$. Troullier et Martin [48] ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

Dans la construction des pseudopotentiels *ab initio*, les pseudo-fonctions de valence et le pseudopotentiel total sont étroitement liés. Il est donc nécessaire de déterminer le pseudopotentiel (non écranté) correspondant pour chaque moment orbital l . Dans le cas où le potentiel d'échange-corrélation effectif est une fonction linéaire de la densité, l'équation (2.19) devient :

$$V_{l,total}(r) \equiv V_l(r) + V_{Hartree}([n^{ps}], r) + V_{xc}([n^{ps}], r), \quad (2.23)$$

où n^{ps} désigne une pseudo densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde. Ce développement est vrai pour le potentiel de Hartree, cependant le fait que V_{xc} soit une fonctionnelle non linéaire de la densité (et peut être non locale) soulève des difficultés et des ambiguïtés [49,50].

c. Correction de cœur non-linéaire (NLCC)¹⁵

Dans la limite où la fonctionnelle d'échange-corrélation implique la densité et ses gradients à chaque point, l'opération précédente peut être effectuée en définissant le potentiel effectif d'échange-corrélation sous la forme suivante :

$$\tilde{V}_{xc}(r) = V_{xc}([n^{ps}], r) + \left[V_{xc}([n^{ps} + n^{core}], r) - V_{xc}([n^{ps}], r) \right]. \quad (2.24)$$

¹⁵ Acronyme de Non-Linear Core Correction

Le deuxième terme de l'équation présente une correction de cœur (core correction) qui augmente de manière significative la transférabilité du pseudopotentiel [49]. Cependant la variation rapide de la densité de cœur n^{core} représente un désavantage dans la méthode des ondes planes. Cet obstacle peut être surmonté en définissant une densité de cœur partielle plus lisse $n_{partial}^{core}(r)$ qu'on peut introduire dans (2.23). La forme originale de cette dernière a été proposée par Louie, Froyen et Cohen [49] :

$$n_{partial}^{core}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r}, & r < r_0, \\ n^{core}(r), & r > r_0, \end{cases} \quad (2.25)$$

où A et B sont déterminés à $r = r_0$, valeur pour laquelle n^{core} correspond à 1 à 2 fois $n^{valence}$. Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds,...) peuvent être pris en compte [51,47], mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures [52] et sont par conséquent rarement considérés.

d. Séparation de Kleinmann-Bylander

Kleinmann et Bylander (KB) [53] ont suggéré la possibilité de construire un opérateur séparable du pseudopotentiel. Leur méthode est basée sur la séparation totale des termes en r et r' dans $\delta V(r, r')$, ceci en le considérant sous la forme $\sum_i f_i(r) g_i(r')$. KB ont remplacé les effets du terme semi local $\delta V_l(r)$ dans (2.20) par une meilleure approximation, utilisant un opérateur séparable $\delta \hat{V}_{NL}$, réécrivant ainsi le pseudopotentiel total sous la forme :

$$\hat{V}_{NL} = V_{local}(r) + \sum_{lm} \frac{|\psi_{lm}^{ps} \delta V_l\rangle \langle \delta V \psi_{lm}^{ps}|}{\langle \psi_{lm}^{ps} | \delta V_l | \psi_{lm}^{ps} \rangle}, \quad (2.26)$$

Le deuxième terme de l'équation $\delta \hat{V}_{NL}(r, r')$, contrairement à celui de (2.21), est entièrement non local dans sa dépendance de θ, ϕ et r . $\delta \hat{V}_{NL}(r, r')$ agit de la même manière que $\delta V_l(r)$ sur les états atomiques de référence ψ_{lm}^{ps} et présente une excellente approximation dans le cas du solide ou des molécules. L'avantage de la forme séparable réside dans le fait que les éléments de matrice requièrent seulement les produits des opérations de projection,

$$\langle \psi_i | \delta \hat{V}_{NL} | \psi_j \rangle = \sum_{lm} \langle \psi_i | \psi_{lm}^{ps} \delta V_l \rangle \frac{1}{\langle \psi_{lm}^{ps} | \delta V_l | \psi_{lm}^{ps} \rangle} \langle \delta V_l \psi_{lm}^{ps} | \psi_j \rangle \quad (2.27)$$

contrairement au cas semi local où ils nécessitent une intégrale radiale pour chaque paire de fonctions ψ_i et ψ_j . Ceci permet de réduire de manière non négligeable les ressources numériques.

L'intérêt pratique qu'apporte la forme de Kleinman-Bylander n'est sans doute pas sans conséquences. Son développement apporte une étape additionnelle qui, dans certains cas, aboutit à des résultats non physiques. Contrairement à la forme semi locale, la forme totalement séparable du pseudopotentiel peut engendrer la création d'états artificiels dits "fantômes" [54], notamment dans le cas où $V_{local}(r)$ est attractif et $\delta V_i(r)$ est répulsif où l'on peut s'attendre à faire apparaître des états fantômes à faibles énergies. Dans ce cas des mesures supplémentaires sont à prendre en considération. Plusieurs approches ont été avancées afin d'aboutir à une forme généralisée [39], [55,56] de celle de Kleinman-Bylander.

Le théorème de Hohenberg et Kohn, par conséquent les équations de Kohn-Sham, ont été établies seulement dans le cas d'un potentiel effectif local, ce qui nécessite de généraliser la théorie dans le cas du pseudopotentiel non-local. Ce point a été éclairci dans le travail de Pickett [51], ainsi que l'expression généralisée de l'énergie totale (LDA) appropriée au pseudopotentiel non-local [57,58].

2.2.3 Pseudopotentiels de Vanderbilt (USPP¹⁶)

La pertinence du pseudopotentiel utilisé est conditionnée par deux facteurs importants, la précision et la transférabilité d'un côté et la douceur (smoothness) d'un autre. Les pseudopotentiels à norme conservée accomplissent le rôle de la précision, cependant ceci au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'onde résultantes. L'efficacité de ces derniers est compromise dans certains cas. Notamment quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonction de base est nécessaire à leurs développements. Une approche différente connue sous le nom de « pseudopotentiel ultra doux », assure la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui assure la description des variations abruptes de la densité.

¹⁶ Acronyme de Ultrasoft Pseudopotentiels

La transformation établie par Blöchl [55] et Vanderbilt [56], réécrit le potentiel non local sous une forme nécessitant des fonctions d'onde lisses $\tilde{\phi} = r\tilde{\psi}$ (qui ne vérifient pas la condition de la norme conservée). Dans le schéma proposé par Vanderbilt (Pour des raisons de simplification les indices ps , l , m sont retirés des équations), l'équation de normalisation (2.11) est réécrite :

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} \Delta Q_{s,s'}(r) dr, \quad (2.28)$$

avec

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \tilde{\phi}_s^*(r) \tilde{\phi}_{s'} - \tilde{\phi}_s^*(r) \tilde{\phi}_{s'}(r). \quad (2.29)$$

On définit un nouveau potentiel non local agissant sur $\tilde{\psi}_{s'}$ par :

$$\delta \tilde{V}_{NL}^{US} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}|, \quad (2.30)$$

avec

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'} \Delta Q_{s,s'}. \quad (2.31)$$

Pour chaque état atomique de référence s , les fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ sont des solutions au problème de valeurs propres généralisé

$$\left[\hat{H} - \varepsilon_s \hat{S} \right] \tilde{\psi}_s = 0, \quad (2.32)$$

avec $\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local} + \delta \hat{V}_{NL}^{US}$ et \hat{S} un opérateur de recouvrement,

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}|, \quad (2.33)$$

différent de la matrice identité \hat{I} seulement près du noyau.

L'avantage lié à la relaxation de la condition "norme conservée" $\Delta Q_{s,s'} = 0$, réside dans le fait que les pseudo-fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ peuvent être formées indépendamment, ceci seulement avec la contrainte $\tilde{\psi}_s(R_c) = \psi_s(R_c)$. Cette résolution permet de choisir un rayon R_c plus large que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée, tout en sauvegardant la précision désirée en ajoutant les fonctions auxiliaires $\Delta Q_{s,s'}(r)$ ainsi que l'opérateur de recouvrement \hat{S} .

Dans des calculs impliquant des pseudopotentiels ultra doux (USPP) la condition de normalisation des fonctions propres s'écrit

$$\langle \tilde{\psi}_i | \hat{S} | \tilde{\psi}_{i'} \rangle = \delta_{i,i'}, \quad (2.34)$$

et la densité électronique de valence est définie par

$$n_v(r) = \sum_i^{occ} \tilde{\psi}_i^*(r) \tilde{\psi}_i(r) + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r), \quad (2.35)$$

où

$$\rho_{s,s'} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \psi_i \rangle. \quad (2.36)$$

La solution au problème revient à minimiser l'énergie totale

$$E_{totale} = \sum_i^{occ} \langle \tilde{\psi}_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} | \beta_s \rangle \langle \beta_{s'} | \tilde{\psi}_i \rangle + E_{Hartree}[n_v] + E_{II} + E_{xc}[n_v]. \quad (2.37)$$

Comparé au pseudopotentiel à norme conservée, Le pseudopotentiel ultra doux apporte une nette amélioration en terme de précision et de douceur des fonctions d'onde. Cependant cette méthode augmente la complexité du problème et rend les calculs très coûteux.

Nous avons passé en revue la description générale de la méthode *ab initio* principalement utilisée dans ce travail, cette dernière basée sur la DFT combine l'utilisation d'ondes planes comme base de développement des fonctions d'onde ainsi que l'approximation du pseudopotentiel qui rend l'utilisation de ce type de base plus aisée. Cette méthode représente un choix intelligent car elle a prouvé son efficacité à décrire un ensemble varié de problèmes physiques. Dans cette liste on trouve l'étude de surfaces, interfaces, phonons, défauts, etc. Malgré le fait que la symétrie cristalline soit rompue dans ces systèmes, les ondes planes restent une base non moins efficace. Le principal effort à fournir dans ce genre de situation est de créer une périodicité artificielle qui n'est autre que la construction de supercellules assez larges, capables de renouer avec le problème. La complexité ainsi que le coût d'un calcul *ab initio* (DFT) augmentent approximativement avec le nombre des électrons puissance trois (n_e^3). Actuellement, des systèmes impliquant quelques dizaines d'atomes de type différent peuvent être simulés aisément sur des grandes stations de calcul. Cependant des supercellules plus larges contenant des milliers de particules requièrent l'utilisation d'architectures parallèles capables de fournir la mémoire nécessaire.

Afin de juger de la pertinence de la méthode utilisée dans ce mémoire, nous avons jugé important de mener une étude comparative en employant une deuxième approche (FP-LAPW¹⁷). Cette dernière est issue de la même théorie (DFT), mais néanmoins utilise une approximation différente de la première notamment dans le traitement de la région du cœur.

¹⁷ Acronyme de Full Potential Linearized Augmented Plane Wave

Chapitre 3

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

3.1 La base [L] APW

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudopotentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [59], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. 3.1) dans lesquels différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) S_α centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

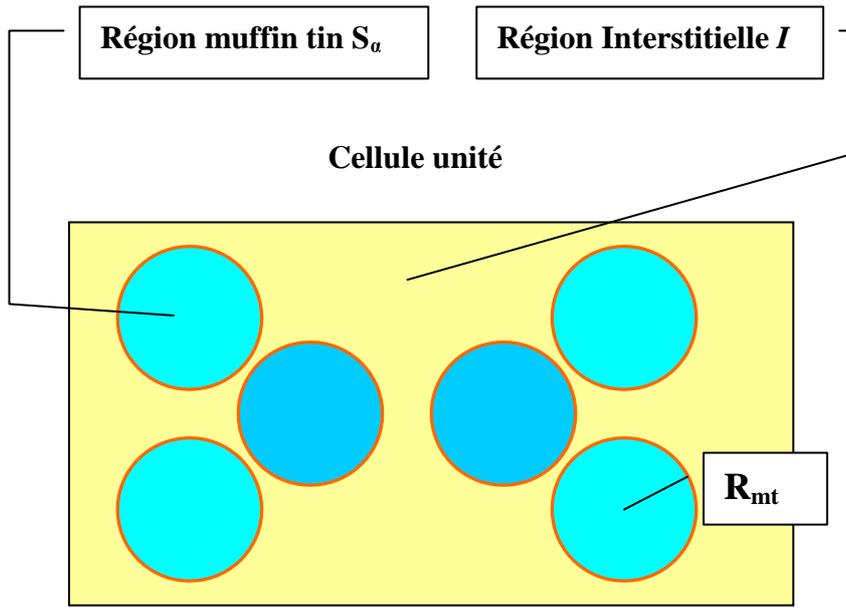


Figure 3.1: Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S_α et une région interstitielle I .

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

Définition

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (3.1)$$

Ω représente le volume de la maille primitive, $r' = r - r_\alpha$ soit r_α la position atomique dans la maille primitive, R_{MT}^α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, Y_{lm} représentent des harmoniques sphériques, \vec{k} un vecteur d'onde dans la zone de

Brillouin réduite et \vec{K} un vecteur du réseau réciproque. u_l^α sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que $u_l^\alpha(r', E)$ doivent satisfaire pour $r \rightarrow \infty$, limite le nombre des énergies E pour lesquelles une solution u_l^α existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque E . Les u_l^α n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}| \right) Y_{lm}^* \left(\vec{k} \hat{+} \vec{K} \right) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (3.2)$$

où j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k} \hat{+} \vec{K}$ représente la dépendance angulaire du vecteur $\vec{k} + \vec{K}$. En identifiant cette équation en l et m à (3.1) et ce en \vec{R}_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha \right) Y_{lm}^* \left(\vec{k} \hat{+} \vec{K} \right) \quad (3.3)$$

Les paramètres $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminée. L'équation (3.2) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$. En pratique nous introduisons une coupure à un certain l appelé l_{\max} . Se pose alors le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon l_{\max}). Pour un l_{\max} donné, l'harmonique sphérique correspondante $Y_{l_{\max}, m}$ a au plus $2l_{\max}$ nœuds par sphère α ¹⁸. Pour convertir en nœuds par unité de longueur nous introduisons le rapport $2l_{\max} / (2\pi R_\alpha) = l_{\max} / (\pi R_\alpha)$. Pour

¹⁸ Par exemple $Y_{m=2}^{l=2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$ est nulle en $\theta = 0, \pi$ et $Y_{m=1}^{l=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$ est nulle en $\theta = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$.

qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de nœuds par unité de longueur. Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi/K_{\max}$ a $2/(2\pi/K_{\max}) = K_{\max}/\pi$ nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes (K_{\max}) et pour les fonctions angulaires (l_{\max}) sont de « qualité » comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante :

$$R_{\alpha} K_{\max} = l_{\max} \quad (3.4)$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de l_{\max} pour un K_{\max} donné. Une valeur finie de l_{\max} implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de l_{\max} devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre E . A priori pour une description correcte des états propres $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ nous devons prendre E égale aux valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}^n$, or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement. L'équation séculaire est alors déterminée et le $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur de $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$. De même, la procédure (cf. Fig. 3.2) est entamée pour la deuxième valeur $\varepsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$ etc. Une fois les $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

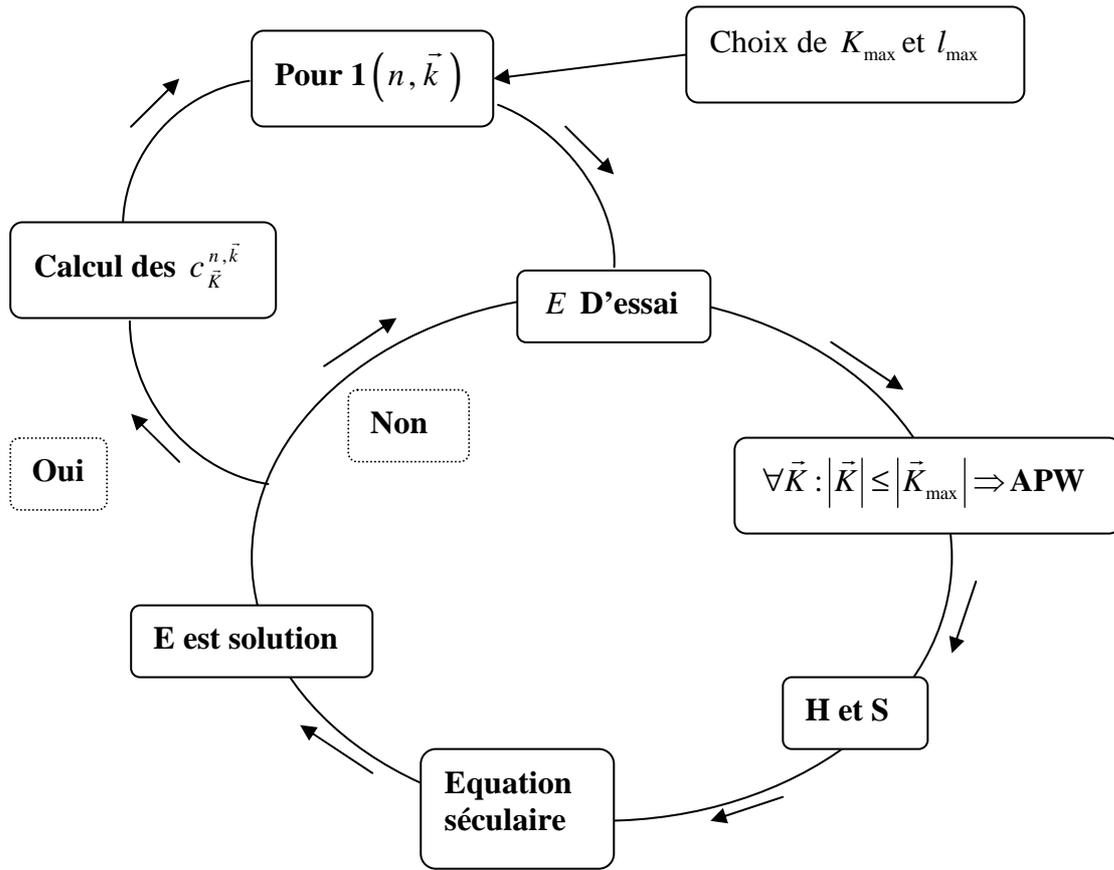


Figure 3.2: Algorithme de la méthode APW.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l^\alpha(r', E)$ construit en $E = \varepsilon_k^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n)$ à l'aide de quantités connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Un u_l^α est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (3.5)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (3.1) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\psi_{\vec{k}}^{\bar{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp \left[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r} \right] & r \in I \end{cases} \quad (3.6)$$

où un nouveau coefficient $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} (E_0 - \varepsilon_k^n)$ est introduit. Afin de déterminer $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (3.2) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant p ($l=1$). Afin de minimiser $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un E_0 près du centre de la bande p , la différence $E_0 - \varepsilon_k^n$ est alors faible. Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment l (états s -, p -, d - et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de E_l^{α} tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\bar{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp \left[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r} \right] & r \in I \end{cases} \quad (3.7)$$

où les E_l^{α} sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit ($R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$) entre le plus petit rayon *muffin tin* et le K_{\max} .

3.2 La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi coeur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (3.8)$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α' . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha'}$ et $E_{2,l}^{\alpha'}$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement $u_l^{\alpha'}$ sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha',LO}$, $B_{lm}^{\alpha',LO}$ et $C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

3.3 La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_l^α :

$$\psi_{\vec{k}}^{\bar{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha,\bar{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp\left[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r} \right] & r \in I \end{cases} \quad (3.9)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',lo} \tilde{u}_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (3.10)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha',lo}$ et $B_{lm}^{\alpha',lo}$ sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

3.4 La base mixte LAPW/APW+lo

La raison pour laquelle LAPW implique un K_{\max} plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

- * Les états de valence *d*- et *f*-.
- * Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée à celles des autres atomes dans la cellule unité.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome, $2l+1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$, considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus petit $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes α et valeurs l , l'équation (3.6) est utilisée. Mais pour certains atomes α_0 ($r \in S_{\alpha_0}$) et certains l_0 , l'équation (3.9) est utilisée. Les $\psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$ correspondantes suivant l'équation (3.10)

sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [60].

Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* tel que :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_\alpha \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (3.11)$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*. L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

Bibliographie

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [11] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [12] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [13] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [16] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, "exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system," *Phys. Rev. A* 30:2745, 1984.

- [17] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo simulations of solids," *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.
- [18] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle Calculations in solids," *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.
- [19] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 7: 5212, 1972.
- [20] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8: 5747, 1973.
- [21] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13: 5188, 1976.
- [22] J. D. Joannopoulos, P. Bash, and A. Rappe, *Chemical Design Automation News* 6, No. 8, 1991.
- [23] E. Fermi, "Displacement by pressure of the high lines of the spectral series," *Nuovo Cimento* 11:157, 1934.
- [24] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," *J. Chem. Phys.* 3:61, 1935.
- [25] H. Hellmann, "Metallic binding according to the combined approximation procedure," *J. Chem. Phys.* 4:324, 1936.
- [26] J. C. Phillips, and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.* 116:287, 1959.
- [27] E. Antoncik, "A new formulation of the method of nearly free electrons," *Czech. J. Phys.* 4 :439, 1954.
- [28] E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," *J. Phys. Chem. Solids* 10:314, 1959.
- [29] V. Heine, in solid state physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, *Academic, New York*, 1970, p. 1.
- [30] M. L. Cohen and V. Heine, in solid state physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, *Academic, New York*, 1970, p. 37.
- [31] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York, 1966.
- [32] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, *Springer-Verlag, Berlin*, 1996.
- [33] S. B. Zhang, C.-Y. Yeh, and A. Zunger, "Electronic structure of semiconductor quantum films," *Phys. Rev. B* 48:11204-11219, 1993.
- [34] L. W. Wang and A. Zunger, "Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots," *J. Chem. Phys.* 48:2394-2397, 1994.
- [35] L. W. Wang, J. Kim, and A. Zunger, "Electronic structures of [110]-faceted self-

- assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots,” *Phys. Rev. B* 59:5678-5687, 1999.
- [36] Hamann, D. R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43: 1494, 1979.
- [37] Christiansen P. A., Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, 1979, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450.
- [38] M. Krauss and W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35:357, 1984.
- [39] Shirley, E. L., D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 40: 3652, 1989.
- [40] G. Lüders,”Zum zusammenhang zwischen S-Matrix und Normierungsintegressen in der Quantenmechanik,“ *Z. Naturforsch.* 10a:581, 1955.
- [41] Joannopoulos, J. D., T. Starkloff, and M. A. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* 38: 660, 1977.
- [42] Starkloff, T., and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16: 5212, 1977.
- [43] Redondo, A., W. A. Goddard III, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* 15: 5038, 1977.
- [44] Zunger, A., and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 20, 4082, 1979.
- [45] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450, 1979.
- [46] Kerker, G., *J. Phys. C* 13: L189, 1980.
- [47] Bachelet, G. B., D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26: 4199, 1982.
- [48] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient Pseudopotentials for plane wave calculations,” *Phys. Rev. B* 43:1993-2006, 1991.
- [49] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:1738-1742, 1982.
- [50] E. Engel, A. Hock, R. N. Schmid, R. M. Dreizler, and N. Chetty *Phys. Rev. B* 64: 125111-125122, 2001.
- [51] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports* 9:115, 1989.
- [52] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 34:2920, 1986.
- [53] L. Kleinmann and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48:1425-1428, 1982.
- [54] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 44:8503, 1991.
- [55] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 41:5414-5416, 1990.
- [56] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41:7892, 1990.
- [57] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12:4409, 1979.
- [58] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:3259, 1982.
- [59] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51: 151, 1937.
- [59] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

Deuxième partie

**Application de la DFT basée
sur le Pseudopotentiel et la
méthode FP-LAPW aux
matériaux de type II-VI**

Préambule

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. L'interaction de Coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental. Ainsi, la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [1]. La figure II.1 présente des valeurs du gap en fonction du paramètre de réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires.

Cette partie centrée sur l'étude des semi-conducteurs binaires est organisée en deux chapitres (4 et 5). Le chapitre 4 est consacré aux propriétés structurales, électroniques et optiques des composés à base de béryllium. Dans un premier temps nous exposons les différentes méthodes employées. Puis, nous présentons l'ensemble de nos résultats en les comparant à ceux obtenus par d'autres auteurs et aux valeurs expérimentales. Dans le chapitre 5, nous étudions le comportement de ces systèmes sous l'effet de la pression hydrostatique. Nous établissons en particulier les effets de la pression sur les propriétés mécaniques et optoélectroniques des semi-conducteurs étudiés.

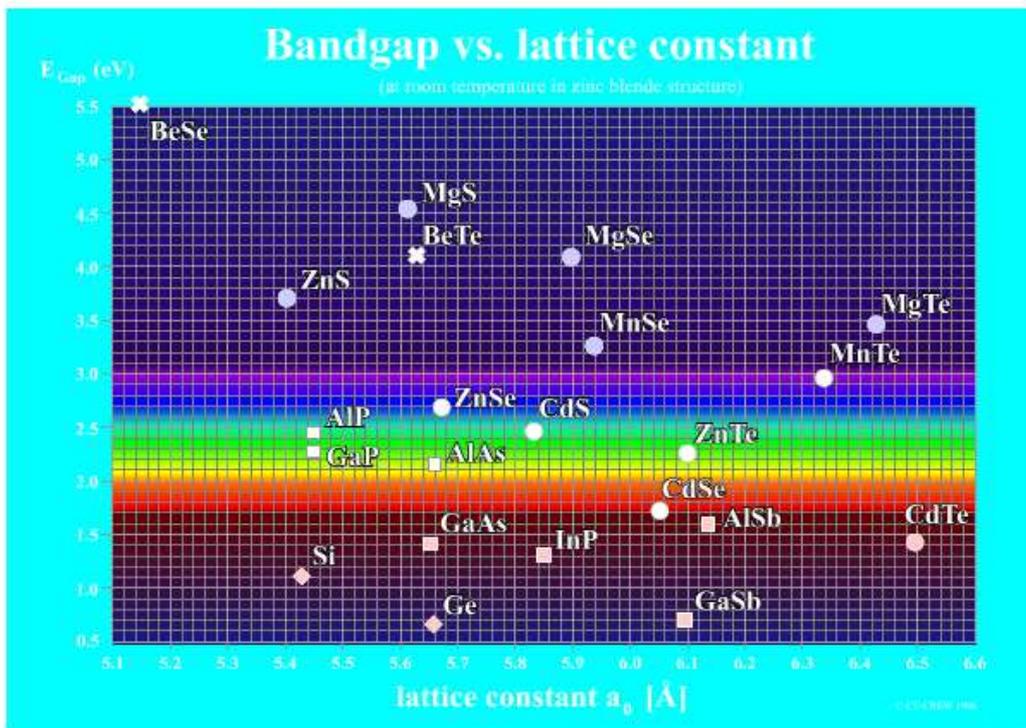


Figure II.1 : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la référence [1])

Chapitre 4

Propriétés structurales et optoélectroniques des chalcogénures de béryllium Be-VI

4.1 Introduction

Les chalcogénures de béryllium étudiés dans ce chapitre appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI qui cristallisent dans la structure zinc blende. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure 4.1. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La figure 4.2 représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende ainsi que les différentes coordonnées des points et des directions de haute symétrie correspondantes.

La particularité qui distingue les composés à base de béryllium, réside dans le fait que la taille des cations (les ions Be) est extrêmement petite comparée à celle des anions excepté pour BeO [2]. Ceci implique un rapport inhabituel entre les rayons ioniques, de l'ordre de 4.5

pour les composés BeS, BeSe et BeTe de structure zinc blende. Ces derniers semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte, associée à la transition $\Gamma - X$. Sur le plan mécanique BeS se distingue par sa rigidité élevée tandis que sur le plan électronique BeTe possède une petite bande interdite. La variation des propriétés d'un composé à l'autre est à l'origine de l'intérêt porté à ces matériaux. Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts dépensés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques, capables d'émettre dans la région verte et bleue du spectre [4].

Toutefois, peu d'études expérimentales ont été menées sur ces composés, probablement du fait de la nature toxique du béryllium et notamment de la difficulté à les synthétiser [2, 4-7]. Du point de vue théorique, la dernière décennie a enregistré un faible nombre de travaux, principalement axés sur des calculs premiers principes basés sur la méthode du pseudopotentiel. Elle a été utilisée afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium dans la phase zinc blende [8-11]. Seul BeS [13] fait exception puisque la méthode FP-LAPW a été employée dans la prédiction de ces propriétés structurales et électroniques. Il est à souligner qu'à part les travaux théoriques de Van Camp *et al.* [10] et Gonzalez-Diaz *et al.* [11], peu d'informations sont disponibles concernant les coefficients de pression du gap fondamental de ces composés.

Parmi les travaux théoriques, se place en premier lieu l'approche utilisée par Stukel [8]. L'auteur a employé le potentiel local d'échange de Slater afin de mener un calcul auto cohérent (SCF¹⁹) de la structure de bandes électroniques et de la fonction diélectrique de BeS, BeSe et BeTe. En 1996 Munoz *et al.* [9] ont calculé la structure de bandes ainsi que la stabilité de ces composés sous l'effet de la pression en employant une méthode de pseudopotentiel basée sur le formalisme de la LDA-DFT. Presque simultanément, Van Camp et Van Doren [10] ont utilisé la même technique pour déterminer les propriétés de l'état fondamental et les transitions de phase du sulfure de béryllium BeS. Une année plus tard, Gonzalez-Diaz *et al.* [11] ont calculé les constantes élastiques et la structure électronique des trois composés, adoptant la méthode du pseudopotentiel avec la forme de Ceperley Alder paramétrée par Perdew et Zunger pour l'approximation de la densité locale. Fleszar et Hanke [12] ont apporté une amélioration significative aux valeurs des énergies de transition optique comparées aux précédents travaux. Pour aboutir à ces résultats, ils ont employé l'approche *ab initio* GW. Plus récemment, la méthode LAPW a été utilisée par Benosman *et al.* [13] afin de déterminer les différentes propriétés de BeS. Dans leur travaux Srivastava *et al.* [14] ont

¹⁹ Acronyme de Self Consistent Field

étudié les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de ces composés, par la méthode usuelle du pseudopotentiel. Les faibles divergences constatées entre tous ces travaux théoriques peuvent être attribuées à la forme du pseudopotentiel utilisé et à l'emploi de la DFT dans l'approximation de la densité locale.

Au cours de ce chapitre nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe. Bien qu'une partie des calculs présentés ont été établis indépendamment par d'autres auteurs, une étude théorique approfondie de ces composés, demeure indispensable pour être sûr de la fiabilité de notre approche avant de l'étendre à l'étude des composés ternaires. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des chalcogénures de béryllium et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles.

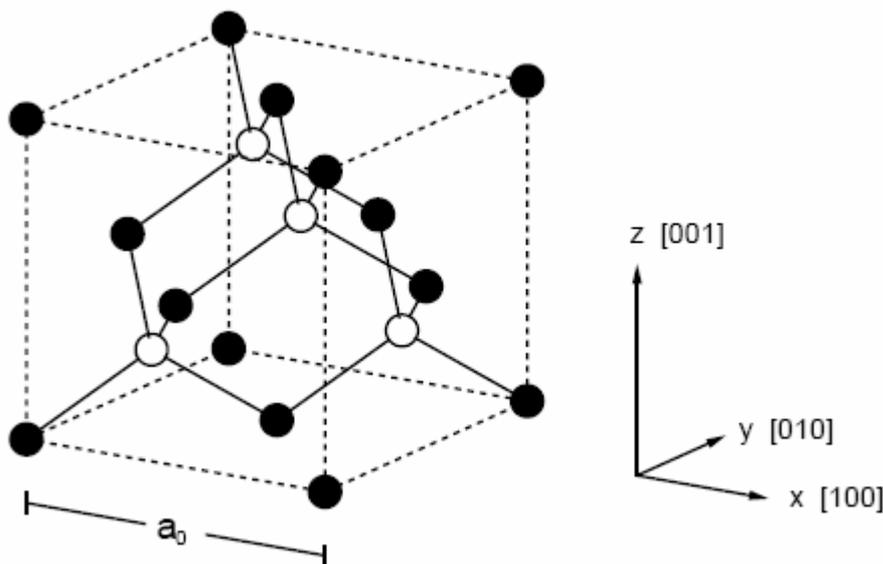


Figure 4.1: Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [15]).

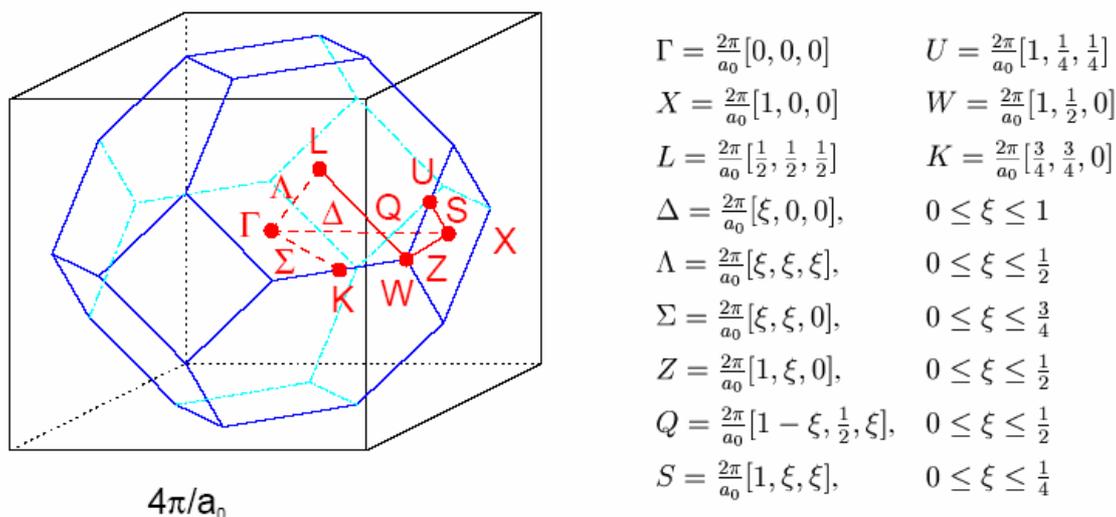


Figure 4.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure (Figure extraite de la référence [15]).

4.2 Equations d'état

Les équations d'état (EOS²⁰) des matériaux fournissent un grand nombre de leurs propriétés thermodynamiques. Elles sont très fréquemment déduites à partir de techniques *ab initio* et mesurées expérimentalement à l'aide d'outils très performants tels que les presses à enclume de diamant. Les propriétés de l'état fondamental de nos systèmes sont obtenues en employant deux méthodes premiers principes (FPLAPW et PPsPW) décrites dans la première partie. Une méthode *ab initio* basée sur l'approximation du pseudopotentiel, est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système à grand nombre d'atomes. Les méthodes par ondes planes augmentées sont trop coûteuses en terme de ressources de calcul pour être employées sur des systèmes de taille conséquente. L'étude comparative entre les codes PWSCF²¹ [16] et Wien2K [17] a pour but de juger la qualité des résultats issus de la méthode PPsPW basée sur l'emploi du pseudopotentiel à ceux issus de la méthode FPLAPW basée sur l'emploi d'un potentiel "tout électron". Nous utilisons le code Wien2K [17] qui fait référence pour le traitement de la méthode FPLAPW.

²⁰ Acronyme de Equation Of State

²¹ Acronyme de Plane Wave Self Consistent Field

Les calculs *ab initio* des équations d'état restent relativement faciles à exécuter pour des structures cristallographiques simples telles que la phase cubique centrée (cc) ou cubique à faces centrées (cfc) car du fait de leurs symétries, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin requiert peu de points k . Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre (paramètre de maille), le module de compressibilité et l'énergie de cohésion.

4.3 Détails techniques

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales des composés à base de béryllium dans différentes structures cristallines, telles que le chlorure de Sodium NaCl, le chlorure de Césium CsCl, l'arséniure de Nickel NiAs et la zinc blende. Notre restriction n'exclut pas l'existence d'autres phases structurales si elles sont de stabilité équivalente. La structure NiAs est représentée par une maille élémentaire hexagonale à quatre atomes. Elle est déterminée par son paramètre de maille a , le rapport c/a ainsi que par le paramètre interne u qui désigne la distance relative entre les différents plans cristallins dans la direction c . Dans le cas idéal $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ pour $u = 0$.

Il est important de rappeler que les codes utilisés dans ce mémoire sont basés sur une théorie *ab initio*. Il est donc naturel que leur utilisation nécessite des réglages et que leurs résultats ne soient pas considérés comme absolus. En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles. Pour un calcul *ab initio* dans le cas d'un formalisme ondes planes + pseudopotentiels par exemple, il y a trois ajustements à effectuer :

- Un choix sur l'énergie de coupure E_c (cutoff energy) qui permet une approximation correcte des fonctions propres ;
- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux et bien placés ;
- Un nombre suffisant de bandes électroniques.

Le nombre de points k et la valeur de E_c sont déduits par des tests de convergence sur l'énergie totale. La règle empirique proposée dans le code PWSCF [16] permet de choisir convenablement le nombre de bandes.

A titre d'exemple nous représentons sur la figure 4.3 la variation de l'énergie totale de BeSe en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin. Ces résultats sont obtenus par la méthode du pseudopotentiel + ondes planes utilisée dans cette étude. Il apparaît très clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à compter d'un nombre de points k de l'ordre de dix, qui assure une précision de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} Ryd$ sur l'énergie. La figure 4.4 illustre la variation de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure E_c appliquée aux ondes planes. Nous avons estimé cette dernière à $60 Ryd$ pour une convergence de l'énergie totale de l'ordre de $10^{-3} Ryd$. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante.

Les approximations prises en compte dans ce travail lors de l'utilisation des méthodes FP-LAPW et PPsPW sont mentionnées ci-après.

4.3.1 Méthode FP-LAPW

Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 1.6, 2.0, 2.1 et 2.3 u.a. pour Be, S, Se et Te respectivement. À l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées jusqu'à l'ordre dix ($l=10$). L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT} * K_{Max} = 8.75$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [22]. Afin de pouvoir comparer les énergies des différentes phases, nous avons adopté l'échantillonnage des zones de Brillouin associées à chacune des phases étudiées de telle sorte à obtenir l'énergie totale du système avec le même ordre de précision à mieux que $1mRyd$ près. La grille choisie pour la structure zinc blende est de dimension $8 \times 8 \times 8$ ce qui correspond à un nombre total de 512 points k . Le nombre de nœuds des grilles peut être réduit selon [22] à une sélection de 43, 36, 56 et 35 points k pour les phases zinc blende, NiAs, CsCl et NaCl respectivement. Le terme d'échange-corrélation figure sous la version LDA [18] et GGA [19] dans le code.

4.3.2 Méthode PPs-PW²²

Les calculs faits avec le code PWSCF ont été effectués seul pour la structure zinc blende en utilisant des pseudopotentiels à norme conservée. Ces pseudopotentiels sont inclus dans le code où ils ont été générés par des calculs non relativistes exceptés pour le Se et le Te. L'énergie et le potentiel d'échange-corrélation utilisés dans l'approximation LDA sont ceux déterminés par Ceperley Alder [20] et paramétrés par Perdew et Zunger [21]. Nos résultats convergent à $10^{-3} Ryd$ près pour une énergie de coupure sur les fonctions d'onde plane de $60Ryd$. Cette valeur correspond à un développement de 1483, 1796 et 2307 termes d'ondes planes pour BeS, BeSe et BeTe respectivement. L'échantillonnage de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende a été effectué de la même manière [22] que pour la méthode précédente sur une grille de $4 \times 4 \times 4$ points. Elle permet de réduire le nombre initial de 64 points k à une sélection de 10 points avec des poids appropriés. Ce nombre de points permet une précision très suffisante (à $1mRyd$ près) pour le calcul de l'équation d'état, lorsque l'on considère des faibles écarts autour du paramètre de maille à l'équilibre.

4.3.3 Méthode utilisée pour la résolution de l'équation d'état

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [23] :

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right] \quad (4.1)$$

où P représente la pression, V le volume, B_0 le module de compressibilité (Bulk modulus) et B'_0 la première dérivée par rapport au volume du module en question.

²² Acronyme de Pseudopotential Plane Wave Method.

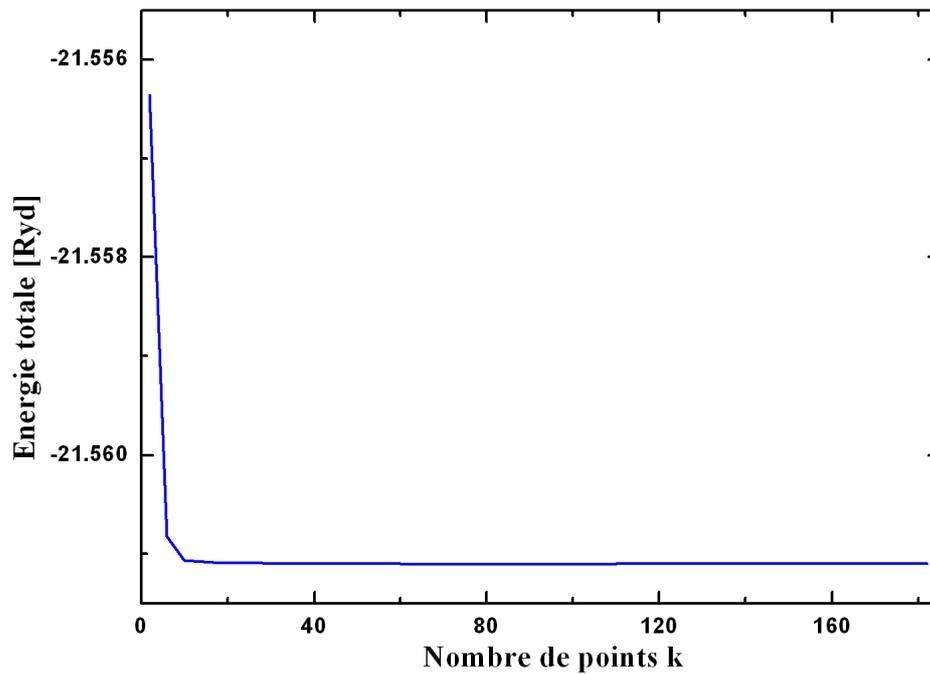


Figure 4.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le composé BeSe.

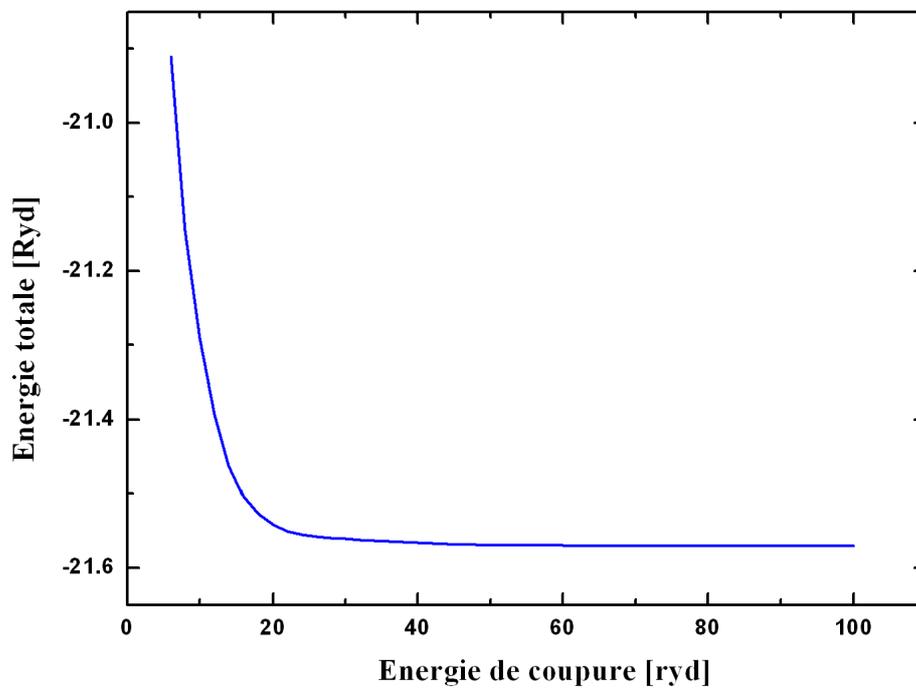


Figure 4.4 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour le composé BeSe.

4.4 Propriétés structurales

4.4.1 Sulfure de béryllium BeS

a. Equation d'état

La figure 4.5 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les différentes phases structurales étudiées pour BeS dans l'approximation LDA. Le même comportement est enregistré avec l'approximation GGA. Les courbes obtenues pour ce composé permettent de confirmer que la structure zinc blende est la plus stable comparée aux différentes phases citées auparavant.

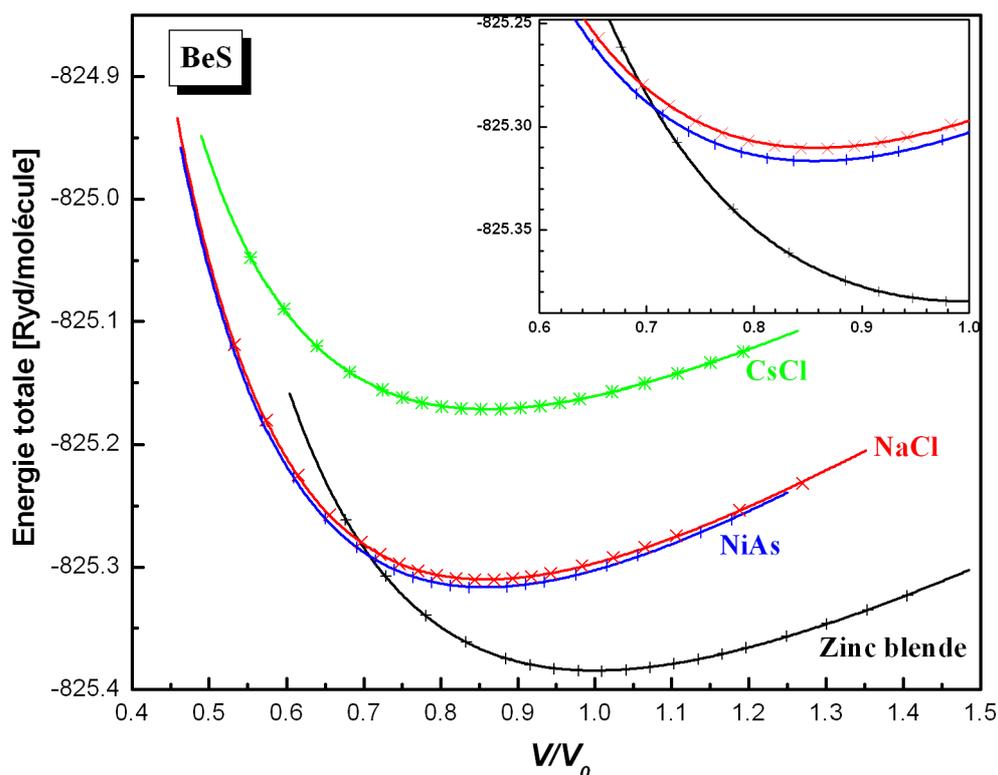


Figure 4.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : zinc blende (+), NiAs (/), NaCl (x) et CsCl (*) pour le composé BeS (FP-LAPW+LDA). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

Nous reportons au tableau 4.1 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

Tableau 4.1 Constante de réseau a , paramètre de réseau interne c/a (entre parenthèses), module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour BeS.

Phase	Référence	a (Å) [c/a]	B_0 (Mbar)	B'_0
BeS				
Zinc blende	Nos calculs	4.80 ^a ; 4.88 ^b ; 4.81 ^c	0.98 ^a ; 0.90 ^b ; 0.91 ^c	3.64 ^a ; 4.04 ^b ; 3.60 ^c
	Théorie	4.75 ^d ; 4.82 ^f ; 4.81 ^e	1.16 ^d ; 1.13 ^f ; 0.93 ^e	3.22 ^d ; 3.99 ^f ; 3.34 ^e
		4.77 ^g	1.02 ^g	3.70 ^g
	Expérience	4.86 ^h ; 4.87 ⁱ	1.05 ⁱ	3.5 ⁱ
NiAs	Nos calculs	3.25[1.59] ^a ; 3.31[1.58] ^b	1.16 ^a ; 1.06 ^b	3.48 ^a ; 3.53 ^b
	Théorie	3.20[1.59] ^d	1.36 ^d	3.98 ^d
	Expérience	[1.585] ⁱ		
NaCl	Nos calculs	4.56 ^a ; 4.64 ^b	1.13 ^a ; 1.07 ^b	3.57 ^a ; 3.40 ^b
	Théorie	4.49 ^d	1.26 ^d	3.20 ^d
CsCl	Nos calculs	2.87 ^a ; 2.93 ^b	0.91 ^a ; 0.81 ^b	3.45 ^a ; 3.34 ^b
	Théorie	2.87 ^d	0.76 ^d	3.25 ^d

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec GGA.
^c Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^d réf. 9; ^e réf. 14; ^f réf. 13; ^g réf. 10; ^h réf. 24; ⁱ réf. 26.

En ce qui concerne le paramètre de réseau, calculé dans l'approximation de la densité locale avec les deux méthodes FP-LAPW et PPsPW, l'accord avec les résultats expérimentaux pour la phase zinc blende est satisfaisant. La valeur théorique se situe entre 1% et 1.2% au dessous de la valeur expérimentale, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille. Au contraire, l'approximation GGA surestime le paramètre de réseau de 0.4%. Parmi les trois valeurs calculées pour le module de compressibilité, celle obtenue par la méthode FP-LAPW+LDA de 0.98 Mbar, se rapproche le plus de la valeur expérimentale de 1.05 Mbar observée par Narayana *et al* [26]. Les résultats obtenus pour les autres phases structurales constituent de simples prédictions, compte tenu de l'absence de résultats expérimentaux. Une exception concerne la structure NiAs pour laquelle la valeur de c/a a été déterminée expérimentalement [26]. Néanmoins, de manière globale nos résultats sont du même ordre de grandeur comparés à ceux déjà établis par Munoz *et al* [9], qui ont utilisé une méthode similaire basée sur la technique du pseudopotentiel avec l'approximation LDA.

b. Stabilité structurale

La phase la plus stable à une énergie et à une température données, est associée à l'énergie libre de Gibbs la plus faible, définie par $G = U + PV - TS$ où U , P , V , T et S représentent respectivement l'énergie interne, la pression, le volume, la température et l'entropie du système. Pour les matériaux semi-conducteurs, la transition de phase structurale provoquée par un changement de pression demeure peu affectée par la température, du moins à la température ambiante. Il en résulte que, la contribution de l'entropie ($-TS$) à l'énergie libre de Gibbs est généralement négligée, ce qui est équivalent à considérer la température nulle. Il est alors possible de minimiser l'énergie libre de Gibbs, qui correspond à l'enthalpie $H = U + PV$ du système en vue de prédire une éventuelle transition structurale. Les phases I et II entre lesquelles la transition est susceptible de se produire, possèdent des enthalpies de valeur égale aux points $E_I(V_I)$ et $E_{II}(V_{II})$, correspondant aux points de contact de la tangente commune avec les courbes d'énergie totale de ces phases. L'inverse de la pente de cette tangente correspond à la pression de coexistence (ou d'équilibre), pression à laquelle la transition structurale se produit telle que :

$$P_T(I/II) = -(E_{II} - E_I) / (V_{II} - V_I). \quad (4.2)$$

Dans le cadran en haut à droite de la figure 4.5, le zoom sur les courbes d'énergie nous permet de distinguer très clairement une transition structurale de premier ordre, qui se produit entre la phase zinc blende et la phase NiAs. Conformément à la technique décrite ci-dessus, nous avons calculé les pressions et les volumes de transition. Les résultats obtenus dans ce travail sont reportés au tableau 4.2 conjointement avec des valeurs expérimentales ainsi que des résultats théoriques. La différence enregistrée entre les grandeurs calculées par l'approximation LDA et les valeurs expérimentales est de l'ordre de 3.8% pour le volume de transition de la structure zinc blende et de 2.5% pour celui de la structure NiAs. La valeur de la pression de transition quant à elle, affiche une concordance correcte. L'approximation GGA apporte une amélioration non négligeable aux résultats précédents. Les résultats théoriques obtenus par Munoz *et al* sont globalement du même ordre de précision que les nôtres.

Tableau 4.2 Volumes et pressions de transition de la structure zinc blende (ZB) et de la structure NiAs pour BeS. Les volumes sont normalisés à ceux calculés à l'équilibre pour la structure zinc blende.

Composé	Référence	V_T (ZB)	V_T (NiAs)	ΔV %	P_T (GPa)
BeS	Nos calculs [FPLAPW]				
	LDA	0.752	0.661	12.07	49.24
	GGA	0.745	0.649	12.85	51.15
	Théorie	0.757 ^a , 0.727 ^b	0.651 ^a , 0.648 ^b	14.03 ^a , 10.7 ^b	52.35 ^a ; 58.5 ^b
	Expérience	0.724 ^c	0.644 ^c	11.0 ^c	51±8 ^c

^a réf. 9; ^b réf. 10; ^c réf. 26.

Pour BeSe la LDA sous-estime le paramètre de réseau, quantité qui enregistre un décalage allant de 0.4% à 1%. Cependant, la GGA le surestime du même ordre de grandeur. La meilleure valeur calculée pour le module de compressibilité, comparée à celle mesurée par Luo *et al* [2] (0.92 Mbar), provient de la méthode FPLAPW+LDA, qui fournit une valeur de 0.85 Mbar.

Tableau. 4.3 Constante de réseau a , paramètre de réseau interne c/a (entre parenthèses), module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour BeSe.

Phase	Référence	a (Å) [c/a]	B_0 (Mbar)	B'_0
BeSe				
Zinc blende	Nos calculs	5.09 ^a ; 5.19 ^b ; 5.12 ^c	0.85 ^a ; 0.74 ^b ; 0.76 ^c	3.23 ^a ; 3.47 ^b ; 3.68 ^c
	Théorie	5.04 ^d ; 5.13 ^e	0.98 ^d ; 0.80 ^e	3.11 ^d ; 3.56 ^e
	Expérience	5.14 ^f , 5.137 ^g	0.92 ^g	
NiAs	Nos calculs	3.46 [1.58] ^a ; 3.53[1.57] ^b	1.03 ^a ; 0.86 ^b	3.31 ^a ; 3.70 ^b
	Théorie	3.42[1.58] ^d	0.95 ^d	3.85 ^d
	Expérience	[1.587] ^g		
NaCl	Nos calculs	4.84 ^a ; 4.93 ^b	1.00 ^a ; 0.85 ^b	3.33 ^a ; 3.57 ^b
	Théorie	4.80 ^d	0.91 ^d	4.03 ^d
CsCl	Nos calculs	3.05 ^a ; 3.11 ^b	0.87 ^a ; 0.70 ^b	3.43 ^a ; 3.72 ^b
	Théorie	3.06 ^d	0.75 ^d	3.38 ^d

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec GGA.
^c Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^d réf. 9; ^e réf. 14; ^f réf. 24; ^g réf. 2.

b. Stabilité structurale

Sous l'application d'une pression hydrostatique le composé BeSe suit le même comportement que BeS. La pression provoque la réduction du volume du système. Cette réduction se traduit par une diminution des distances inter-atomiques, variation angulaire et provoque une modification de l'énergie de liaison entre les constituants [43]. A partir d'un certain seuil, les liaisons se brisent et le système rejoint un nouvel état d'équilibre créé par un autre arrangement atomique plus favorable en terme d'énergie minimale.

La figure 4.6 montre clairement qu'une transition structurale de premier ordre, se produit entre la phase zinc blende et la phase NiAs. Les grandeurs qui caractérisent cette transition sont calculées suivant la même technique que celle décrite pour BeS. Le tableau 4.4 regroupe les valeurs des volumes et des pressions de transition de BeSe, y compris des valeurs expérimentales et les résultats théoriques antérieurs. Pour ce composé on enregistre une différence plus faible entre les grandeurs calculées et expérimentales que pour BeS. Ainsi dans l'approximation LDA l'écart pour le volume de transition est de l'ordre de 1.36% pour la structure zinc blende et de l'ordre de 0.15% pour la structure NiAs. Cependant, bien que l'écart s'amplifie pour la pression de transition, nos résultats restent de qualité comparable à ceux obtenus par Munoz *et al* [9]. L'écart prononcé entre les valeurs théoriques et mesurées des pressions de transition, peut être attribué au fait qu'on traite des grandeurs nécessitant des dérivées, qui sont très sensibles aux faibles variations dans les valeurs d'énergie.

Tableau 4.4 *Volumes et pression de transition de la structure zinc blende (ZB) et de la structure NiAs. Les volumes sont normalisés à ceux calculés à l'équilibre pour la structure zinc blende pour BeSe.*

Composé	Référence	V_T (ZB)	V_T (NiAs)	ΔV %	P_T (GPa)
BeSe					
	Nos calculs [FPLAPW]				
	LDA	0.743	0.659	11.20	42.4
	GGA	0.715	0.635	11.12	47.32
	Théorie	0.759 ^a , 0.733 ^c	0.659 ^a , 0.658 ^c	13.25 ^a , 10.2 ^c	42.76 ^a , 45.7 ^c
	Expérience	0.716 ^b	0.632 ^b	11.7 ^b	56±5 ^b

^a Réf. 9; ^b réf. 2; ^c réf. 25.

4.4.3 Tellurure de béryllium BeTe

a. Equation d'état

Le composé BeTe se caractérise par la plus grande disparité entre les rayons de l'anion et du cation. Malgré cette différence d'encombrement entre les volumes ioniques, BeTe cristallise dans la structure zinc blende comme l'atteste la figure 4.7, reproduisant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'approximation LDA. Le tableau 4.5 regroupe les résultats des propriétés structurales à pression atmosphérique, ainsi que celles des phases sous hautes pressions, obtenus par l'ajustement des courbes d'énergie totale à l'équation de Murnaghan. Les valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont également reportées à titre de comparaison.

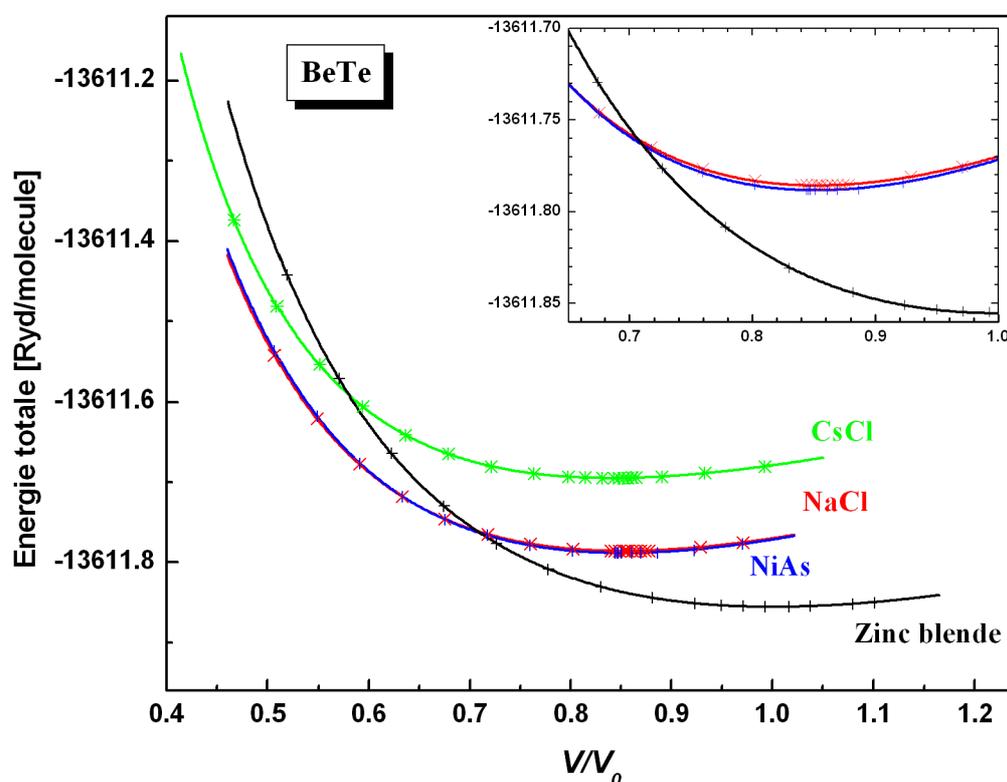


Figure 4.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans les différentes phases : zinc blende (+), NiAs (/), NaCl (x) et CsCl (*) pour le composé BeTe (FP-LAPW+LDA). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

Le paramètre de maille de BeTe obtenu dans ce travail est de 5.56Å (LDA), proche de la valeur expérimentale à 0.06Å près. La valeur calculée par la méthode FPLAPW+LDA (0.68 Mbar) est en parfait accord avec la valeur expérimentale mesurée par Luo *et al* [2] (0.67 Mbar). Dans la phase NiAs la valeur expérimentale des constantes de réseau reportées au tableau 4.5 ont été mesurées par Luo *et al* [2] à une pression de 39.3 GPa, pression à laquelle la phase NiAs a été observée pour la première fois. La valeur de c/a (1.615) est très proche de celle du cas idéal (1.633). Cette valeur est nettement sous-estimée par nos calculs (1.56) et montre qu'une méthode *ab initio* ne fournit pas automatiquement des résultats proches de l'expérience. Cependant, les autres phases se caractérisent par des valeurs en bon accord avec celles de Munoz *et al* [9].

Tableau. 4.5 Constante de réseau a , paramètre de réseau interne c/a (entre parenthèses), module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour BeTe.

Phase	Référence	a (Å) [c/a]	B_0 (Mbar)	B'_0
BeTe				
Zinc blende	Nos calculs	5.56 ^a ; 5.67 ^b ; 5.56 ^c	0.68 ^a ; 0.55 ^b ; 0.60 ^c	3.20 ^a ; 3.63 ^b ; 3.92 ^c
	Théorie	5.53 ^d ; 5.58 ^e	0.71 ^d ; 0.60 ^e	3.38 ^d ; 3.72 ^e
	Expérience	5.62 ^f , 5.617 ^g	0.67 ^g	
NiAs	Nos calculs	3.79[1.55] ^a ; 3.86[1.56] ^b	0.83 ^a ; 0.66 ^b	3.30 ^a ; 3.88 ^b
	Théorie	3.77[1.56] ^d	0.77 ^d	3.72 ^d
	Expérience	3.42[1.615] ^g		
NaCl	Nos calculs	5.27 ^a ; 5.37 ^b	0.78 ^a ; 0.65 ^b	3.41 ^a ; 3.76 ^b
	Théorie	5.25 ^d	0.79 ^d	3.57 ^d
CsCl	Nos calculs	3.30 ^a ; 3.36 ^b	0.69 ^a ; 0.60 ^b	3.84 ^a ; 4.52 ^b
	Théorie	3.31 ^d	0.70 ^d	3.54 ^d

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec GGA.
^c Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^d réf. 9; ^e réf. 14; ^f réf. 24 ; ^g réf. 2.

b. Stabilité structurale

Nos résultats concernant BeTe sont en accord avec l'expérience puisque ce composé subit le même changement de phase que les deux composés précédents sous l'effet de la pression hydrostatique (une transition de premier ordre de la phase zinc blende à la phase NiAs). Le tableau 4.6 regroupe les valeurs des volumes et des pressions de transition de BeTe. On enregistre pour ce composé un écart des valeurs expérimentales de l'ordre de 1.48% pour le volume de transition de la structure zinc blende et de 0.15% pour celui de la structure NiAs. La valeur calculée de la pression de transition de cet élément (31.26GPa) appartient à l'intervalle des résultats expérimentaux fournis par Luo *et al.*[2].

Tableau 4.6 Volumes et pression de transition de la structure zinc blende (ZB) et de la structure NiAs. Les volumes sont normalisés à ceux calculés à l'équilibre pour la structure zinc blende pour BeTe.

Composé	Référence	V_T (ZB)	V_T (NiAs)	ΔV %	P_T (GPa)
BeTe					
	Nos calculs [FPLAPW]				
	LDA	0.753	0.669	11.21	31.26
	GGA	0.732	0.647	11.58	31.77
	Théorie	0.758 ^a , 0.742 ^c	0.665 ^a , 0.668 ^c	12.41 ^a , 10 ^c	32.21 ^a , 34.7 ^c
	Expérience	0.714 ^b	0.633 ^b	11.3 ^b	35±5 ^b

^a Réf. 9; ^b réf. 2; ^c réf. 25.

4.5 Propriétés mécaniques (Modules d'élasticité)

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques dans l'esprit de la méthode développée par Mehl *et al* [28]. Les modules d'élasticité d'un cristal décrivent sa "raideur" lorsqu'il est soumis à une déformation externe. Dans le cas d'un cristal de structure cubique (zinc blende pour nos composés) ils se divisent en deux catégories : la première comprend le module de compressibilité $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ et la seconde compte les deux modules de cisaillement $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$ et C_{44} . Le module de compressibilité est lié à la courbure de l'énergie en fonction du volume $E(V)$ et peut être déduit en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. Le module de cisaillement nécessite l'évaluation de la dérivée de l'énergie par rapport à la déformation appliquée [29]. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la déformation appliquée est choisie de telle sorte à maintenir le volume de la maille primitive constant. Les formules de déformations proposées sont regroupées dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 Types de déformation et éléments ε_i du tenseur de déformation correspondant²³.

Type de la déformation	Paramètres	$\Delta E/V$
Orthorhombique	$\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = \gamma$ $\varepsilon_3 = (1 - \gamma^2)^{-1} - 1$	$2C_S\gamma^2 = (C_{11} - C_{12})\gamma^2$
	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \gamma$	$\frac{9}{2}B\gamma^2 = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\gamma^2$
Monoclinique	$\varepsilon_6 = \gamma$ $\varepsilon_3 = \gamma^2(4 - \gamma^2)^{-1}$	$\frac{1}{2}C_{44}\gamma^2$

²³ Le tenseur de déformation $\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$

Les calculs de C_{44} et C_S sont effectués à partir de quatre points obtenus pour des valeurs γ de $\{0.0 ; 0.03 ; 0.04 ; 0.05\}$. Ensuite les valeurs de C_{44} et C_S sont calculées par régression linéaire. La technique développée ci-dessus a été appliquée conjointement avec la méthode basée sur les pseudopotentiels avec des ondes planes. Par ailleurs les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW ont été développés suivant la technique introduite dans le code Wien2K par Charpin [17]. Les valeurs obtenues ainsi que les résultats théoriques précédemment développés sont présentés dans les tableaux 4.8, 4.9 et 4.10 pour BeS, BeSe et BeTe respectivement. Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés, exceptées quelques valeurs du module de compressibilité.

Tableau 4.8 Modules d'élasticité C_{ij} , module de compressibilité B_0 et module de cisaillement

$$C_S = (C_{11} - C_{12})/2 \text{ pour BeS.}$$

Composé	Référence	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)	B_0 (Mbar)	C_S (Mbar)
BeS						
	Nos calculs	1.87 ^a ; 1.56 ^b	0.59 ^a ; 0.59 ^b	0.93 ^a ; 0.95 ^b	0.98 ^a ; 0.91 ^b	0.64 ^a ; 0.49 ^b
	Théorie	1.84 ^c	0.75 ^c	0.99 ^c	1.11(1.16) ^c	0.55 ^c
					1.02 ^d	
	Expérience				1.05 ^e	

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^c Réf. 11 : 1ère valeur (2ième valeur). 1ère valeur: $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$.
2ième valeur: B utilisant l'équation de Murnaghan.
^d Réf. 10; ^e réf. 26.

Tableau 4.9 Modules d'élasticité C_{ij} , module de compressibilité B_0 et module de cisaillement $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$ pour BeSe.

Composé	Référence	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)	B_0 (Mbar)	C_S (Mbar)
BeSe						
	Nos calculs	1.45 ^a ; 1.29 ^b	0.51 ^a ; 0.49 ^b	0.61 ^a ; 0.79 ^b	0.85 ^a ; 0.76 ^b	0.47 ^a ; 0.40 ^b
	Théorie	1.49 ^c	0.59 ^c	0.81 ^c	0.89(0.98) ^c	0.45 ^c
	Expérience				0.92 ^d	

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^c Réf. 11 : 1ère valeur (2ième valeur). 1ère valeur: $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$.
2ième valeur: B utilisant l'équation de Murnaghan.
^d Réf. 2.

Tableau 4.10 Modules d'élasticité C_{ij} , module de compressibilité B_0 et module de cisaillement $C_S = (C_{11} - C_{12})/2$ pour BeTe.

Composé	Référence	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)	B_0 (Mbar)	C_S (Mbar)
BeTe						
	Nos calculs	1.02 ^b	0.39 ^b	0.63 ^b	0.68 ^a ; 0.60 ^b	0.32 ^b
	Théorie	1.11 ^c	0.43 ^c	0.60 ^c	0.66(0.70) ^c	0.34 ^c
	Expérience				0.67 ^d	

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^c Réf. 11 : 1ère valeur (2ième valeur). 1ère valeur: $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$.
2ième valeur: B utilisant l'équation de Murnaghan.
^d Réf. 2.

Les résultats issus des deux méthodes *ab initio* sont généralement en bon accord avec ceux obtenus par Gonzalez-Diaz *et al* [11]. Les valeurs du module de compressibilité et du module de cisaillement obtenues pour les différents composés étudiés, nous permettent de confirmer les prédictions théoriques concernant les pressions de transition de phase. Le comportement des pressions est directement lié au changement de rigidité du système, propriété décrite par les deux modules cités ci-dessus. Un tel lien signifie qu'une valeur élevée de la pression de transition caractérise un matériau plus dur. D'une manière plus simple, plus le système est rigide et dur, plus il est difficile de le compresser et de changer sa phase structurale. Parmi les systèmes étudiés dans ce travail, le composé BeS se présente comme étant celui qui implique la plus haute pression de transition et par conséquent, se caractérise par le module de compressibilité et le module de cisaillement les plus élevés.

4.6 Propriétés optoélectroniques

4.6.1 Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. Les figures 4.8, 4.9 et 4.10 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes obtenues par la résolution des équations de Kohn Sham (avec LDA) au moyen de la méthode FPLAPW pour BeS, BeSe et BeTe respectivement. Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble des trois semi-conducteurs étudiés. Comme pour tous les semi-conducteurs, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

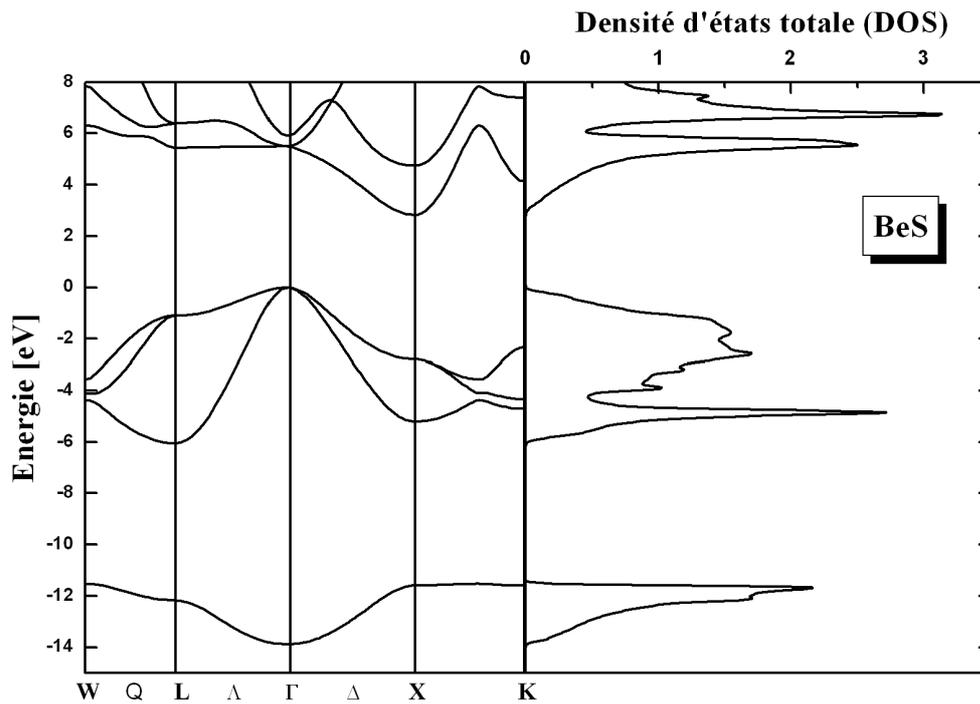


Figure 4.8: *BeS* : structure de bandes électroniques (à gauche) et densité d'états électroniques (à droite) calculées avec la méthode FP-LAPW+LDA. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

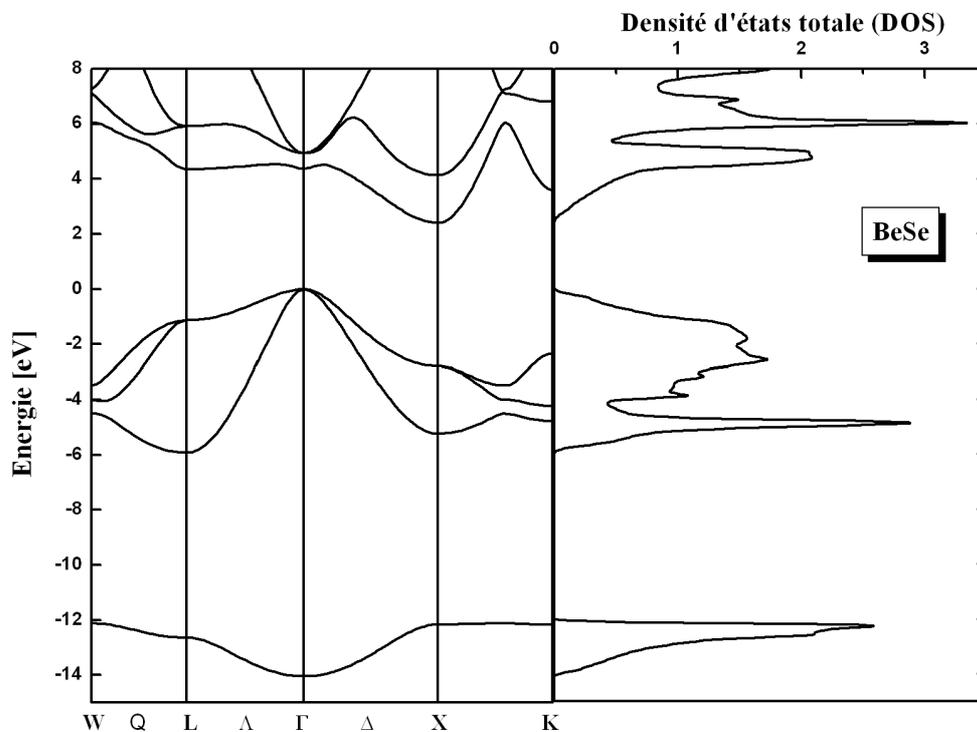


Figure 4.9: *BeSe* : structure de bandes électroniques (à gauche) et densité d'états électroniques (à droite) calculées avec la méthode FP-LAPW+LDA. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

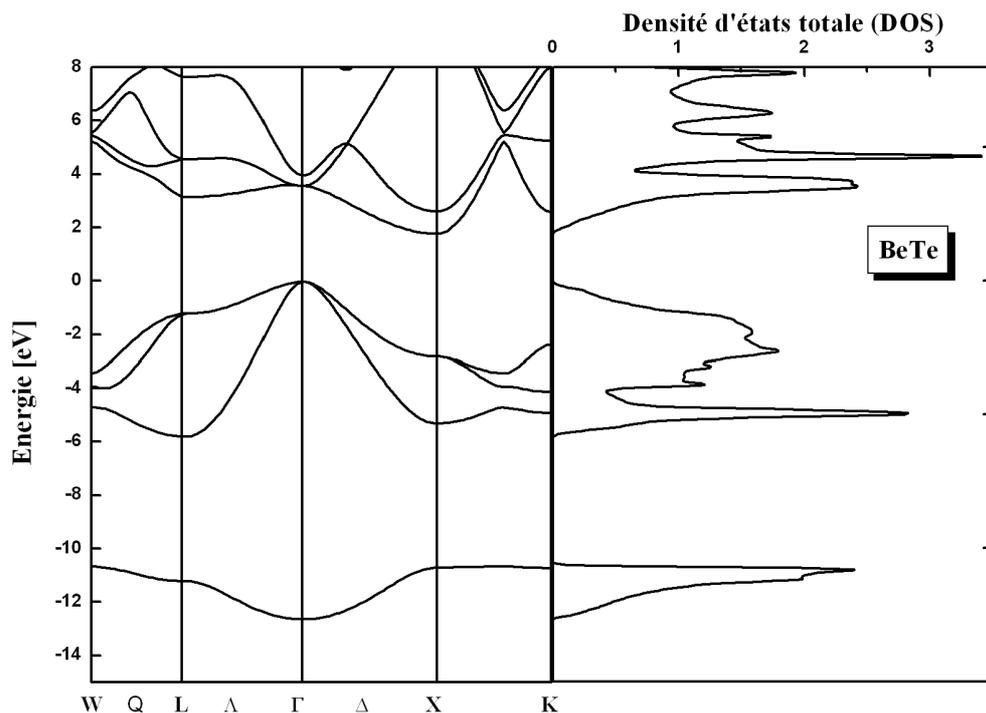


Figure 4.10 : *BeTe* : structure de bandes électroniques (à gauche) et densité d'états électroniques (à droite) calculées avec la méthode FP-LAPW+LDA. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie sont reportées au tableau 4.11, et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant la même approximation d'échange-corrélation (LDA) ainsi qu'aux résultats expérimentaux. La transition fondamentale (gap) se produit entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situant au point X. Du point de vue purement atomique on constate que sur l'échelle des énergies le niveau des orbitales atomiques p des chalcogènes S, Se et Te se situent en dessous du niveau p du béryllium. Ces niveaux se rapprochent de plus en plus de celui du béryllium lorsqu'on passe de S à Te. Comme les niveaux p du béryllium contribuent essentiellement à la bande de conduction et les niveaux p des anions à la bande de valence, on observe une décroissance de la bande interdite en allant de BeS à BeTe. La même tendance a été constatée pour les autres composés II-VI [30].

En prenant en considération les approximations LDA et GGA appliquées au potentiel d'échange-corrélation, nos résultats théoriques sont généralement en bon accord avec ceux

obtenus auparavant par d'autres auteurs. Cependant, les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles, différence qui est attribuée à l'approximation LDA quelle que soit la méthode de calcul utilisée. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange-corrélation utilisée dans le formalisme de la fonctionnelle densité (DFT) [31] ainsi que de sa non dépendance en énergie. Afin de surmonter cet inconvénient Fleszar et Hanke ont utilisé l'approche *ab initio* GW [32] dans laquelle le système est décrit par la fonction de Green déduite de l'équation de Dyson. L'énergie propre (self-energy) correspondante à celle de l'échange-corrélation est quant à elle, non-locale et dépendante de l'énergie. Cette approche permet une nette amélioration des résultats.

Tableau 4.11 Energies des transitions Γ - Γ et Γ -X des semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe. Les valeurs entre parenthèses pour la référence [12] sont obtenues en utilisant l'approximation GW.

Composé	Référence	gap direct (Γ - Γ) [eV]	gap indirect (Γ -X) [eV]
BeS			
	Nos calculs	5.50 ^a ; 5.42 ^b	2.83 ^a ; 2.85 ^b
	Theorie	5.51 ^c ; 5.67(7.48) ^d ; 5.40 ^e	2.75 ^c ; 2.98(4.65) ^d , 2.82 ^e
	Expérience		>5.5 ^f
BeSe			
	Nos calculs	4.38 ^a ; 4.52 ^b	2.41 ^a ; 2.43 ^b
	Théorie	4.72 ^c ; 4.04(5.47) ^d	2.39 ^c ; 2.31(3.58) ^d
	Expérience		4-4.5 ^f
BeTe			
	Nos calculs	3.56 ^a ; 3.57 ^b	1.76 ^a ; 1.80 ^b
	Théorie	3.68 ^c , 3.28(4.29) ^d	1.8 ^c , 1.6 (2.51) ^d
	Expérience	4.2 ^g	2.7 ^f , 2.8 ^h

^a Nos calculs utilisant la méthode FPLAPW avec LDA.
^b Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^c Réf. 11 ; ^d Réf. 12 ; ^e Réf. 10 ; ^f Réf. 7 ; ^g Réf. 27 ; ^h Réf. 4

4.6.2 Densité d'états électroniques

Dans les figures 4.11, 4.12 et 4.13, sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale des systèmes BeS, BeSe et BeTe respectivement. Les contributions qualifiées de densités d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques. Il apparaît que pour chaque composé, le caractère p de l'anion (S, Se, Te) et du cation (Be) prédomine dans les bandes anti-liantes au dessus du zéro en énergie (bandes de conduction). On recense également dans ces mêmes bandes une présence non négligeable d'orbitale d des chalcogènes (S, Se et Te) et une faible participation de l'état s de l'anion ainsi que du cation. La bande de valence est formée essentiellement d'orbitales p des chalcogènes ($3p$, $4p$ et $5p$ pour S, Se et Te respectivement) avec une faible participation de caractère p du béryllium au sommet de la bande et une faible contribution des états s du béryllium au bas de la bande. La faible hybridation entre les états de l'anion et du cation observée pour la bande de valence est en faveur du caractère ionique du composé. Les bandes d'énergie $E < -10eV$ dans les trois composés sont exclusivement de caractère s des anions (S, Se et Te).

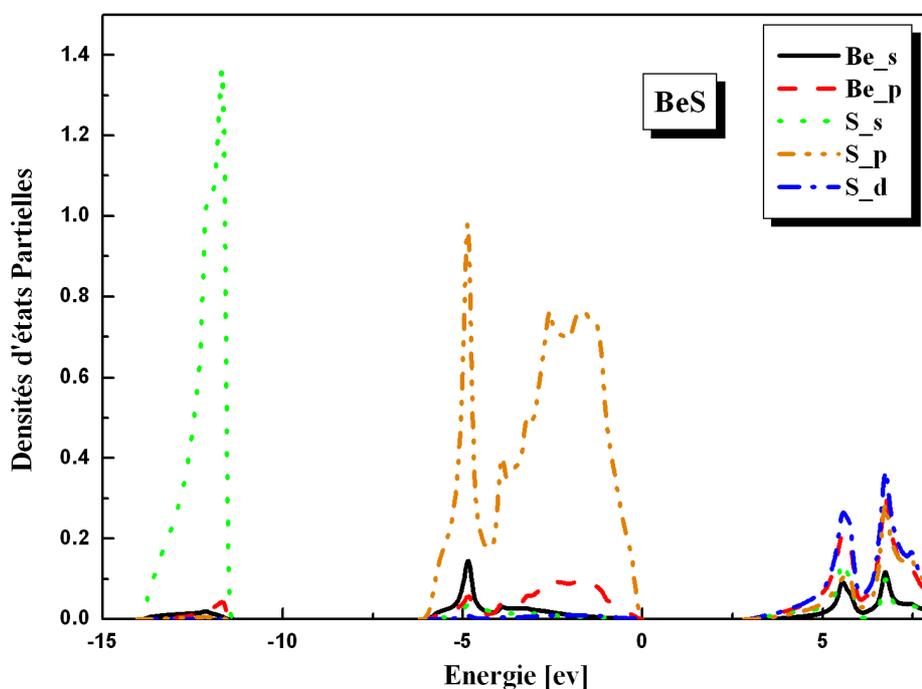


Figure 4.11 : Densités d'états électroniques partielles pour le composé BeS (FP-LAPW+LDA). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

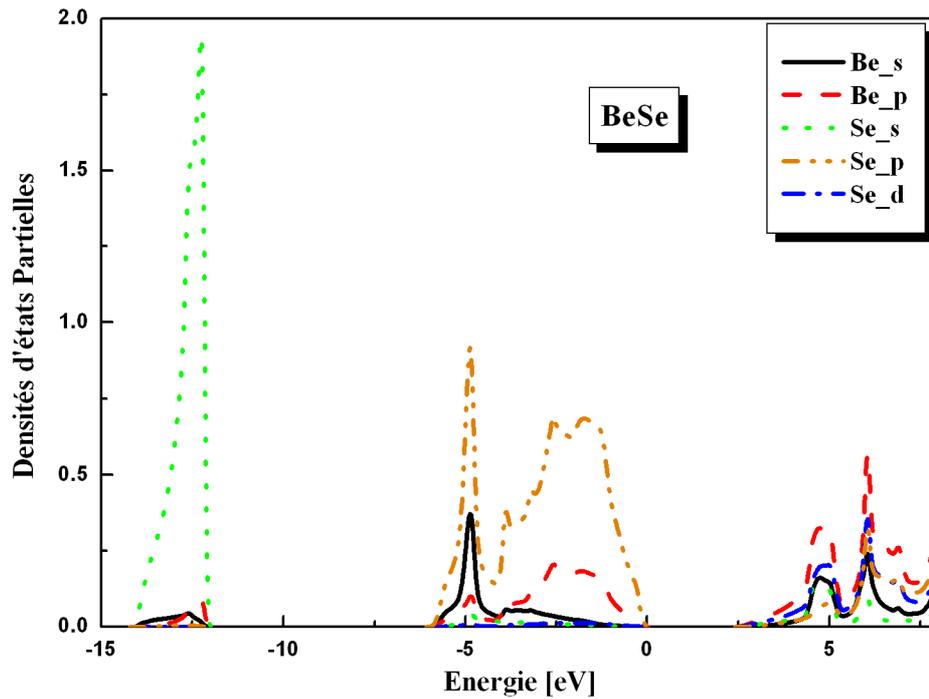


Figure 4.12 : Densités d'états électroniques partielles pour le composé BeSe (FP-LAPW+LDA). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

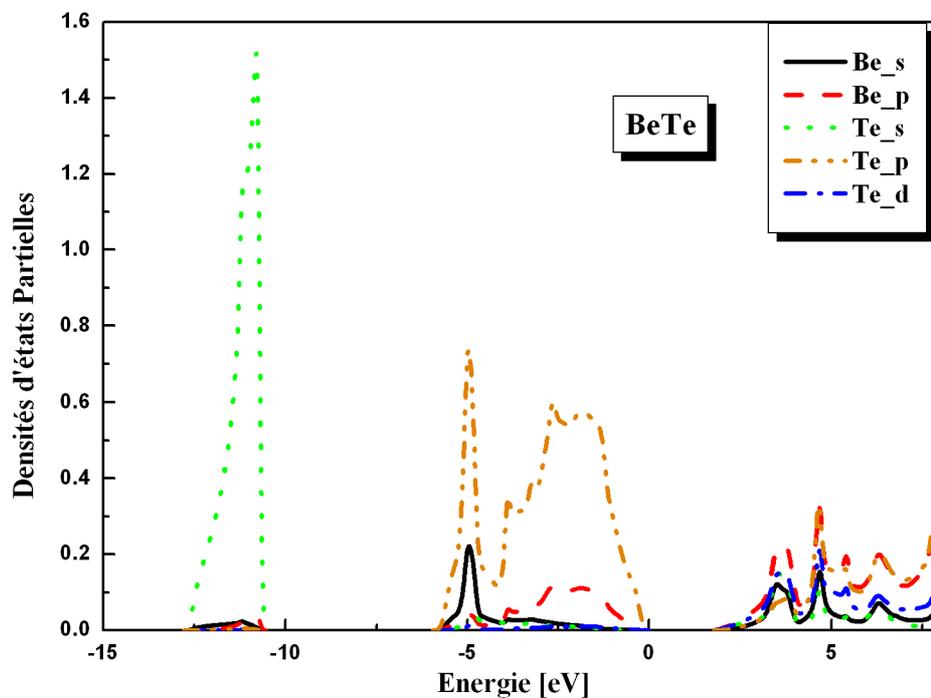


Figure 4.13 : Densités d'états électroniques partielles pour le composé BeTe (FP-LAPW+LDA). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

4.6.3 Caractère des liaisons atomiques

La liaison chimique résulte de la distribution de la charge électronique entre les atomes. Déterminer sa nature et son comportement dans un solide donné nécessite l'étude de la densité de charge électronique associée aux états de valence, qui jouent un rôle principal dans la détermination de l'ensemble des propriétés chimiques et de la stabilité du composé. Pour assurer la structure diamant propre à tous ces composés, le béryllium tend à capter deux électrons des atomes de la colonne VI pour former les liaisons covalentes tétraédriques. De ce fait ces cristaux présentent un degré de covalence bien que le transfert de deux électrons vers le béryllium (cation) leur confère un caractère ionique. Ces composés ne sont ni purement covalents, ni purement ioniques. Le caractère de la liaison est illustré par les figures 4.14, 4.15 et 4.16 où sont représentés les contours des densités de charge des électrons de valence, résultant du calcul *ab initio* par l'approche PPsPW pour les trois composés étudiés dans l'ordre habituel (BeS, BeSe et BeTe).

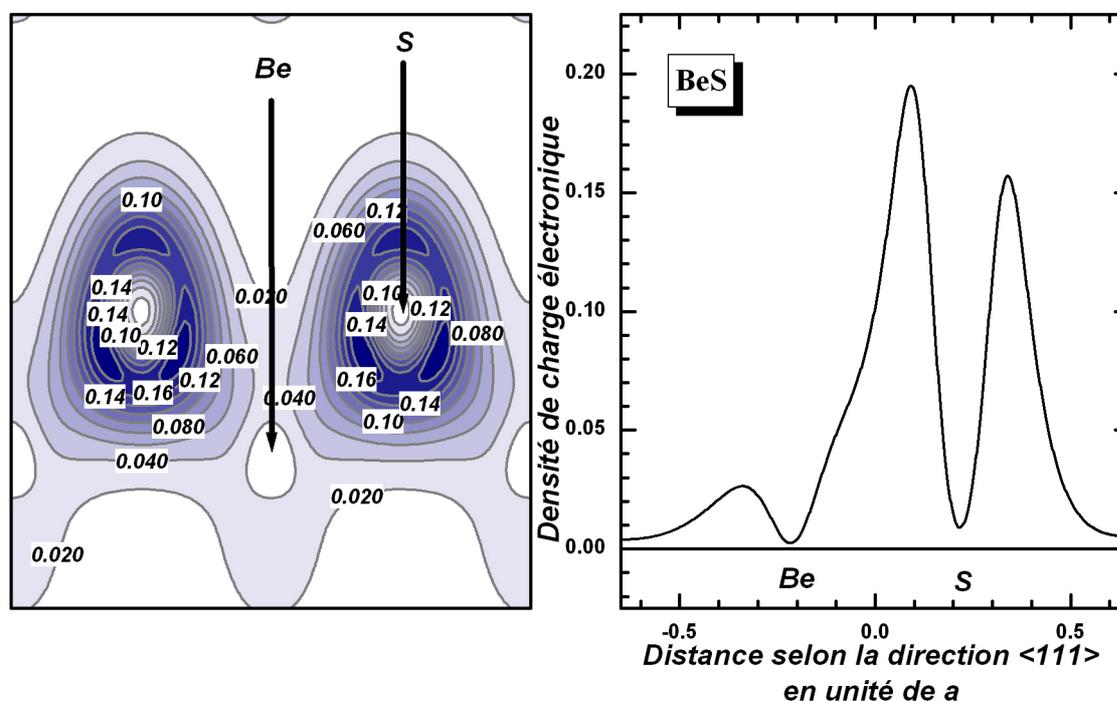


Figure 4.14 : Distribution de charge électronique dans le plan $[1\bar{1}0]$ (partie gauche) et son profil selon la direction $\langle 111 \rangle$ (partie droite) pour le composé BeS (PPsPW+LDA).

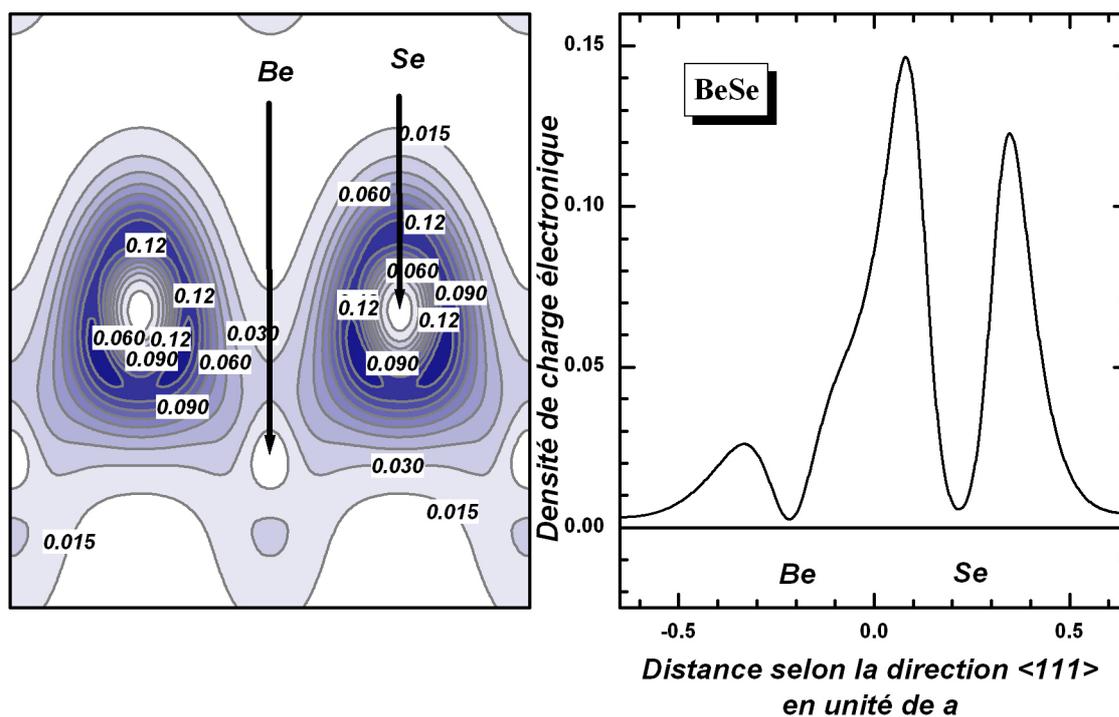


Figure 4.15 : Distribution de charge électronique dans le plan $[1\bar{1}0]$ (partie gauche) et son profil selon la direction $\langle 111 \rangle$ (partie droite) pour le composé BeSe (PPsPW+LDA).

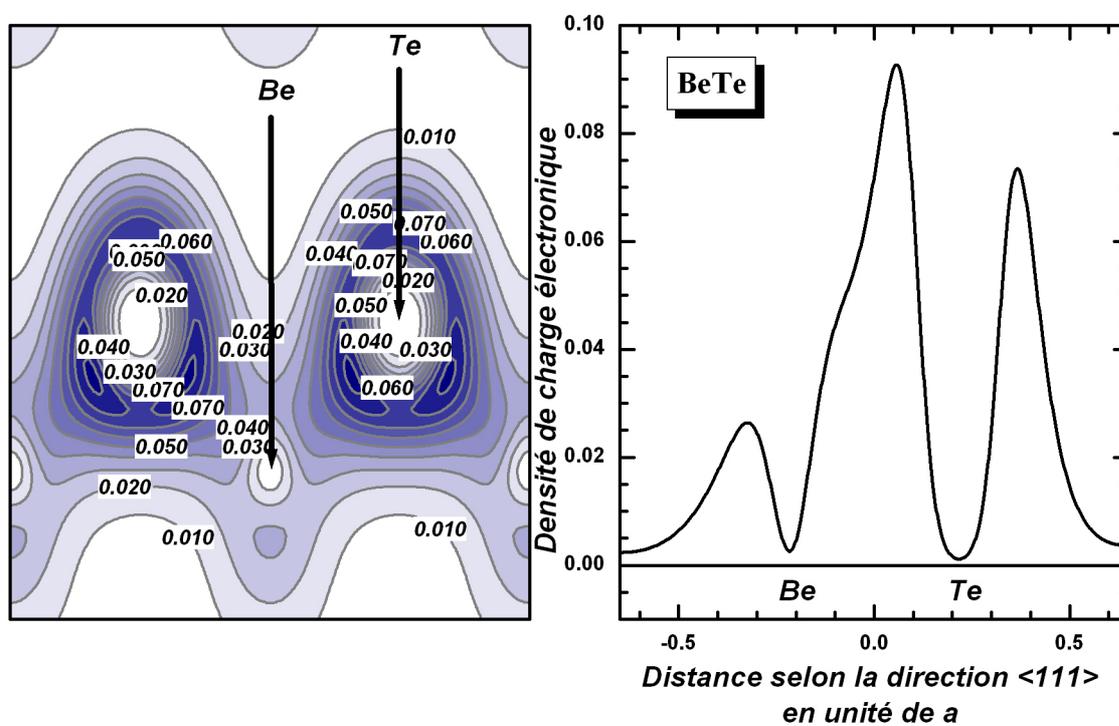


Figure 4.16 : Distribution de charge électronique dans le plan $[1\bar{1}0]$ (partie gauche) et son profil selon la direction $\langle 111 \rangle$ (partie droite) pour le composé BeTe (PPsPW+LDA).

Bien que l'on observe un maximum de densité entre les cations et les anions lorsqu'on se déplace suivant la direction $\langle 111 \rangle$, cette seule donnée n'est pas suffisante pour déterminer la nature de la liaison. En effet le fait marquant provient de l'observation des contours d'égale densité. Ces contours ne se ferment pas autour du centre de la liaison anion-cation comme dans le cas des liaisons covalentes, mais elles entourent les anions manifestant un caractère ionique certain. Le comportement ionique le plus prononcé apparaît pour BeS. Les contours ne sont pas circulaires comme dans les métaux purs mais présentent des déviations dans les directions des liaisons. Il est possible d'avoir d'avantage d'informations sur la nature d'une liaison en calculant la valeur de son ionicité.

On dénombre plusieurs méthodes permettant d'évaluer cette grandeur [33 - 37]. Selon le principe de Pauling [33], l'ionicité est liée à la différence en terme d'électro-négativité. De leur coté, Garcia et Cohen [34] ont suggéré un modèle exploitant le lien entre l'ionicité et l'assymétrie de la liaison cation-anion. Le modèle servant de référence dans la plupart des travaux est attribué à Phillips [35]. L'auteur déduit l'ionicité à partir d'un modèle diélectrique empirique des liaisons chimiques. Dans ce travail nous avons employé un modèle basé sur le profil de la densité de charge introduit par Zaoui *et al* [36]. Ce modèle prend en considération deux parties distinctes du profil de la densité de charge, une aire cationique (S_C) et une autre anionique (S_A) délimitées par le centre de la liaison entre les deux ions et des positions respectives du cation et de l'anion. Le facteur d'ionicité résultant est donné par :

$$f_i = \left(\frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^\lambda \quad (4.3)$$

où λ est un paramètre qui distingue les éléments à caractère ionique élevé de ceux qui le sont moins. $\lambda = +1$ pour les composés II-VI et II-VII et $\lambda = -1$ pour les semi-conducteurs III-V.

Les valeurs du facteur d'ionicité caractérisant les semi-conducteurs étudiés, calculées en utilisant le modèle de la relation (4.3), sont reportées au tableau 4.12 complétées avec les valeurs des modèles de la littérature cités auparavant. Nos valeurs sont les plus élevées de la littérature et sont les moins éloignées par rapport à celles obtenues par le critère de Pauling [33]. Les valeurs de l'ionicité sont difficiles à juger entre elles car chacun des auteurs cités se réfère à sa propre définition de l'ionicité. Quelle que soit la définition proposée pour mesurer l'ionicité, l'observation pertinente est son évolution d'un composé à l'autre. Une évolution similaire laisse penser que le même comportement physique a été pris en compte dans les modèles. De ce point de vue il est intéressant de noter que nos valeurs ainsi que celles

reportées par Pauling [33] et Phillips [35] traduisent la même tendance à la décroissance lorsque l'on passe de BeS à BeTe. Cette diminution est à mettre en rapport avec la taille des anions S, Se et Te qui augmente en même temps que le pas du réseau. Ce comportement contribue à réduire la compacité de la structure et à augmenter le degré de covalence. La valeur constante indiquée par Coulson *et al* [37] pour les trois composés, ne trouve pas son explication dans le cadre de notre argumentaire.

Tableau 4.12 Valeurs du paramètre d'ionicté comparées à celles obtenues via les modèles de Phillips, Pauling et Coulson & al.

composé		BeS	BeSe	BeTe
Ionicté	Nos calculs	0.729	0.677	0.563
	Phillips ³⁵	0.312	0.299	0.169
	Pauling ³³	0.61	0.59	0.55
	Coulson <i>et al</i> ³⁷	0.6	0.6	0.6

4.7 Conclusion

Différentes propriétés des chalcogénures de béryllium (BeS, BeSe et BeTe) ont été étudiées en employant deux approches différentes (PPsPW et FP-LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les deux méthodes ont été utilisées en parallèle afin de juger la qualité des simulations de la méthode PPsPW ainsi que de la pertinence des pseudopotentiels utilisés pour pouvoir les introduire dans le traitement des alliages ternaires. Le test comparatif a été effectué avec le code Wien2K (FP-LAPW) [17] qui présente un double avantage : d'une part il évite l'approximation des pseudopotentiels et d'autre part il permet de caractériser l'évolution des interactions entre électrons de cœur et électrons de valence sans utiliser l'approximation de cœur gelé. Actuellement, cette méthode demeure trop coûteuse en terme de ressources de calcul pour être employée dans le traitement de systèmes comprenant un nombre important d'atomes.

Les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ont été calculées et comparées aux résultats théoriques obtenus précédemment ainsi qu'aux valeurs mesurées expérimentalement. Nous avons pu relever une bonne concordance avec ces derniers. Nous avons également calculé les propriétés structurales de ces composés dans différentes structures cristallines, i.e. chlorure de sodium NaCl, chlorure de césium CsCl, arséniure de nickel NiAs et la zinc blende, afin de prédire la transition de phase structurale et la pression relative correspondante. Les trois composés se caractérisent par la même transition de premier ordre. Pour des pressions respectives de 49.24 *GPa*, 42.4 *GPa* et 31.26 *GPa* les semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe subissent une transition de la phase zinc blende à la phase hexagonale NiAs. Cette étude a été complétée par la prédiction des modules d'élasticité de ces composés. Nos résultats confirment l'importance de la rigidité des liaisons interatomiques des chalcogénures de béryllium.

Du point de vue optoélectronique, le calcul des structures de bandes confirme la nature indirecte du gap qui caractérise ces semi-conducteurs. Finalement l'analyse des liaisons interatomiques en terme de transfert de charge des chalcogénures de béryllium a révélé un caractère ionique confirmé par une valeur importante de l'ionité. Ce caractère est accompagné par une forte délocalisation des charges autour du site anionique.

Chapitre 5

Comportement des chalcogénures de béryllium sous l'effet de la pression hydrostatique

5.1 Introduction

Nous avons souligné dans l'introduction du chapitre précédent l'intérêt accru porté aux semi-conducteurs à large bande interdite et spécialement les composés II-VI, à cause de leur implication dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques opérant dans le domaine du visible. Les études relatives aux chalcogénures de béryllium ont considéré le cristal dans son état ambiant de pression (l'origine de la pression est prise par rapport à la pression atmosphérique). Le but de ce chapitre est de compléter les études antérieures en introduisant l'effet de la pression hydrostatique sur ces composés. Notre contribution consiste à analyser les variations induites par la pression sur le comportement des modules d'élasticité et des énergies de transition inter-bandes.

5.2 Modules d'élasticité en fonction de la pression

Dans cette section nous précisons l'évolution des modules d'élasticité sous l'effet d'une forte perturbation telle qu'une pression élevée. L'importance de ces modules tient au fait qu'ils décrivent complètement les propriétés élastiques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations. Il existe ainsi une relation étroite entre l'arrangement structural (phase structurale) d'un semi-conducteur et le comportement de ses modules d'élasticité sous l'action d'une pression externe. La plupart des discussions sur les transformations structurales induites par l'instabilité de la structure déformée font référence aux critères de stabilité développés en fonction des modules d'élasticité. D'un point de vue théorique, la difficulté réside dans la formulation des critères régissant la stabilité structurale de ces solides.

L'analyse systématique de la stabilité d'un solide est généralement attribuée à Born [38, 39]. Cet auteur a formulé des critères de stabilité d'un cristal en effectuant un développement de l'énergie interne en une série de puissance (power series) des contraintes, tout en considérant l'énergie positive. Ces critères de stabilité regroupent un ensemble de conditions sur les modules d'élasticité du cristal à pression relative nulle qui sont :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0. \quad (5.1)$$

Les C_{ij} représentent les modules d'élasticité conventionnels (dans la notation de Voigt). Les deux premiers critères sont reliés au module de compressibilité $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ et au module de cisaillement $G = C_{44}$. Le troisième critère tient compte de l'existence d'un module gérant le comportement du cristal vis-à-vis d'un cisaillement tétragonal $G' = C_s = (C_{11} - C_{12})/2$. Comme les deux autres modules il participe à la stabilité du cristal qui se traduit par l'inégalité $G' < G < B$.

Afin d'analyser le comportement des modules d'élasticité des chalcogénures de béryllium sous l'effet de la pression hydrostatique, nous calculons leurs valeurs en employant la méthode de Mehl [28] décrite auparavant. Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 regroupent la variation des constantes élastiques (C_{11} , C_{12}), des modules de cisaillement C_{44} et C_s ainsi que la variation du module de compressibilité B en fonction de la pression pour BeS, BeSe et BeTe respectivement.

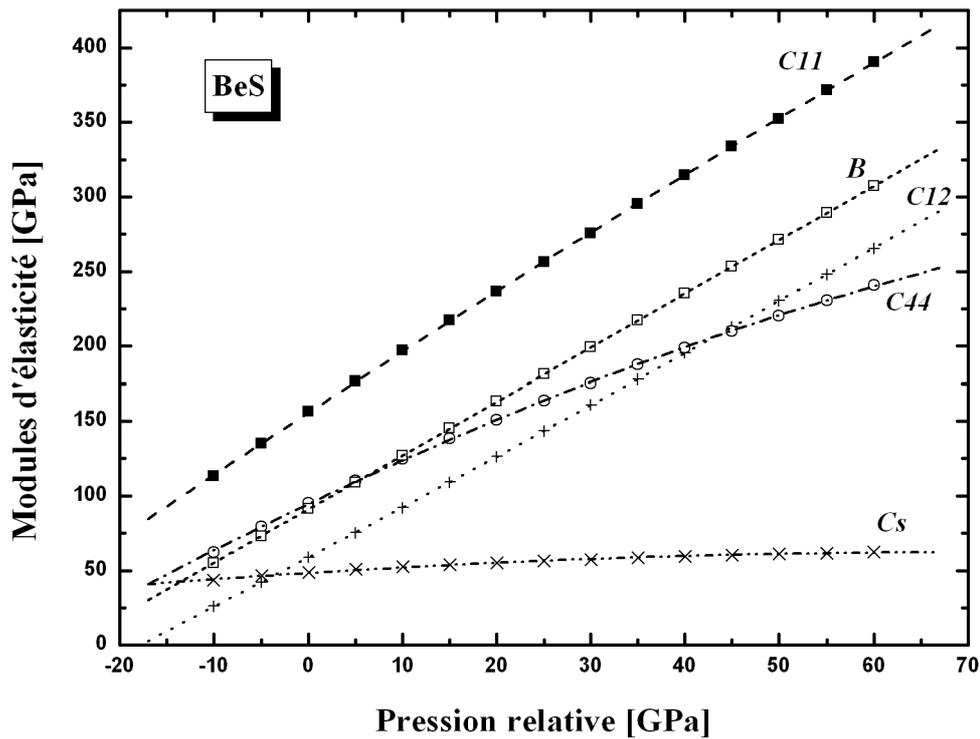


Figure 5.1 : Variation des différents modules d'élasticité en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeS (PPsPW+LDA).

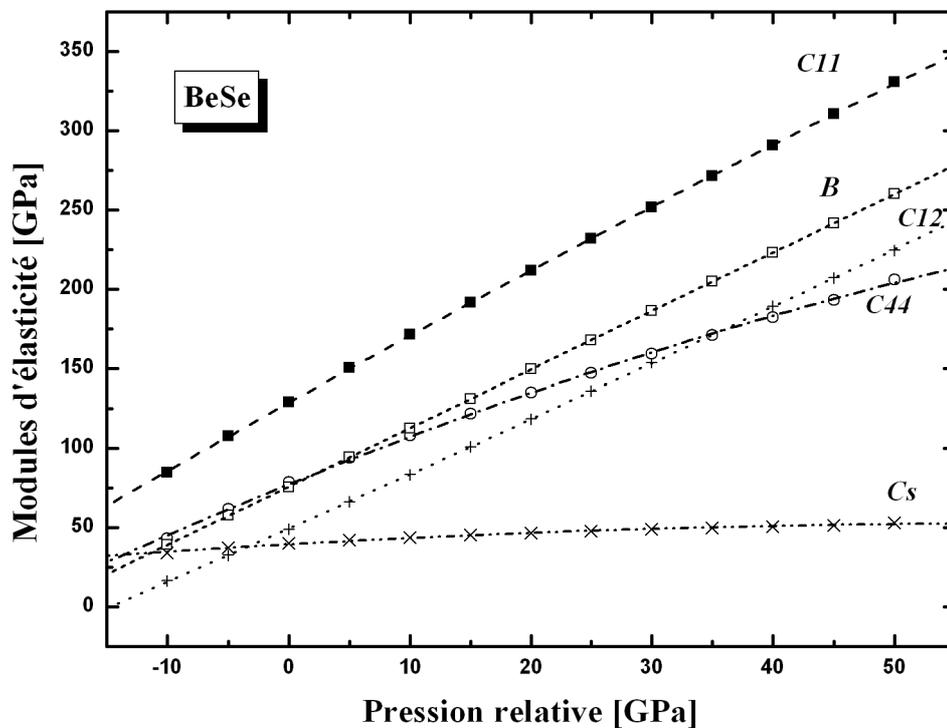


Figure 5.2 : Variation des différents modules d'élasticité en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeSe (PPsPW+LDA).

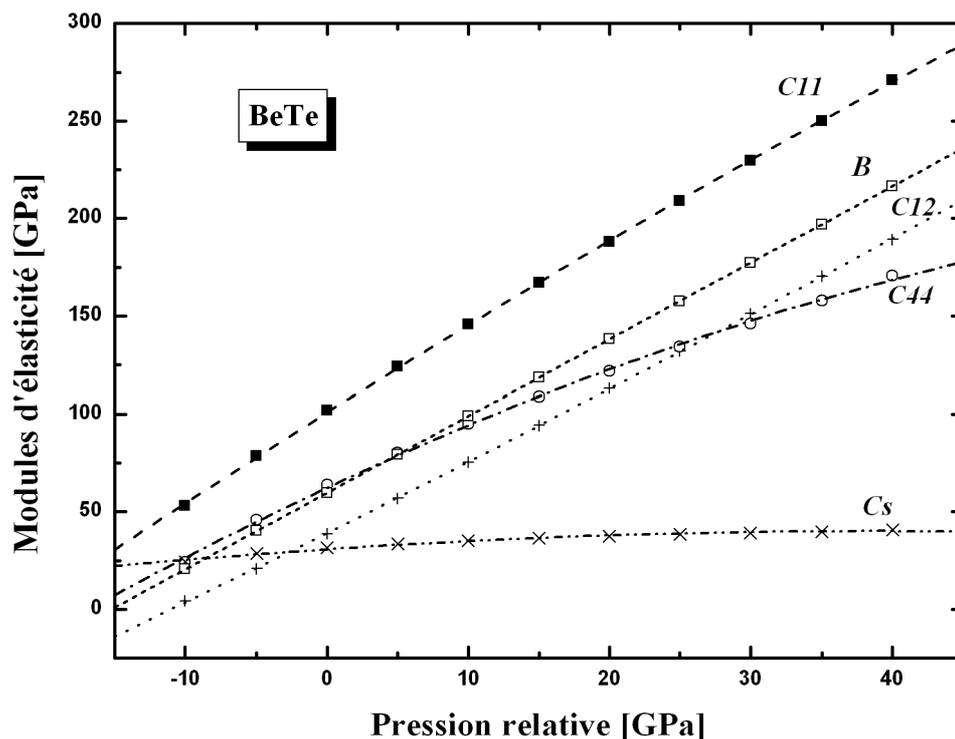


Figure 5.3 : Variation des différents modules d'élasticité en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeTe (PPsPW+LDA).

Les valeurs obtenues pour les différents modules d'élasticité des composés étudiés affichent généralement un comportement quasi linéaire. Les différentes lignes qui apparaissent dans les figures en question sont obtenues grâce à un lissage quadratique des valeurs calculées. De façon générale, les différents modules d'élasticité se caractérisent par une croissance plus ou moins importante (voir tableau 5.1) pour des pressions allant de zéro aux valeurs des pressions de transition. L'investigation du comportement de ces modules ne permet pas de déduire un lien direct avec les pressions de transition. Toutefois, la variation importante enregistrée par C_{44} , qui est liée à la rigidité du système, ainsi que son comportement singulier peuvent indiquer une possible apparition d'une transition de phase. Ainsi les trois composés BeX étudiés montrent une tendance commune et plus particulièrement une intersection entre les courbes C_{44} et C_{12} , enregistrée pour des valeurs de pression correspondant à l'ordre de grandeur des pressions de transition. Il est à remarquer qu'aucun des critères avancés par Born n'a été enfreint, lors de l'évolution croissante de la pression. Cependant, comme les critères de Born ne sont valables qu'à pression nulle, il est

apparu opportun d'étendre les critères au cas des pressions élevées pour juger de la stabilité d'une structure cristalline soumise à une forte contrainte extérieure. Parmi les approches proposées, nous rappelons les critères avancés par Wang *et al.* [40, 41] que nous utilisons dans notre travail. Les conditions de stabilité sont formulées en termes des coefficients de rigidité élastique, qui décrivent les relations contrainte-déformation. Le tenseur de rigidité élastique est donné par :

$$B_{ijkl}(X) \equiv \left[\partial \sigma_{ij}(x) / \partial \varepsilon_{kl} \right]_X \quad (5.2)$$

où σ_{ij} et ε_{kl} représentent, respectivement, la contrainte appliquée et le tenseur Eulérien de déformation, X et x sont les coordonnées avant et après la déformation. Pour l'application d'une pression hydrostatique P sur un système cubique on obtient :

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{1}{2} P (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad (5.3)$$

où C_{ijkl} présentent les constantes élastiques obtenues pour des contraintes appliquées ($C_{ijkl} = \Omega^{-1}(x) \left\{ \partial^2 E(x) / \partial \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \right\}_X$). Ainsi les critères de stabilité généralisés en concordance avec ceux établis dans (5.1) se résument comme suit :

$$\begin{aligned} M_1 &= (C_{11} + 2C_{12}) / 3 + P / 3 > 0, \\ M_2 &= C_{44} - P > 0, \\ M_3 &= (C_{11} - C_{12}) / 2 - P > 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Ces derniers sont nommés critères spinodaux, de cisaillement et critère de Born respectivement.

Les figures 5.4, 5.5 et 5.6 représentent la dépendance en pression des critères de stabilité généralisés M_i , obtenus pour les trois composés étudiés BeS, BeSe et BeTe. On remarque un comportement similaire affiché par les chalcogénures de béryllium. Il apparaît clairement que le critère généralisé de Born M_3 présente un intérêt particulier, à cause de sa décroissance en valeur jusqu'à changer de signe à partir des pressions 62.1 GPa, 52.4 GPa et 40.1 GPa pour les semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe respectivement. Ce résultat confirme que les critères généralisés sont mieux adaptés pour juger de l'instabilité de la structure zinc blende, observée pour les semi-conducteurs étudiés. Au-delà des pressions relevées précédemment, les critères de stabilité ne sont plus satisfaits. Ceci indique que les liaisons inter-atomiques sont brisées et qu'elles donnent naissance à un nouvel arrangement atomique du système. Les valeurs ainsi obtenues surestiment les pressions de transition, comparées à celles issues du calcul basé sur les propriétés thermodynamiques (49.24, 42.4 et 31.26 GPa

pour BeS, BeSe et BeTe respectivement, cf. Chapitre 4). Néanmoins elles peuvent nous fournir une idée générale sur les limites de stabilité de la phase structurale considérée.

Tableau 5.1 Valeurs des premières dérivées (par rapport à la pression) des modules d'élasticité C_{ij} et du module de cisaillement C_S pour BeS, BeSe et BeTe.

Composé		$\frac{dC_{11}}{dp}$	$\frac{dC_{12}}{dp}$	$\frac{dC_{44}}{dp}$	$\frac{dC_S}{dp}$
BeS	Nos calculs	4.126±0.016	3.334±0.007	3.013±0.027	0.396±0.011
BeSe	Nos calculs	4.253±0.023	3.396±0.010	3.108±0.049	0.428±0.018
BeTe	Nos calculs	4.558±0.041	3.601±0.020	3.392±0.074	0.478±0.031

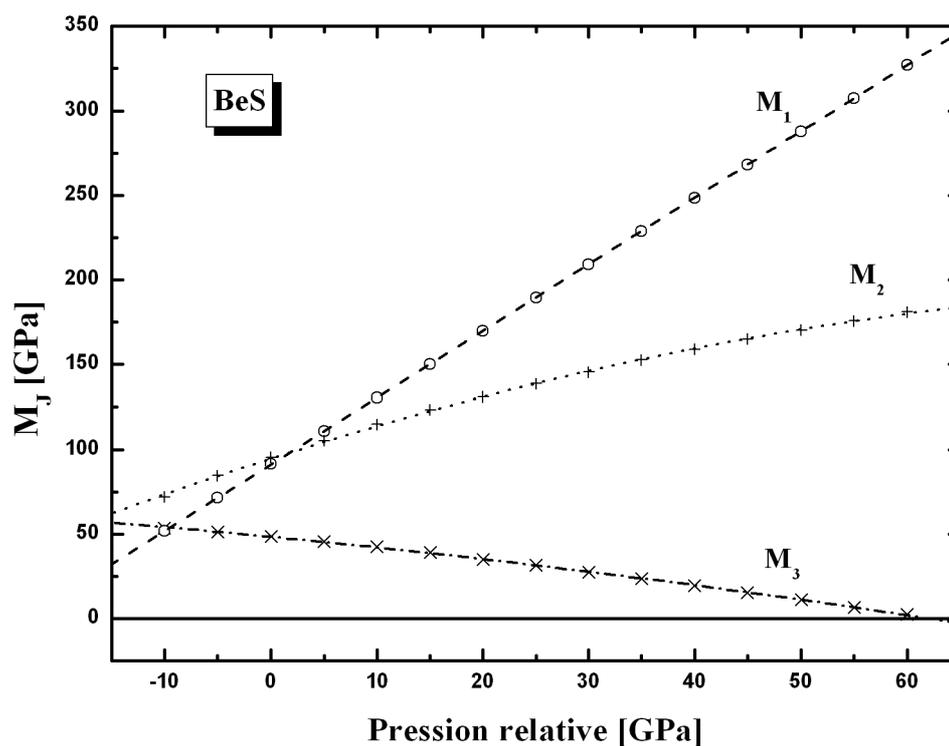


Figure 5.4: Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeS (PPsPW+LDA).

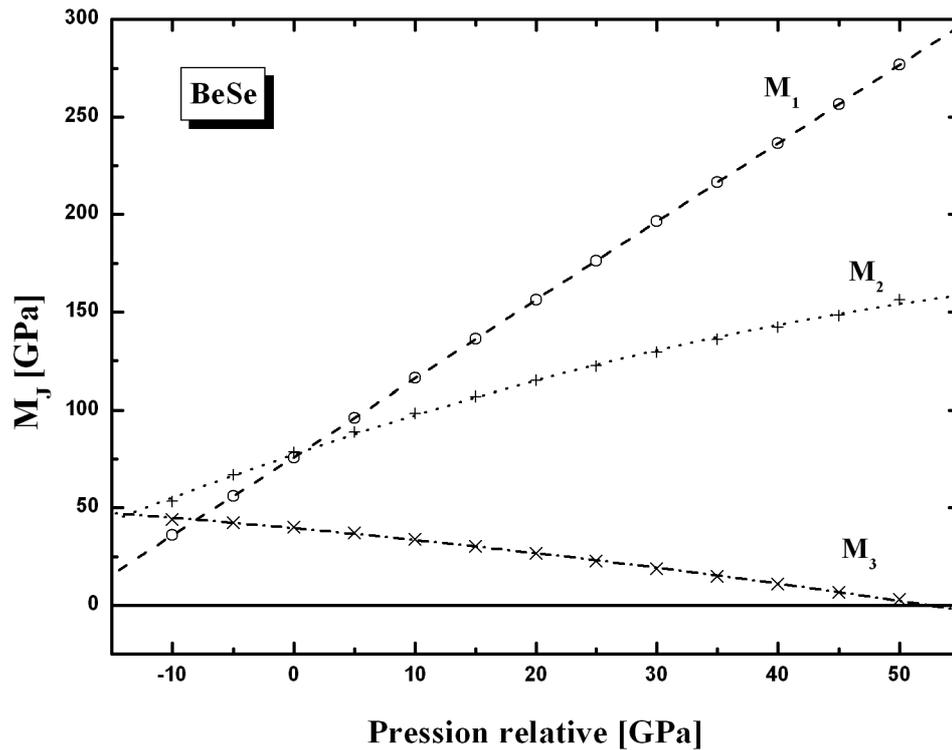


Figure 5.5 : Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeSe (PPsPW+LDA).

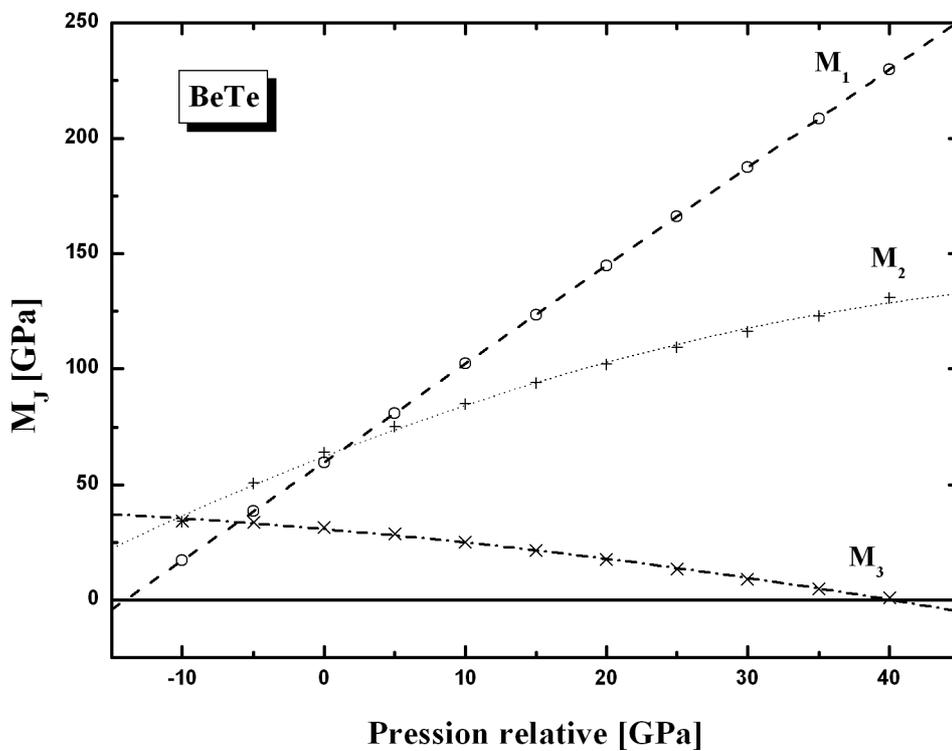


Figure 5.6 : Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeTe (PPsPW+LDA).

5.3 Coefficients de pression et potentiel de déformation volumique

Le coefficient de pression

$$a_p^\alpha = \frac{dE_\alpha}{dP} \quad (5.5)$$

d'une transition inter-bandes α (telle que $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ou $\Gamma \rightarrow X$) pour un semi-conducteur est lié au potentiel de déformation volumique :

$$a_v^\alpha = \frac{dE_\alpha}{d \ln V} \quad (5.6)$$

via le module de compressibilité

$$B = -\frac{dP}{d \ln V} \quad (5.7)$$

suivant la relation :

$$a_p^\alpha = -\left(\frac{1}{B}\right)a_v^\alpha. \quad (5.8)$$

Les valeurs du module de compressibilité sont obtenues grâce à l'ajustement des courbes d'énergie totale en employant l'équation d'état de Murnaghan [23]. Ces dernières sont données en fonction de la pression par la relation :

$$B(P) = B(0) + B'P = B_0 + B'P \quad (5.9)$$

où B' présente la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Dans de nombreux cas expérimentaux, ce dernier subit de faibles changements en fonction de la pression. En assumant $B' = B'_0$ la relation (5.9) devient :

$$B(P) = B_0 + B'_0 P. \quad (5.10)$$

En introduisant cette dernière dans (5.7) et en effectuant l'intégration on obtient :

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (5.11)$$

ou de façon équivalente:

$$V(P) = V_0 \left(1 + B'_0 \frac{P}{B_0} \right)^{-1/B'_0} \quad (5.12)$$

Après avoir explicitées les relations qui permettent de calculer le coefficient de pression et le potentiel de déformation volumique, nous représentons la variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ en fonction de la pression dans les figures 5.7, 5.8 et 5.9. Les courbes montrent clairement que la transition fondamentale $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ est moins sensible au changement de pression que la transition $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$. Pour les trois composés, on enregistre une augmentation de l'énergie de transition directe au centre de la zone de Brillouin et une réduction modérée de l'énergie de transition indirecte $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ correspondant à la largeur de la bande interdite.

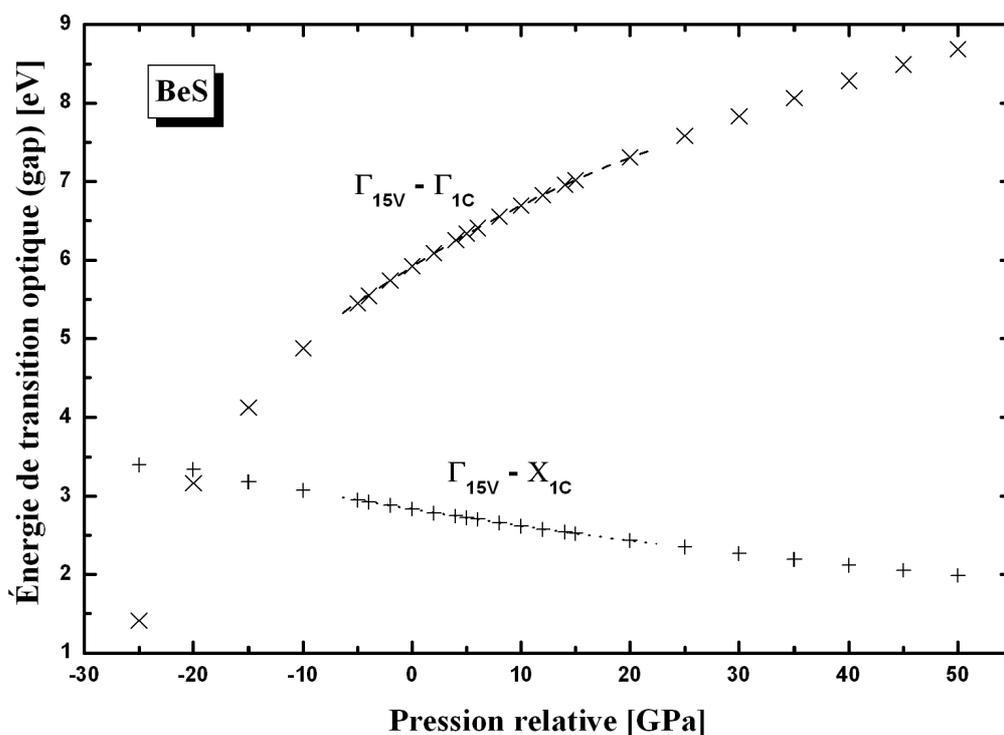


Figure 5.7 : Variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeS (FP-LAPW+LDA).

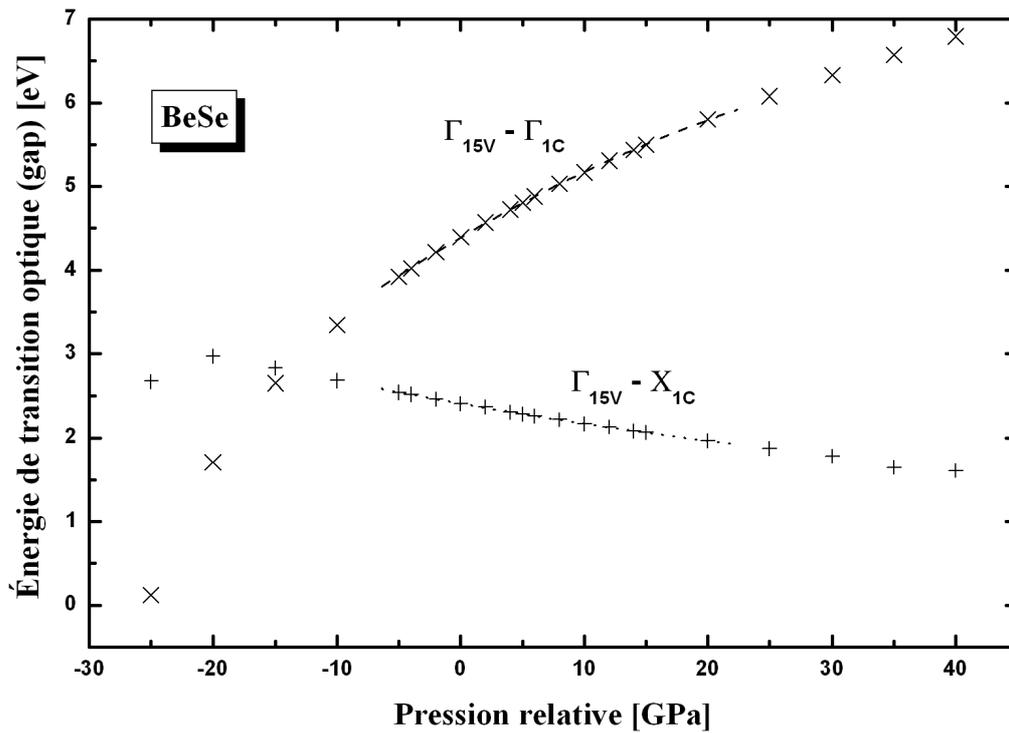


Figure 5.8 : Variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeSe (FP-LAPW+LDA).

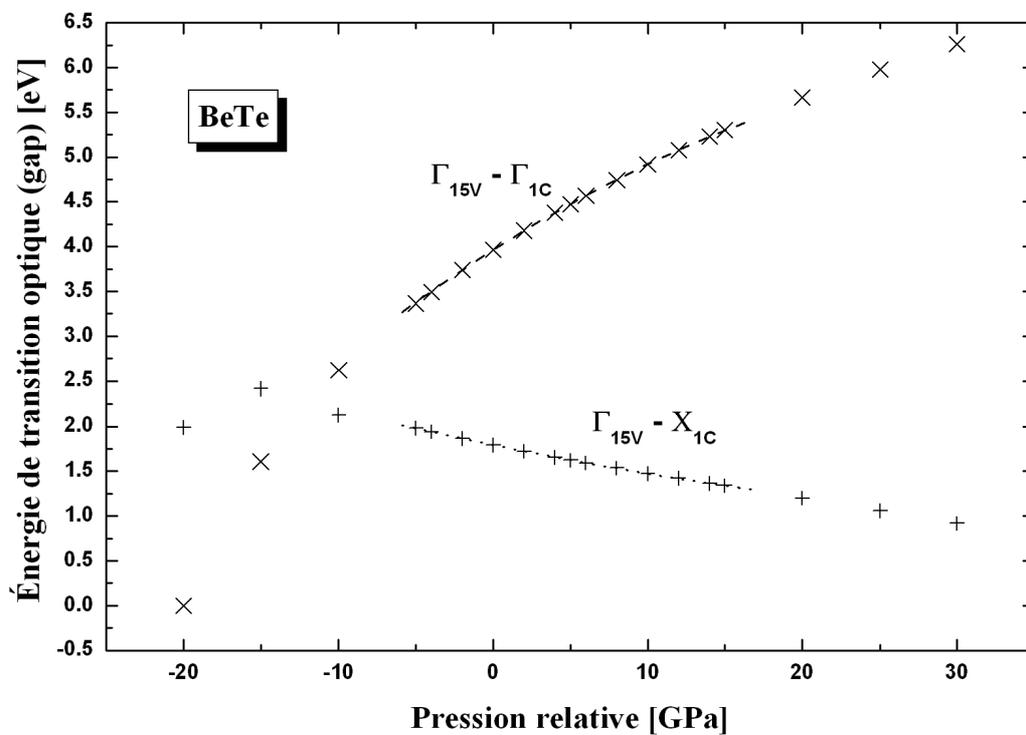


Figure 5.9 : Variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ en fonction de la pression hydrostatique relative pour le composé BeTe (FP-LAPW+LDA).

Afin d'obtenir les grandeurs dérivées de l'énergie de transition, nous ajustons les valeurs du gap direct et indirect obtenues pour une gamme de faibles pressions au polynôme de deuxième degré tel que celui utilisé par Wei et Zunger [42] :

$$E(P) = E(0) + \delta P + \gamma P^2 \quad (5.13)$$

L'ajustement polynomial est représenté par les lignes discontinues et pointillées dans les figures en question. Les grandeurs extraites de cet ajustement sont regroupées dans le tableau 5.2 où elles sont comparées avec des résultats antérieurs [9, 10]. Les valeurs du potentiel de déformation volumique déduites de la relation (5.8), sont également reportées dans le tableau. Les valeurs du coefficient de pression $a_p^\alpha = \delta$ obtenues pour la transition $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ (largeur de la bande interdite), sont -22.7, -25.85 et -35.4 meV/GPa avec un terme non linéaire γ égal à 0.13, 0.18 et 0.34 meV/GPa² pour les semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe respectivement. Les coefficients de pression du gap obtenus dans notre travail sont généralement plus importants que ceux de Munoz *et al.* [9], tandis que pour le composé BeS la valeur déduite par Van Camp et Van Doren [10] est du même ordre de grandeur.

Tableau 5.2 Valeurs des coefficients de pression ainsi que des potentiels de déformation volumique aux énergies de transition $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ pour BeS, BeSe et BeTe. Les valeurs entre parenthèses sont déduites des courbes du gap en fonction de $\Delta V/V$ suivant la relation (5.14).

Composé		gap direct ($\Gamma_{15V}-\Gamma_{1C}$)		gap indirect ($\Gamma_{15V}-X_{1C}$)	
		$a_p^{\Gamma-\Gamma}$ [meV/GPa]	$a_v^{\Gamma-\Gamma}$ [eV]	$a_p^{\Gamma-X}$ [meV/GPa]	$a_v^{\Gamma-X}$ [eV]
BeS	Nos calculs	86.8	-8.51 (-8.49)	-22.7	2.22 (2.21)
	Théorie			-16.62 ^a , -21.7 ^b	
BeSe	Nos calculs	86.7	-7.37 (-7.49)	-25.85	2.20 (2.22)
	Théorie			-20.43 ^a	
BeTe	Nos calculs	109.37	-7.43 (-7.47)	-35.4	2.41 (2.42)
	Théorie			-24.06 ^a	

^a Réf. 9 ; ^b Réf. 10

L'application d'une pression hydrostatique, qui induit une modification des courbes de dispersion des bandes de valence et de conduction, permet une estimation directe du potentiel de déformation hydrostatique des semi-conducteurs étudiés. Ce potentiel est défini par la relation (5.6) et peut encore être exprimé en terme du changement relatif du volume tel que :

$$\Delta E_{\alpha} = a_V^{\alpha} (V - V_0) / V \quad (5.14)$$

où V représente le volume correspondant à une pression fixée, V_0 le volume aux conditions atmosphériques et ΔE_{α} la variation en énergie de la transition α considérée. Les courbes décrivant la variation des énergies de transitions inter-bandes en fonction de $\Delta V/V$ sont reportées dans les figures 5.10, 5.11 et 5.12. Les valeurs du potentiel de déformation hydrostatique ont été déduites de l'ajustement linéaire des résultats obtenus et sont reportées au tableau 5.2 (valeurs entre parenthèses). Dans le cas de la transition fondamentale (bande interdite), on enregistre les valeurs 2.21 eV, 2.22 eV et 2.42 eV pour BeS, BeSe et BeTe respectivement. Le manque de valeurs expérimentales ne nous a pas permis d'évaluer la pertinence des résultats obtenus, faisant d'elles des valeurs purement prédictives.

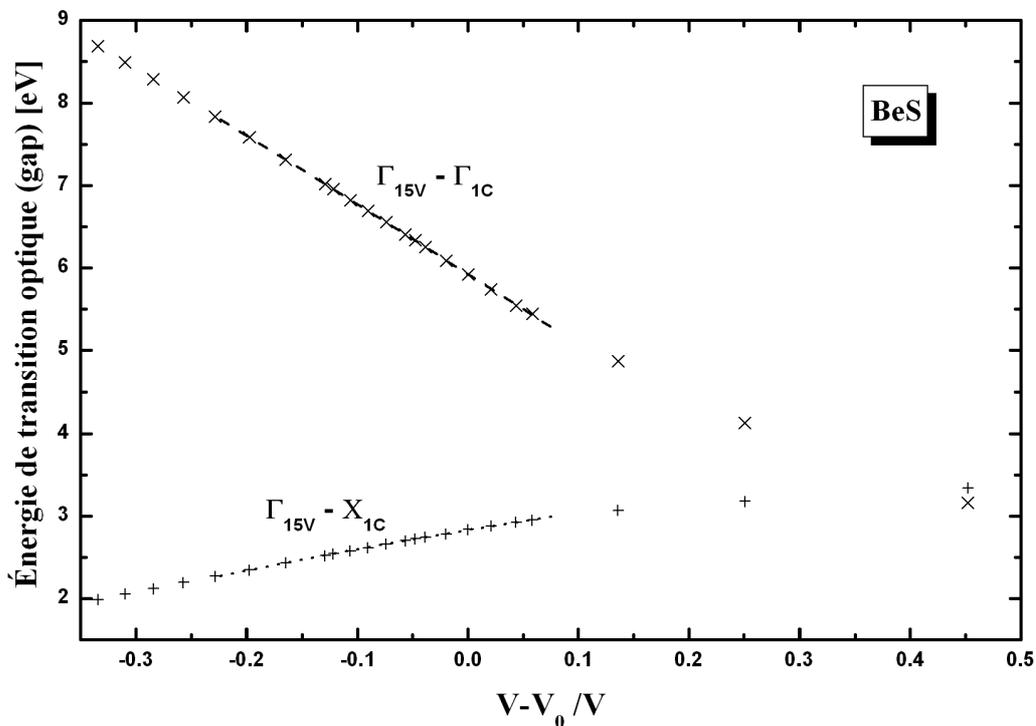


Figure 5.10 : Variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1c}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1c}$ en fonction de la différence relative du volume $\Delta V/V$ pour le composé BeS (FP-LAPW+LDA).

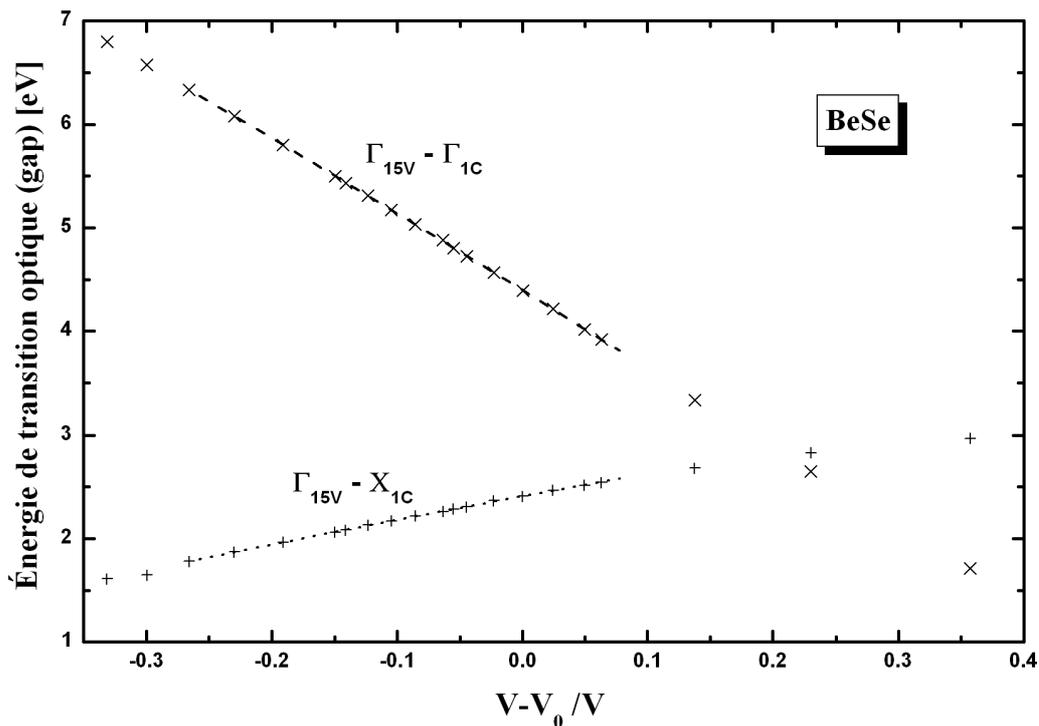


Figure 5.11 : Variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ en fonction de la différence relative du volume $\Delta V/V$ pour le composé BeSe (FP-LAPW+LDA).

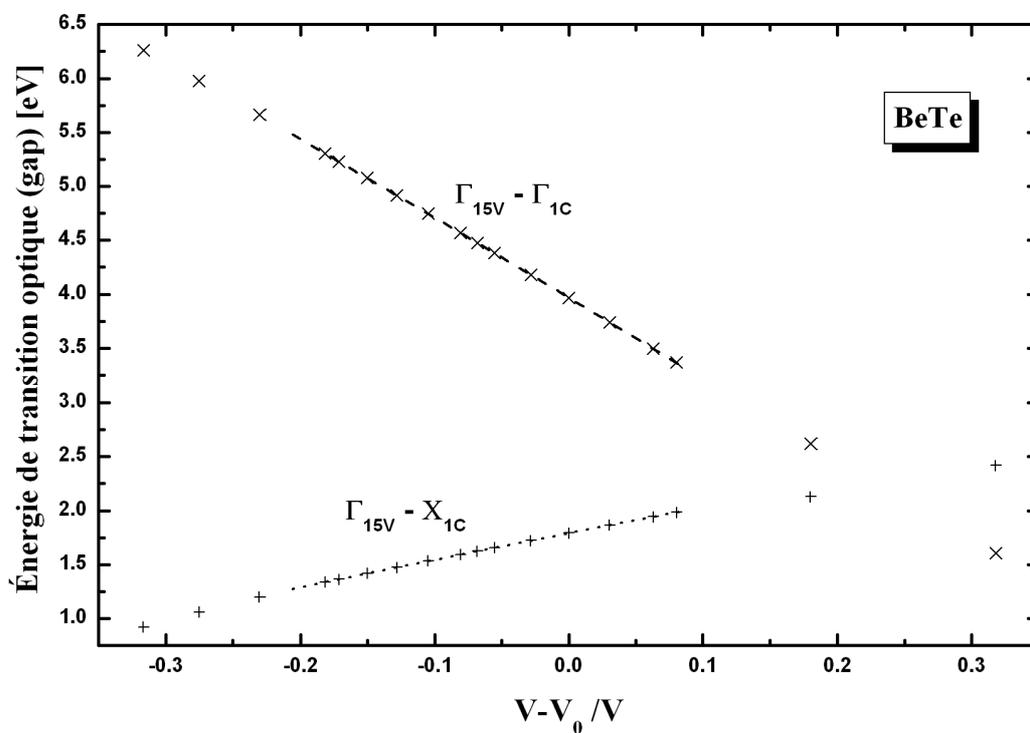


Figure 5.12 : Variation des énergies de transitions inter-bandes $\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$ et $\Gamma_{15V} \rightarrow X_{1C}$ en fonction de la différence relative du volume $\Delta V/V$ pour le composé BeTe (FP-LAPW+LDA).

5.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'investigation du comportement des propriétés mécaniques et optoélectroniques des chalcogénures de béryllium sous pression hydrostatique. L'étude a été menée en adoptant un calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité, dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Dans la première partie nous avons analysé la variation des modules d'élasticité vis-à-vis de la pression. Les courbes obtenues ont révélé un comportement similaire des grandeurs (C_{11} , C_{12} , C_{44} et C_5) pour les trois semi-conducteurs étudiés. De manière générale une augmentation quasi-linéaire caractérise ces grandeurs pour des pressions allant de zéro jusqu'aux valeurs des pressions de transition. Cependant le comportement enregistré pour ces modules ne permet pas d'établir le lien entre les pressions de transition et la stabilité structurale du système lorsqu'on utilise les critères de stabilité de Born. Le recours aux critères de stabilité généralisés a l'avantage de prédire les valeurs des pressions qui induisent une transition de phase. Nos valeurs surestiment ses pressions comparées à celles prédites par la méthode thermodynamique.

La deuxième partie de ce chapitre montre la variation en énergie des transitions optiques (gap direct et indirect) sous l'effet de la pression. L'allure des courbes de l'énergie de transition en fonction de la pression permet la détermination des coefficients de pression ainsi que des potentiels de déformation volumique pour les chalcogénures de béryllium. Nous avons pu estimer les valeurs des coefficients de pression associées à l'énergie de transition fondamentale (gap fondamental) qui sont -22.7, -25.85 et -35.4 *meV/GPa* pour BeS, BeSe et BeTe respectivement. Les valeurs du potentiel de déformation volumique ont également été déduites des courbes de variation du gap en fonction du changement relatif du volume du système. A ce jour ces grandeurs obtenues par simulation numérique n'ont pas encore de contre partie expérimentale pour être validées.

Bibliographie

- [1] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [2] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 52: 7058, 1995.
- [3] J. A. Vechten, *Phys. Rev.* 187, 1007, 1969.
- [4] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W.Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* **80**, 792 , 1996.
- [5] M. Nagelstraßer, H. Dröge, H. P. Steinrück, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, A. Fleszar, and W. Hanke, *Phys. Rev. B* 58, 10394 ,1998.
- [6] W. Zachariasen, *Z. Physik Chem. (Leipzig)* 119, 210; 440, 1926.
- [7] W. M. Yim, J. B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Paff, *J. Phys. Chem. Solids*33, 501, 1972.
- [8] D. J. Stukel, *Phys. Rev. B* 2: 1852, 1970.
- [9] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Mujica, *Phys. Rev. B* 54: 11861, 1996.
- [10] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, *Solid State Commun.* 98: 741, 1996.
- [11] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, *Phys. Rev. B*55: 14043 1997.
- [12] A. Fleszar and W. Hanke, *Phys. Rev. B* 62: 2466, 2000.
- [13] N. Benosman, N. Amrane, S. Meçabih, and H. Aourag, *Physica B*304: 214, 2001.
- [14] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü, and N. Günhan, *Phys. Rev. B*70: 085206, 2004.
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [16] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Marzari, A. Kokalj, <http://www.pwscf.org>.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.*
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140 1131 (1965).
- [19] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.* B23: 5048, 1981.
- [22] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* B13: 5188, 1976.
- [23] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences*, Vol 30: 244-247, 1944.
- [24] *Data in Science and technology. Semiconductors: Others than Group IV elements*

- and III-V Compounds, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [25] G. Kalpana, G. Pari and Abhijit Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, *International Journal of Modern Physics B [Condensed Matter Physics; Statistical Physics; Applied Physics]*, Vol. 12, No. 19, 1998.
- [26] C. Narayana, V. J. Nesamony, and A. L. Ruoff. *Phys. Rev. B*56: 14338, 1997.
- [27] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, *J. Electron. Mater.* 28: 670, 1999.
- [28] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B*41: 10311, 1990.
- [29] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- [30] S. H. Wei, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 78: 3846, 1995; S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B*53: R10457, 1996.
- [31] M. S. Hyversten, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 34: 5390, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* 56: 2415, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 35: 4170, 1987.
- [32] L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1; A. Fleszar and W. Hanke, *Phys. Rev. B* 56, 10228 (1997)
- [33] L. Pauling. *The Nature of Chemical Bond* (Cornell U. O. Ithaca, N. Y 1960).
- [34] A. Garcia and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*47: 4215, 1993.
- [35] J. C. Phillips. *Revs. Modern Phys.* 42: 317, 1970.
- [36] A. Zaoui, M. Ferhat, B. Khelifa, J. P. Dufour, and H. Aourag, *Phys. Status. Solidi.* B185: 163, 1994.
- [37] C. A. Coulson, L. B. Redei, and D. Stocker, *Proc. Roy. Soc (LONDON)* 270: 352, 1962.
- [38] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 36: 160, 1940.
- [39] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon, Oxford, 1956).
- [40] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 71: 4182, 1993.
- [41] J. Wang, S. Li, S. Yip, S.R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. B*52: 12627, 1995.
- [42] S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B*60: 5404, 1999.
- [43] A. Zaoui, M. Certier, M. Ferhat and B. Khelifa, *Sol. Stat. Comm.* 99: 659, 1996.

Troisième partie

**Application aux alliages
ternaires II-VI à base de
béryllium**

Chapitre 6

Propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$

6.1 Introduction

$\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ qui illustre le prototype de l'alliage à fort contraste mécanique et électronique, a suscité l'intérêt de nombreux scientifiques [1-13]. La substitution de Zn par Be est accompagnée d'une diminution du paramètre de réseau et d'une augmentation simultanée du gap. Wilmers *et al.* [7] ont examiné l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ pour différentes concentrations en béryllium ($0 < x < 1$) et ont pu déterminer la fonction diélectrique de ces systèmes par ellipsométrie VUV. L'analyse de la variation du gap en fonction de la concentration a révélé une déviation significative de la linéarité (une valeur du paramètre de désordre "bowing parameter" égale à 1.1 eV). Récemment Chauvet *et al.* [8] ont reporté une étude détaillée sur le comportement du gap du même alliage à des teneurs en béryllium allant jusqu'à $x=0.7$. Les auteurs précédents ont effectué une série de mesures par photoluminescence et par réflectivité qui met en évidence un paramètre de désordre optique d'une valeur de 0.97 eV. Pour une concentration avoisinant 46% de béryllium ils ont enregistré un changement de la nature du gap (direct-indirect).

Les alliages semi-conducteurs ont été représentés par des supercellules relativement petites et dans de nombreux travaux théoriques la taille de ces supercellules n'excédait pas quelques atomes (8, 16 et 32 atomes par supercellule) [13, 14]. Dans leur travaux sur les alliages semi-conducteurs, Tsai *et al.* [13] ont effectué des calculs premiers principes basés sur la dynamique moléculaire combinée à la méthode du pseudopotentiel. Afin d'analyser les propriétés structurales et électroniques de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_x\text{Te}$ les auteurs ont utilisé des supercellules à 8 atomes. Comparées aux valeurs expérimentales, leurs résultats concernant $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ sous-estiment largement la variation du gap direct en fonction de la concentration dans la gamme $x \leq 0.5$. Ils surestiment par la même occasion la valeur du paramètre de désordre optique qui sera étudié au paragraphe 6.5.2.

Les auteurs précédents [13] reportent aussi le comportement de la longueur des liaisons dans la gamme de concentration $0.25 \leq x \leq 0.75$. Le comportement de la liaison Be-Se relevé pour ces concentrations est inhabituel comparé au comportement général observé pour les liaisons des semi-conducteurs [45, 46]. En effet la valeur de cette liaison augmente brusquement pour adopter une valeur avoisinant celle de la liaison Zn-Se. L'argument avancé par les auteurs [13] mais qui a l'inconvénient de contredire les résultats expérimentaux [1, 6] est que la liaison Be-Se est moins rigide et plus ionique que celle de la liaison Zn-Se.

L'utilisation d'une supercellule de petite taille décrit l'alliage semi-conducteur plutôt comme une structure ordonnée, ce qui est loin de la réalité. Une telle approche conditionne la pertinence des résultats. La possibilité dans le futur à traiter des supercellules de grandes tailles (quelques milliers d'atomes) offrira l'avantage de considérer le cristal comme un système complètement désordonné. Cependant un calcul effectué sur des cellules à millier d'atomes par des méthodes quantique de type *ab initio*, relève de la gageure aujourd'hui compte tenu des moyens de calculs puissants qu'il faut mettre en œuvre à cet effet. Un compromis raisonnable s'impose pour choisir une supercellule assez grande apte à tenir compte du désordre et assez petite pour ménager la mémoire et le temps calcul.

6.2 Détails techniques

L'alliage ternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ dans son état fondamental est étudié dans l'approche du pseudopotentiel, développée dans le deuxième chapitre. Cette approche est fondée sur

l'approximation du cœur gelé, valable lorsque les énergies de liaison électron-noyau des couches électroniques internes (électrons de cœur) sont très supérieures à celles des électrons impliqués dans les liaisons chimiques (électrons de valence). Le recouvrement qui existe entre les orbitales de valence et celles provenant des électrons du cœur est généralement négligeable. Dans ces conditions il est possible de séparer le terme non linéaire d'échange-corrélation en deux contributions, l'une due au cœur et l'autre aux électrons de valence comme suit : $\varepsilon_{xc}(n_c(r) + n_v(r)) \approx \varepsilon_{xc}(n_c(r)) + \varepsilon_{xc}(n_v(r))$.

Dans de très nombreux cas, la séparation entre les électrons de cœur et de valence n'est cependant pas réalisable. Les électrons $3d$ du zinc représentent l'exemple typique, car les énergies des orbitales $3d$ sont très proches des niveaux d'énergie des électrons $4s$ et $4p$. En outre les énergies des orbitales $3d$ sont plus élevées que celles de la bande s de l'anion (Se dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$). Cette caractéristique rend les électrons $3d$ fréquemment impliqués dans l'établissement des liaisons chimiques bien que leur couche soit complète. Il n'est donc plus justifié d'inclure les électrons $3d$ dans l'ensemble des électrons de cœur à cause de leur participation à la liaison et il devient essentiel de les considérer comme électrons de valence. Cependant cette démarche nécessite l'emploi d'une base d'ondes planes très large. Afin d'éviter une large extension de la base, il est possible de les inclure dans le cœur en adoptant l'approche de Von Barth et Car (VBC) [15], qui exprime le potentiel local et la partie non locale dépendante de l sous la forme :

$$v^{loc}(r) = \frac{-Z_v}{r} \operatorname{erf}(r\sqrt{\alpha_c}), \quad v_l = (a_l + b_l r^2) \exp(-\alpha_l r^2). \quad (6.1)$$

L'erreur provenant du recouvrement des densités de charge peut être contournée grâce à la correction de cœur non-linéaire [16, 17] (NLCC²⁴) qui s'est montrée fort utile dans le cas des alcalins ou des métaux de transition. Elle consiste à inclure la densité totale, plutôt que de se limiter à la densité de valence, dans le terme d'échange-corrélation :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(n_c(r) + n_v(r))(n_c(r) + n_v(r)) dr \quad (6.2)$$

où n_c est la densité électronique des électrons du cœur calculée "une fois pour toutes" pour une configuration atomique. Dans nos calculs, la densité de charge des états du cœur est paramétrée selon l'expression :

$$n_c(r) = (a_{cc} + b_{cc} r^2) \exp(-\alpha_{cc} r^2) \quad (6.3)$$

ce qui permet de simplifier son calcul dans les espaces direct et réciproque.

²⁴ Acronyme de Non Linear Core Correction

Avant de passer à l'étude du composé ternaire nous allons comme pour les chalcogénures de béryllium procéder à l'étude des propriétés des composés ZnX ($X= S, Se$ et Te). La connaissance préalable des propriétés des matériaux binaires est indispensable pour mettre en évidence les effets liés au désordre que l'on observe dans les ternaires.

6.3 Composés semi-conducteurs Zn-II

6.3.1 Propriétés structurales et énergétiques de ZnX

Nous avons calculé les propriétés structurales des chalcogénures de zinc en utilisant la méthode du pseudopotentiel dans l'approximation de la densité locale LDA. L'énergie et le potentiel d'échange-corrélation utilisés dans notre approche sont ceux déterminés par les simulations Monte Carlo de Ceperley et Alder [18] et paramétrés par Perdew et Zunger [19]. Les tests effectués sur ces composés ont montré qu'on aboutit à une convergence à $1mRyd$ près en terme d'énergie totale du système, en utilisant une énergie de coupure égale à $30 Ryd$ combinée à une intégration sur la zone de Brillouin impliquant 10 points k [20]. Afin de déterminer les propriétés structurales, nous avons eu recours à la même méthode que pour les chalcogénures de béryllium (équation de Murnaghan). Conformément à ce qui était établi expérimentalement, la structure zinc blende représente la structure énergétiquement la plus favorable pour la cristallisation des chalcogénures de zinc. Dans le tableau 6.1 les résultats obtenus pour le paramètre de réseau, le module de rigidité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression sont comparés à ceux des mesures expérimentales et d'autres résultats théoriques. Nos valeurs prédictives pour le paramètre de réseau sont généralement en bon accord avec l'expérience ($<1.5\%$), un résultat typique de la LDA. Cette dernière sous-estime ce paramètre ce qui était déjà le cas pour les chalcogénures de béryllium. Cependant, l'écart relatif entre le module de compressibilité théorique et expérimental est nettement supérieur allant de 6% pour $ZnTe$ à 11% pour ZnS . A l'instar des chalcogénures de béryllium, la dispersion plus importante enregistrée pour les valeurs du module de compressibilité peut être attribuée aux calculs des dérivées qui sont très sensibles à de petites différences en énergie.

Tableau 6.1 Constante de réseau a , module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour ZnS, ZnSe et ZnTe dans la structure zinc blende. Les résultats issus de la réf. 25 sont calculés en considérant les électrons 3d de Zn comme des électrons de valence.

Mat.	Référence	a (Å)	B_0 (Mbar)	B'_0
ZnS	Nos calculs ^a	5.34	0.86	4.42
	Théorie	5.37 ^b , 5.347 ^g	0.84 ^b , 0.906 ^g	5.0 ^g
	Expérience	5.409 ^c	0.769 ^c	
ZnSe	Nos calculs ^a	5.59	0.69	4.47
	Théorie	5.59 ^b , 5.544 ^d ; 5.635 ^f , 5.608 ^g	0.70 ^b , 0.72 ^d ; 0.67 ^f , 0.74 ^g	4.02 ^d , 5.0 ^g
	Expérience	5.668 ^c , 5.65 ^e	0.625 ^c	
ZnTe	Nos calculs ^a	6.00	0.54	4.60
	Théorie	5.96 ^b , 6.03 ^g	0.53 ^b , 0.56 ^g	5.1 ^g
	Expérience	6.089 ^c	0.509 ^c	

^a Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^b Réf. 25; ^c Réf. 21; ^d Réf. 26; ^e Réf. 27; ^f Réf. 28; ^g Réf. 29

6.3.2 Propriétés optoélectroniques de ZnX

Les structures de bandes électroniques des chalcogénures de zinc sont le résultat d'un calcul *ab initio* autocohérent qui fournit les courbes de dispersion et le paramètre de maille. Les énergies de transition inter-bandes Γ - Γ et Γ -X sont comparées aux travaux théoriques précédents ainsi qu'aux valeurs expérimentales. La figure 6.1 représente la structure de bandes de ZnSe calculée suivant les directions de hautes symétries du réseau cubique centré (c.c). Les structures de bandes des composées ZnX sont qualitativement similaires et les trois chalcogénures de zinc appartiennent à la catégorie des semi-conducteurs à gap direct

(transition optique au centre de la zone de Brillouin) selon l'examen de la figure 6.1 et les résultats du tableau 6.2.

Les valeurs de la largeur de la bande interdite (gap fondamental) sont sous-estimées comparées aux valeurs mesurées (cf. tableau 6.2). Cependant, nos résultats restent de qualité satisfaisante en les comparant aux résultats théoriques précédents [22] obtenus avec la même approximation du terme d'échange corrélation (LDA). L'emploi de l'approximation GW dans les travaux de Zakharov *et al.* [22] permet certes d'améliorer les valeurs du gap fondamental des chalcogénures de zinc mais ceci n'est pas sans conséquences, car les valeurs des énergies enregistrées pour la transition optique indirecte Γ -X sont nettement surestimées.

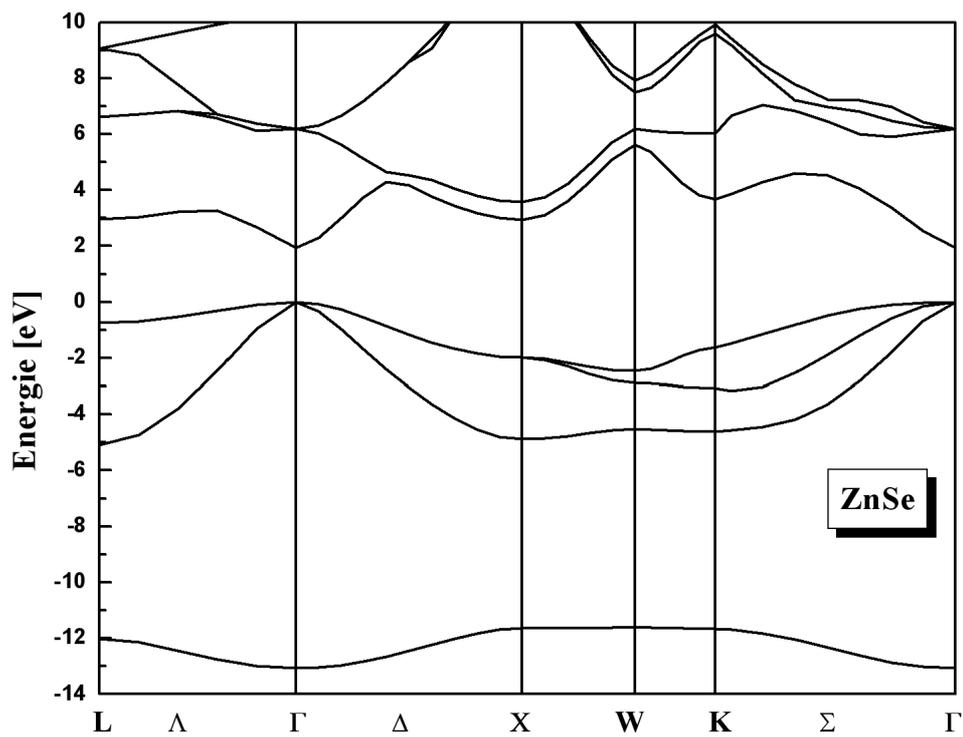


Figure 6.1 : Structure de bandes électroniques de ZnSe (PPPW+LDA). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

Notre choix d'inclure les électrons $3d$ du zinc dans la partie de cœur du pseudopotentiel est conforté par la comparaison de nos résultats à ceux obtenus par Lee *et al.* [25], qui en considérant les orbitales $3d$ comme des états de valence, sous-estiment beaucoup plus la valeur du gap (1.58 eV pour ZnSe) que nous (1.978 eV). En outre nous pensons que dans l'approche de Lee *et al.* [25], l'hybridation des états $3d$ du zinc avec les états p de l'anion ($3p$, $4p$ et $5p$ de S, Se et Te respectivement) élargit les bandes des états permis et rétrécit la bande interdite [30].

Tableau 6.2 Energies des transitions $\Gamma\text{-}\Gamma$ et $\Gamma\text{-}X$ des semi-conducteurs ZnS , ZnSe et ZnTe . Les valeurs entre parenthèses pour la référence [22] sont obtenues en utilisant l'approximation GW. Les résultats issus de la référence [25] sont calculés en considérant les électrons $3d$ du Zn comme des électrons de valence.

Mat.	Référence	gap direct ($\Gamma\text{-}\Gamma$) [eV]	gap indirect ($\Gamma\text{-}X$) [eV]
ZnS	Nos calculs ^a	2.762	3.397
	Théorie	2.37(3.98) ^b , 2.10 ^f	3.55(5.14) ^b , 3.17 ^f
	Expérience	3.80 ^c	4.10 ^c
ZnSe	Nos calculs	1.978	2.958
	Théorie	1.45(2.84) ^b , 2.76 ^e , 1.58 ^f	3.09(4.41) ^b , 2.63 ^f
	Expérience	2.69 ^c , 2.58 ^d	3.40 ^c
ZnTe	Nos calculs	1.806	2.29
	Théorie	1.33(2.57) ^b , 2.37 ^f	2.38(3.47) ^b , 1.49 ^f
	Expérience	2.27 ^c	3.05 ^c

^a Nos calculs utilisant la méthode PPsPW avec LDA.
^b Réf. 22 ; ^c Réf. 21; ^d Réf. 24; ^e Réf. 23 ; ^f Réf. 25

6.4 Alliage Ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$

6.4.1 Choix de la supercellule

L'étude *ab initio* des systèmes mixtes désordonnés est desservie par la nécessité d'adopter des supercellules très larges (supérieure à 100 atomes). La relaxation de grandes cellules par la dynamique moléculaires quantique s'avère hors de portée lorsqu'on ne dispose pas de moyens calculs très puissants compte tenu du temps calculs prohibitif nécessaire à sa réalisation. Une alternative à cette difficulté est le recours au concept du cristal virtuel (VCA²⁵) [39] qui simplifie considérablement le traitement mais aux dépens de la description microscopique du système. Dans cette approche toutes les configurations possibles sont moyennées, ce qui aboutit à représenter le système désordonné par une supercellule constituée d'atomes "virtuels". Chacun des atomes est décrit par un même potentiel effectif et les propriétés physiques des systèmes sont simplement déduites par extrapolation linéaire de celles des matériaux parents. Cette approche a vite révélé ses limites pour les systèmes composés de matériaux à large contraste.

Pour décrire de façon plus réaliste l'alliage mixte ZnSe-BeSe, nous représentons le système par une supercellule de 64 atomes dont la taille correspond à 8 fois ($2 \times 2 \times 2$) celle de la maille conventionnelle de la structure zinc blende. Une représentation de cette cellule est disposée dans la figure 6.2. Elle illustre une des C_n^{32} configurations possibles de l'alliage $Zn_{32-n}Be_nSe_{32}$ décrit par une supercellule de 64 atomes pour une concentration en béryllium de $n/32$. Bien que la description en supercellule représente un net progrès par rapport à l'approximation du cristal virtuel, nous devons être conscients des conditions inhérentes dans lesquelles s'effectue sa mise en œuvre. D'une part du point de vue fondamental, le calcul des propriétés implique pour une concentration fixée l'étude de toutes les configurations possibles de manière à prendre en considération le désordre. D'autre part le code numérique utilise la répétition triplement périodique de la supercellule ce qui revient à introduire un ordre sur une période plus ou moins grande selon la taille de la cellule. Même si on était capable de prendre en compte toutes les configurations associées à une maille de 64 atomes et de faire une

²⁵ Acronyme de Virtual Crystal Approximation

moyenne sur les résultats, cette démarche ne pourrait pas prétendre à décrire un système totalement désordonné.

Dans l'impossibilité matérielle à garantir une simulation parfaite du désordre nous avons considéré trois concentrations de Zn (25%, 50% et 75%) auxquelles nous avons associé un nombre limité de configurations. Une configuration est construite à partir "d'arrangements" qui sont l'une des cinq manières de répartir les cations (Zn et Be) autour du site anionique (Se) telles qu'elles sont représentées sur la figure 6.2.b. Les cinq "arrangements" sont distribués dans la supercellule de manière à respecter sa concentration nominale. Pour chaque concentration nous considérons uniquement cinq configurations.

A titre d'exemple pour une concentration de 25% de béryllium les cinq configurations adoptées sont les suivantes :

1 ^{ère} configuration	11 arrangements avec 4 Zn 14 arrangements avec 3 Zn et 1 Be 5 arrangements avec 2 Zn et 2 Be 0 arrangements avec 1 Zn et 3 Be 2 arrangements avec 4 Be
2 ^{ème} configuration	13 arrangements avec 4 Zn 11 arrangements avec 3 Zn et 1 Be 3 arrangements avec 2 Zn et 2 Be 5 arrangements avec 1 Zn et 3 Be 0 arrangements avec 4 Be
3 ^{ème} configuration	16 arrangements avec 4 Zn 0 arrangements avec 3 Zn et 1 Be 16 arrangements avec 2 Zn et 2 Be 0 arrangements avec 1 Zn et 3 Be 0 arrangements avec 4 Be
4 ^{ème} configuration	0 arrangements avec 4 Zn 32 arrangements avec 3 Zn et 1 Be 0 arrangements avec 2 Zn et 2 Be 0 arrangements avec 1 Zn et 3 Be 0 arrangements avec 4 Be
5 ^{ème} configuration	8 arrangements avec 4 Zn 17 arrangements avec 3 Zn et 1 Be

6 arrangements avec 2 Zn et 2 Be

1 arrangements avec 1 Zn et 3 Be

0 arrangements avec 4 Be

La façon de procéder pour calculer la valeur moyenne sur un nombre limité de configuration sera décrite au paragraphe 6.4.4.

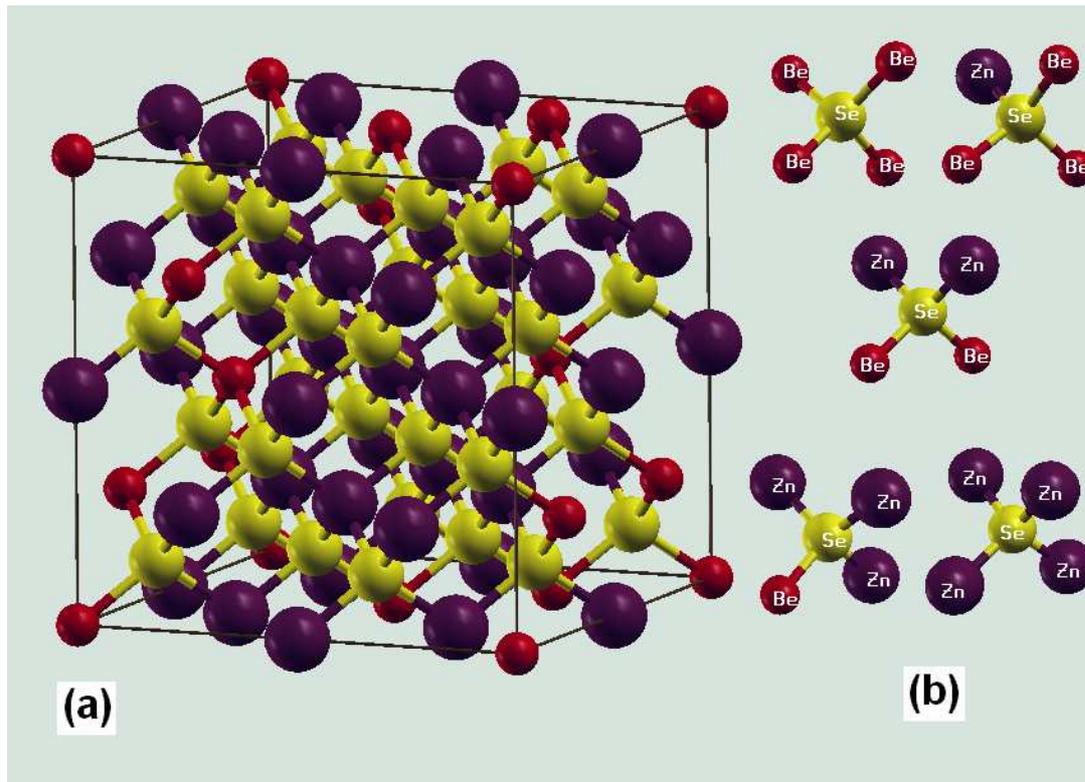


Figure 6.2 : Supercellule de 64 atomes représentative d'une des configurations de l'alliage semi-conducteur $Zn_{24}Be_8Se_{32}$ (a). Les cinq différents arrangements atomiques possibles pour l'environnement de l'anion Se (b).

6.4.2 Intégration sur la zone de Brillouin

La structure de bandes électroniques d'un alliage ternaire $A_{1-x}B_xC$ peut être calculée, en décrivant le système au moyen de grandes supercellules contenant de 32, 64, 128 ou jusqu'à quelques milliers d'atomes. Pour déterminer les différences ou les variations entre les grandeurs (énergie totale, paramètre de réseau,...) d'un composé ternaire par rapport à celles

des matériaux parents, l'intégration sur la zone de Brillouin peut s'accomplir de deux manières.

La manière standard qui consiste à augmenter le nombre de points k dans les zones de Brillouin respectives associées aux structures binaires et ternaires jusqu'à obtenir une précision fixée à l'avance. L'inconvénient de cette approche est qu'elle requiert un nombre de points k propre à chaque zone de Brillouin, ce qui introduit une source d'erreur provenant de leur échantillonnage. Une meilleure approche est de prendre une zone de Brillouin unique pour les composés ternaires et leurs composés parents. Ceci peut être réalisé en considérant des solides isostructuraux décrits par des cellules contenant le même nombre d'atomes. De ce fait l'erreur due à l'échantillonnage n'est plus à prendre en compte puisqu'elle intervient de la même façon pour les trois composés. Cependant en pratique on n'est pas obligé de considérer des solides isostructuraux. On peut selon l'approche de Froyen [31] utiliser les cellules primitives des composés binaires à condition d'utiliser des points k dits "équivalents" que l'on peut replier avantageusement en un point lorsqu'on considère une cellule multiple plus grande.

Tableau 6.3 *Coordonnées du point k dans le réseau réciproque relatif à l'utilisation d'une supercellule de 64 atomes comparé à ceux utilisés dans le cas de la maille primitive contenant 2 atomes.*

Système	Points k équivalents	poids relatif
AC, BC (zinc blende)	(0, 0, 1/8)	1
	(0, 0, 3/8)	1
	(0, 1/8, 3/4)	3
	(0, 1/8, 1/4)	3
	(0, 1/8, 1/2)	3
	(0, 1/4, 5/8)	3
	(1/8, 1/4, 1/2)	6
	(0, 1/4, 3/8)	3
	(0, 3/8, 1/2)	3
	(1/8, 3/8, 5/8)	6
$A_{32-n}B_nC_{32}$	(1/4, 1/4, 1/4)	1

Le cas qui nous occupe est celui d'un réseau direct de la structure zinc blende construit sur les vecteurs de translation primitive $(a/2, a/2, 0)$, $(0, a/2, a/2)$, $(a/2, 0, a/2)$ et celui du réseau cubique simple (supercellule de 64 atomes multiple de la maille primitive) de vecteurs de translations primitives $(2a, 0, 0)$, $(0, 2a, 0)$, $(0, 0, 2a)$. La grandeur a désigne le côté du cube de la maille conventionnelle de la structure zinc blende contenant 8 atomes. Le réseau réciproque c.c de la structure zinc blende possède 10 points k équivalents qui se réduisent à un seul point pour le réseau réciproque cubique simple. Les coordonnées des points k équivalent utilisés dans notre étude sont reportées dans le tableau 6.3.

Nous avons effectué un test sur BeSe en calculant l'énergie totale à partir d'une maille primitive zinc blende et d'une supercellule à 64 atomes. La différence en énergie enregistrée entre le calcul avec 10 points k équivalents pour la structure zinc blende et celui avec 1 point pour la supercellule est de 3 *mRyd*.

6.4.3 Détermination des structures d'équilibre

Pour déterminer la structure d'équilibre de l'alliage à une concentration donnée et pour une configuration choisie, on minimise l'énergie totale du système. L'état fondamental est déterminé par un calcul de l'énergie électronique couplé à un processus de dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire repose sur deux algorithmes distincts, celui intitulé "The Beeman Algorithm for Variable Cell Damped Dynamics" [32] qui traite la dynamique ionique et celui intitulé "The Damped (Beeman) Dynamics of The Parrinello-Rahman extended Lagrangian" [33] qui traite la dynamique de la maille. Les forces qui permettent de relaxer les positions des atomes sont déduites de l'énergie totale grâce au théorème de Hellman-Feynman. La procédure de relaxation de la configuration est arrêtée lorsque les valeurs forces deviennent inférieures à $2.6 \text{ meV}/\text{\AA}$.

6.4.4 Les valeurs moyennes des propriétés physiques

Les résultats du paragraphe précédent concernent une seule configuration. Pour déterminer les valeurs moyennes des propriétés du système $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, nous avons adopté

l'approximation de l'expansion du cluster (Cluster expansion approximation) qui consiste à développer une quantité physique en un ensemble de contributions issues de clusters élémentaire. La répétition périodique de ces clusters, telle suggérer par Conolly-Williams [34], donne une représentation périodique du système permettant l'emploi du théorème de Bloch.

Les propriétés de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ pour les différentes concentrations sont données par une moyenne sur les quantités relatives au cinq configurations caractérisées par la supercellule de 64 atomes, telle que:

$$P(x) = \sum_{j=0}^J x_j P_j \quad (6.4)$$

où P_j représentent les valeurs des propriétés physiques (énergie totale, énergie de transition optique, etc.) obtenues pour la configuration correspondante j . x_j constitue le poids statistique dépendant de la teneur en béryllium déterminés dans le cadre de la solution solide idéale (ideal solid solution). Ces poids statistiques sont données par l'expression suivante :

$$x_j = g_j x^j (1-x)^{4-j}.$$

Le facteur de dégénérescence g_j représente le nombre de façon d'arranger les cations en substitution autour du site anionique dans le cluster. Dans notre travail 5 manières différentes $j = 0, \dots, 4$ ($J=4$) sont à prendre en considération. Les facteurs de dégénérescence correspondants sont donnés par $g_j = C_j^4 = 4! / j!(4-j)!$, tel que $g_0 = 1$, $g_1 = 4$, $g_2 = 6$, $g_3 = 4$ et $g_4 = 1$. Une étude plus détaillée de ce formalisme dans son cadre général est établie dans les travaux Teles *et al.* [35].

6.5 Propriétés optoélectroniques

6.5.1 Structure de bandes électroniques

La figure 6.2 montre une structure de bandes électroniques représentative de l'alliage $Zn_{0.75}Be_{0.25}Se$ pour une configuration fixée. Dans l'alliage ternaire la substitution du zinc par le béryllium brise la symétrie de translation ainsi que celle du groupe ponctuel T_d de la structure zinc blende. Le motif est constitué à présent par l'ensemble des 64 atomes de la

supercellule dont la répétition conduit à un réseau cubique simple. Les vecteurs translation primitives du réseau direct cfc étant $(a/2, a/2, 0)$, $(0, a/2, a/2)$ et $(a/2, 0, a/2)$ et ceux du réseau cubique direct de la supercellule $(2a, 0, 0)$, $(0, 2a, 0)$ et $(0, 0, 2a)$, le volume de la nouvelle zone de Brillouin sera réduit d'un facteur 32 par rapport à celui de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende. On assiste maintenant à un repliement des bandes et au regroupement des points de haute symétrie du réseau c.c au centre de zone du réseau cubique simple. Ainsi les valeurs propres associées aux énergies de transition directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) et indirecte ($\Gamma \rightarrow X$) de la structure zinc blende se retrouvent au centre Γ de la nouvelle zone de Brillouin. L'identification de l'énergie correspondant au point X replié au centre de la zone se fait par l'examen des vecteurs propres. L'énergie retenue est celle du vecteur propre en Γ dont les composantes sont les plus proches des composants du vecteur propre en X du réseau c.c.

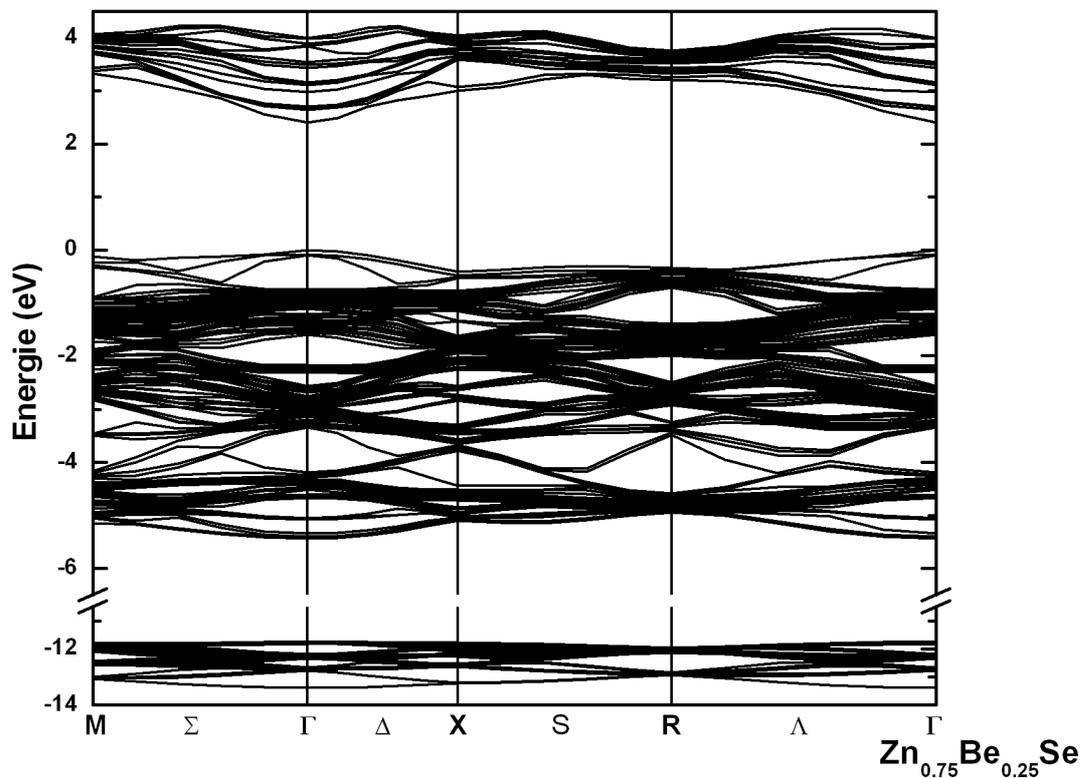


Figure 6.2 : Structure de bandes électroniques de $\text{Zn}_{0.75}\text{Be}_{0.25}\text{Se}$ (PPPW+LDA) dans les directions de haute symétrie du réseau cubique simple. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

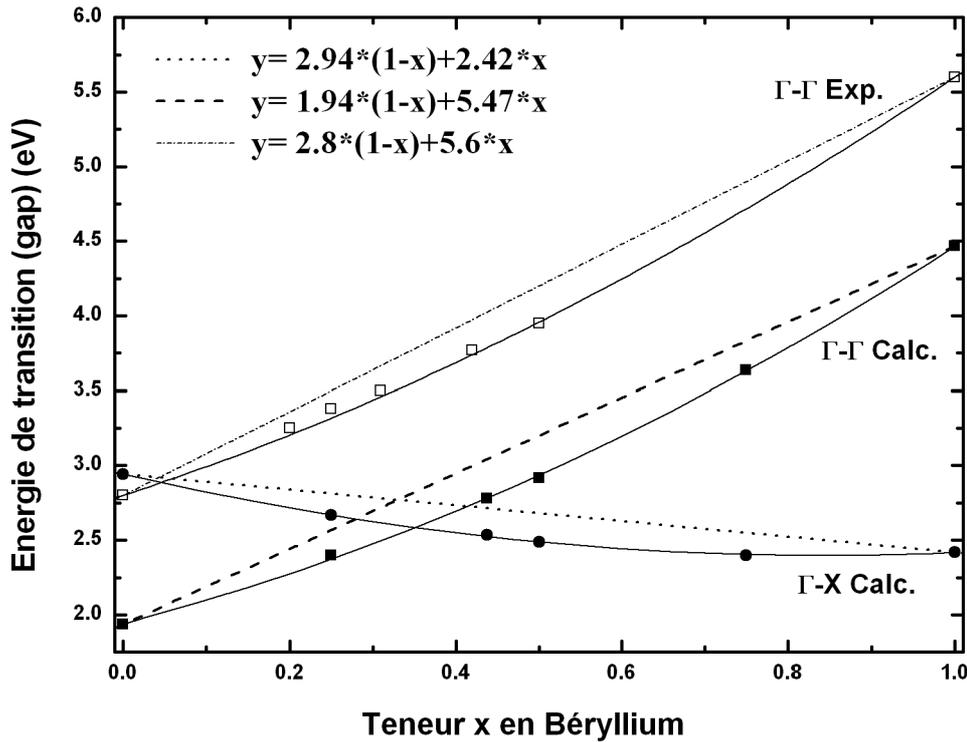


Figure 6.3 : Variation des énergies de transitions directes $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ (carrés pleins ■) et indirectes $\Gamma_{15v} \rightarrow X_{1c}$ (cercles pleins ●) en fonction de la teneur en béryllium dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ (PPPW+LDA). Les valeurs expérimentales [8] $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ (carrés vides □) sont ajoutées à titre de comparaison. Les lignes continues représentent l'ajustement des valeurs théoriques et expérimentales au polynôme de degrés 2.

Nous reportons sur la figure 6.3 les énergies de transition optiques directes ($\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$) et indirectes ($\Gamma_{15v} \rightarrow X_{1c}$) en fonction de la concentration du béryllium après les avoir moyennées sur les différentes configurations. A titre de comparaison les valeurs expérimentales correspondant à $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ obtenues par Chauvet *et al.* [8] sont également représentées. On observe que les énergies de transition Γ - Γ sont situées en dessous des valeurs expérimentales et qu'elles présentent un décalage pratiquement constant sur toute la gamme de concentration. La valeur prédite du gap fondamental pour une teneur de 25% de Be est de 2.398 eV, tandis que la valeur expérimentale avoisine 3.38 eV [8]. Cette différence dans la valeur du gap est due à l'approximation LDA qui sous-estime l'énergie de transition entre un état fondamental et un état excité [36-38].

Les lignes (continues) reportées sur la figure 6.3 représentent l'ajustement au polynôme de degré 2 ($E_g = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$) des valeurs théoriques relatives aux deux transitions étudiées ainsi que celles mesurées expérimentalement. Le terme quadratique α correspondant au paramètre de désordre optique moyen b (voir relation 6.5 ci après) et celui déterminé pour la transition $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ vaut 1.08 eV . Cette valeur est en bon accord avec les valeurs expérimentales 1.1 eV [7] et 0.97 eV [8]. Il est important de souligner que la différence entre nos valeurs calculées et celles mesurées expérimentalement n'affecte en rien le sujet principal de notre préoccupation, qui est l'étude de la variation du gap et non sa valeur absolue. Comme la variation calculée reproduit une image fidèle du comportement observé dans l'expérience, nos résultats sont utilisables pour trouver l'origine du paramètre de désordre optique.

6.5.2 Le paramètre de désordre optique (bowing) et son origine

L'origine du terme non linéaire dans la dépendance en composition du gap fondamental observé pour les semi-conducteurs de type $A_{1-x}B_xC$, a fait l'objet de nombreux travaux. Il est clairement apparu sur le plan expérimental et théorique que l'écart à la dépendance linéaire résultant de l'approximation du cristal virtuel [39] devrait être corrigé par un terme quadratique ayant pour coefficient le paramètre de désordre b (voir relation 6.5). La variation de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x a été mise sous la forme générale :

$$E_g(x) = xE_{BC}(a_{BC}) + (1-x)E_{AC}(a_{AC}) - bx(1-x). \quad (6.5)$$

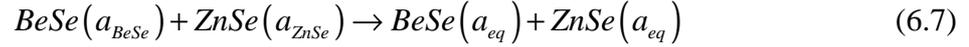
Afin de déterminer l'origine du phénomène de désordre, Bernard et Zunger [40] ont décomposé ce paramètre en trois termes reflétant la contribution de la déformation volumique, du transfert de charge, et de la relaxation structurale à une concentration fixée.

Pour une concentration donnée l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$ peut être représenté par la réaction formelle :



où a_{BeSe} et a_{ZnSe} représentent les paramètres de réseau relatifs aux composés parents BeSe et ZnSe respectivement, a_{eq}, u_{eq} sont le paramètre de réseau et le paramètre interne obtenus à l'équilibre pour l'alliage pour une teneur x en béryllium. Les différentes contributions au paramètre de désordre b du gap sont attribuées à plusieurs facteurs.

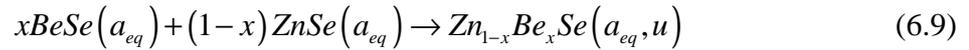
Premièrement, à une déformation volumique (b_{VD}), qui représente le changement de la valeur du gap des matériaux parents ZnSe et BeSe dont le premier a subi une compression et dont le second a subi une dilatation. Ce changement modifie les valeurs de leurs paramètres de réseau respectifs par rapport à l'équilibre à une valeur intermédiaire égale à celle de l'alliage dans son état fondamental $a_{eq} = a(x)$. Cette contribution est représentée par la réaction :



La valeur de b_{VD} qui en résulte est :

$$b_{VD} = \frac{E_{BeSe}(a_{BeSe}) - E_{BeSe}(a_{eq})}{1-x} + \frac{E_{ZnSe}(a_{ZnSe}) - E_{ZnSe}(a_{eq})}{x} \quad (6.8)$$

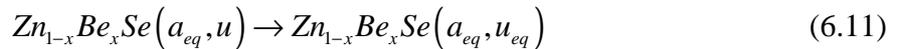
En second lieu, au transfert de charge (b_{CE}), qui représente le changement de la valeur du gap relatif au mélange des deux constituants, préparés à volume commun (correspondant à $a_{eq} = a(x)$), sans tenir compte d'aucune relaxation structurale. La réaction représentative est :



Ce terme inclut les effets du transfert de charge par rapport aux liaisons atomiques des composés parents ; la contribution de cet effet au paramètre de désordre est :

$$b_{CE} = \frac{E_{BeSe}(a_{eq})}{1-x} + \frac{E_{ZnSe}(a_{eq})}{x} - \frac{E_{Zn_{1-x}Be_xSe}(a_{eq}, u)}{x(1-x)} \quad (6.10)$$

Finalement, à la relaxation structurale (b_{SR}), décrite par la réaction:



Cette contribution représente le changement de la valeur du gap provoqué par la relaxation géométrique du système. Ce terme tient compte de l'interaction inter-bandes due à la relaxation atomique, tel que :

$$b_{SR} = \frac{E_{Zn_{1-x}Be_xSe}(a_{eq}, u) - E_{Zn_{1-x}Be_xSe}(a_{eq}, u_{eq})}{x(1-x)} \quad (6.12)$$

L'addition de ces trois contributions correspond à la valeur totale du paramètre de désordre optique b .

La variation des valeurs calculées du paramètre de désordre b y compris les trois contributions pour les transitions directes et indirectes étudiées en fonction de la teneur de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ en béryllium sont reportées dans la figure 6.4a, b.

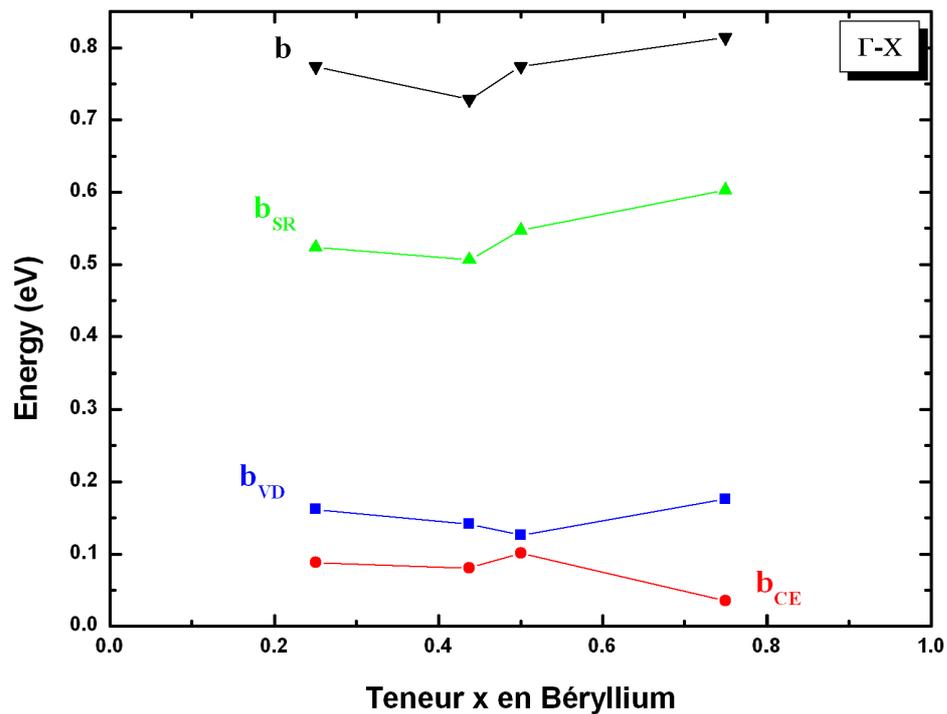
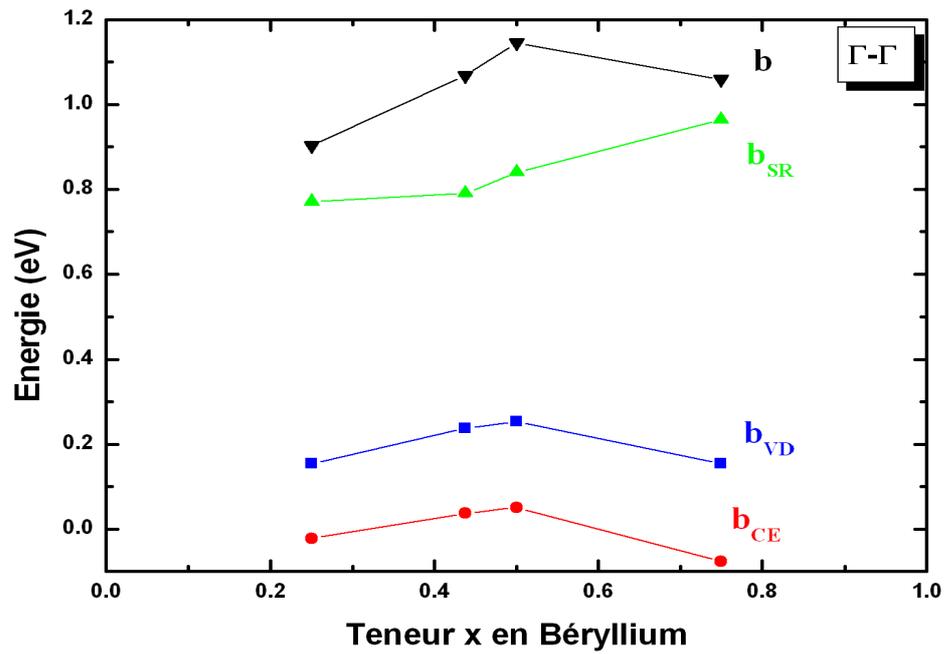


Figure 6.4 a et b : Variation du paramètre de désordre optique b ainsi que les trois contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} en fonction de la teneur en béryllium dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ (PPPW+LDA).

(a) énergie de transition $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$.

(b) énergie de transition $\Gamma_{15v} \rightarrow X_{1c}$.

L'analyse de ces résultats permet de déduire les remarques suivantes :

En dépit de la large différence recensée pour les paramètres de réseau respectifs aux composés parents (9%), une faible valeur du terme de déformation volumique est enregistrée pour le semi-conducteur $Zn_{1-x}Be_xSe$. Ceci peut être simplement relié aux potentiels de déformation volumique du gap propres aux composés parents.

La plus faible contribution au paramètre de désordre optique, est attribuée au transfert de charge (b_{CE} parfois négative). Cette dernière est liée à la différence en électronégativité [41] des deux cations présents dans l'alliage et qui dans le cas présent est de faible ampleur (0.08) entre le béryllium (1.57) et le zinc (1.65).

Une contribution (b_{SR}) positive et nettement supérieure aux deux autres contributions provient de la relaxation structurale. Ce phénomène est attribué à la différence prononcée entre les tailles des cations dont les rayons atomiques sont 0.90Å pour le béryllium et 1.25Å pour le zinc [41].

Comme on a pu le constater les effets structuraux caractérisés par la relaxation des positions atomiques sont la cause majeure du comportement du gap dans cet alliage. La manière dont s'effectue la relaxation est illustrée par le comportement des longueurs de liaison premiers et deuxièmes voisins, il nous semble donc utile d'analyser leur évolution pour les différentes concentrations.

6.6 Propriétés structurales de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$

La figure 6.5 représente la variation du paramètre de réseau moyen de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ en fonction de la teneur en béryllium. Ces valeurs ont été obtenues en considérant les différentes configurations utilisées pour chaque concentration. En examinant cette courbe il apparaît clairement que nos valeurs calculées sont très proches de celle prédites par la règle de Vegard [42], avec une faible déviation de la linéarité de l'ordre de 0.04Å . Cependant plus d'informations sur le comportement du système peuvent être obtenues en décryptant les longueurs de liaisons d_{Be-Se} et d_{Zn-Se} . Les résultats obtenus pour ces grandeurs sont disposés dans la figure 6.6, où la ligne pointillée représente les valeurs prédites par la règle de Vegard.

La variation des distances entre premiers voisins nous conduit à formuler le comportement de ces grandeurs dans cet alliage semi-conducteur. La règle de Vegard est

pratiquement respectée par le paramètre de réseau alors que les liaisons ont tendance à maintenir, dans le composé ternaire, leurs longueurs proches de celles qu'elles avaient dans les composés parents. La variation de la longueur de liaison est souvent évaluée par le paramètre de relaxation des liaisons atomiques décrit par :

$$\delta(x) = \{d_{Zn-Se}(x) - d_{Be-Se}(x)\} / \{d_{Zn-Se}(0) - d_{Be-Se}(1)\} \quad (6.13).$$

Ce paramètre varie entre 0 et 1. Lorsque $\delta = 0$ le réseau est parfaitement rigide et les liaisons adaptent leurs longueurs à une valeur commune désignée par la règle de Vegard. La valeur $\delta = 1$ signifie que la structure est flexible, permettant aux liaisons atomiques d'ajuster leurs longueurs à celles du composé binaire pur. Cet état est défini par la limite de Pauling [43].

L'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ manifeste une légère variation des longueurs des liaisons entre premiers voisins par rapport à celles qui les caractérisent dans les composés parents tel que cela apparaît sans ambiguïté sur la figure 6.6. Ce comportement est retrouvé pour l'ensemble des semi-conducteurs ternaires [45, 46]. Le paramètre δ de ces composés est généralement constant et sa valeur calculée de 0.73 indique une propension à conserver dans l'alliage une longueur des liaisons similaire à celle des composés binaires.

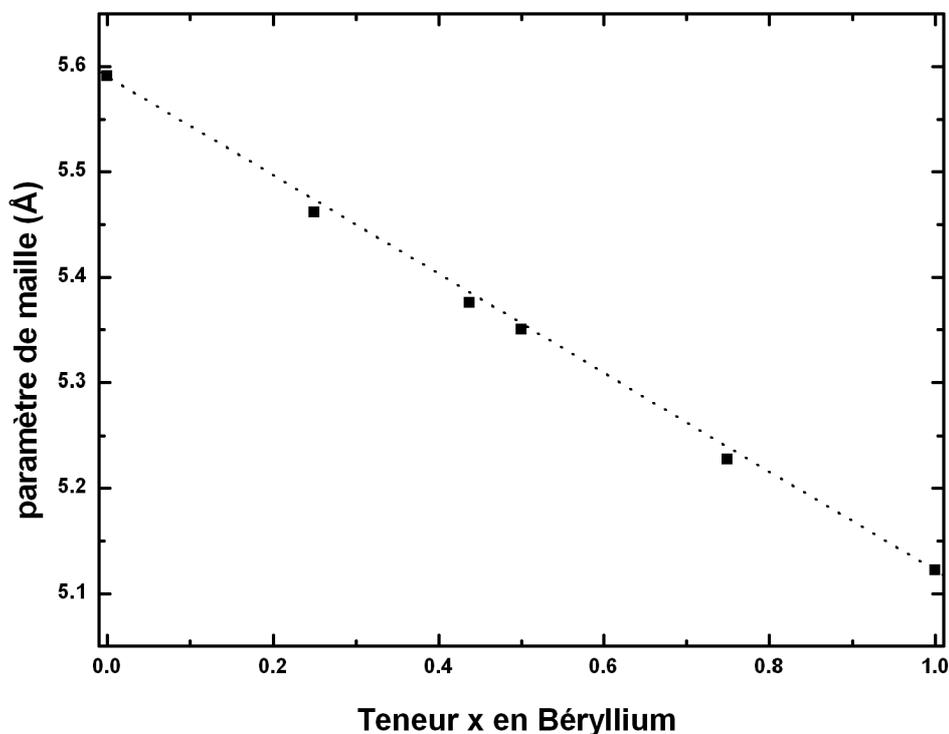


Figure 6.5 : Evolution de la valeur moyenne du paramètre de réseau à l'équilibre en fonction de la concentration en béryllium dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ (PPPW+LDA).

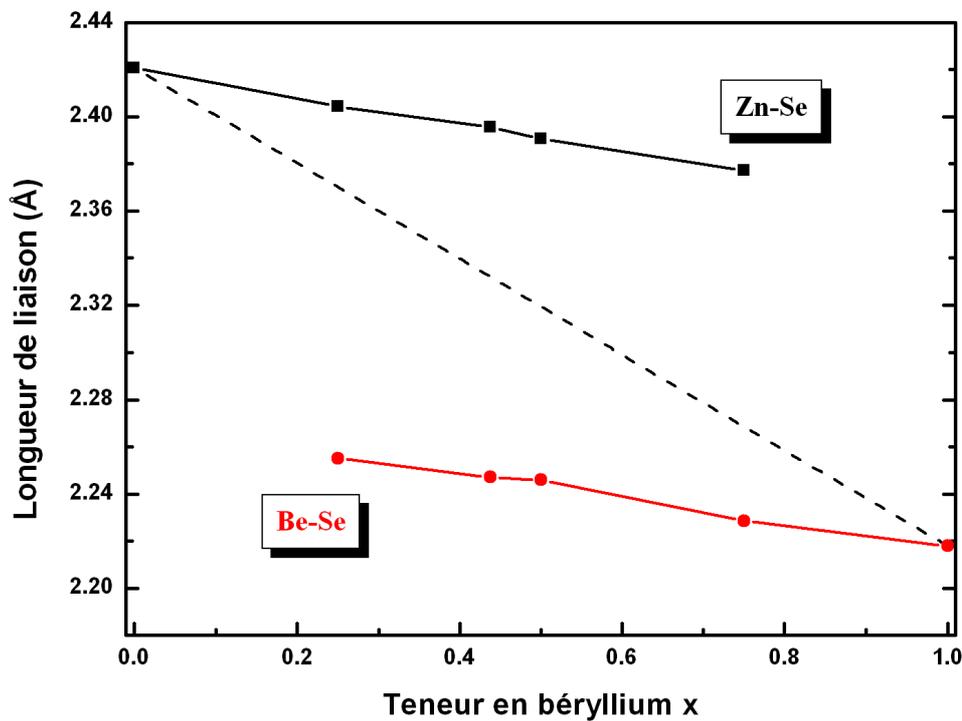


Figure 6.6 : Evolution de la valeur moyenne des longueurs de liaison à l'équilibre en fonction de la teneur en béryllium dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ (PPPW+LDA).

Lorsque nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Tsai *et al.* [13], il apparaît que nos valeurs du paramètre de réseau des composés parents sont en meilleure concordance avec les valeurs mesurées expérimentalement que celles présentées dans la référence ci-dessus. La répercussion sur le paramètre de réseau se traduit par une déviation significative de la règle de Vegard enregistrée à une concentration de 50% pour le paramètre de réseau à l'équilibre (4.5% comparée à 0.1% dans nos résultats).

Dans l'intervalle de concentration $0.25 \leq x \leq 0.75$ les travaux de Tsai *et al.* [13] ont montré que la longueur de la liaison Be-Se augmente dans l'alliage par rapport à celle du composé binaire BeSe et se rapproche de celle de la liaison Zn-Se. Au contraire nos résultats indiquent que les deux liaisons Be-Se et Zn-Se tendent à maintenir leur longueurs proches ce celles qu'elles possèdent dans les composés parents. En outre Tsai *et al.* [13] ont aboutit à la conclusion que les liaisons Be-Se sont plus ioniques et moins rigides que les liaisons Zn-Se. Cette interprétation est en contradiction avec les travaux expérimentaux de Vérié [1].

La conduite de leur étude avec une supercellule modeste de 8 atomes nous semble être une des causes majeures à l'origine des écarts observés avec nos résultats. D'autres causes comme le choix du pseudopotentiel et la base de fonctions peuvent aussi être envisagées.

L'analyse du comportement des distances deuxièmes plus proches voisins apporte des informations complémentaires. Dans l'alliage ternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ on recense quatre types de liaisons : $d_{\text{Be-Be}}$, $d_{\text{Zn-Zn}}$, $d_{\text{Se-Se}}$ et $d_{\text{Be-Zn}}$. L'absence de valeurs expérimentales pour ces grandeurs ne permet malheureusement pas de comparer nos prédictions. Cependant à partir des résultats reportés sur la figure 6.7 on peut déduire une dépendance importante des longueurs en fonction de la concentration. Les distances seconds voisins se rangent en quatre catégories. Les distances Be-Be sont les plus courtes, tandis que les distances Zn-Zn sont les plus longues. Les distances Se-Se et Be-Zn sont intermédiaires entre les deux précédentes.

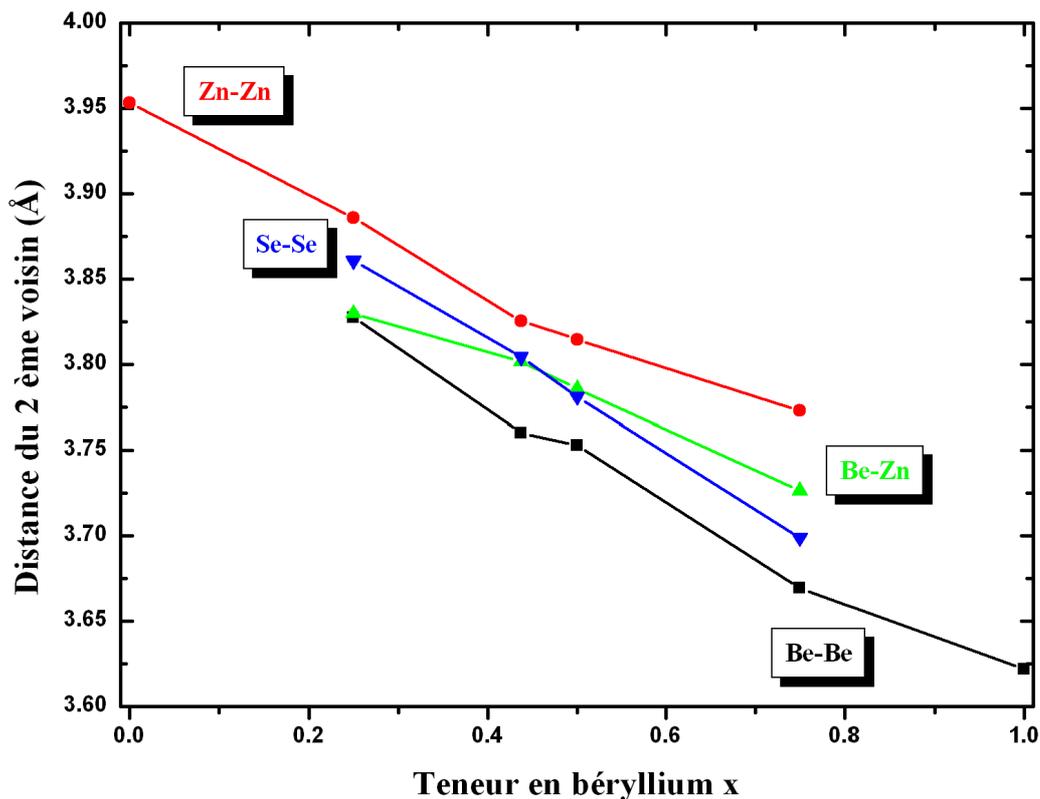


Figure 6.7 : Evolution de la valeur moyenne des distances des deuxièmes plus proches voisins à l'équilibre en fonction de la teneur en béryllium dans l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ (PPPW+LDA).

En fait et à mesure qu'on passe de l'alliage de forte concentration en zinc à l'alliage de forte concentration en béryllium, les distances Zn-Zn diminuent et adaptent leurs valeurs au nouvel environnement. Lorsque les atomes Be deviennent majoritaires par rapport aux atomes de zinc, les distances du nombre réduit de seconds voisins Zn-Zn doivent s'adapter pour s'insérer dans la nouvelle configuration ternaire. La variations des distances seconds voisins Zn-Zn (0.18Å figure 6.7) est beaucoup plus importantes que celles des distance premiers voisins Zn-Se (0.04Å figure 6.6). La même remarque vaut en sens inverse pour les distances seconds voisins Be-Be. Les distances seconds voisins Be-Be augmentent (0.21Å figure 6.7), ainsi que les distance Be-Se (0.04Å figure 6.6).

6.7 Propriétés thermodynamiques

Nous utilisons le modèle de la solution régulière (Regular Solution Model) [44] tel qu'il a été appliqué aux alliages $In_xGa_{1-x}N$ et $In_xAl_{1-x}N$ par Ferhat et Bechstedt [45] pour étudier la stabilité de phase du système mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$. L'énergie libre de Gibbs de fusion (mixing energy) s'exprime par la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (6.14)$$

où ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange. L'enthalpie du mélange est définie par la différence en énergie entre celle de l'alliage et celles des constituants pondérée par leur concentrations telle que :

$$\Delta H_m = E_{Zn_{1-x}Be_xSe} - xE_{BeSe} - (1-x)E_{ZnSe} \quad (6.15)$$

Les valeurs moyennes de ΔH_m calculées à partir des cinq configurations associées à la supercellule de 64 atomes ont été reportées cercles pleins (●) sur la figure 6.8 pour les concentration 0.25, 0.5, 0.75 et 1. On observe facilement que la valeur maximale de ΔH_m correspond à 50% de béryllium.

L'énergie de mélange ΔH_m peut encore être exprimée selon la forme :

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (6.16)$$

où Ω représente le paramètre d'interaction relatif au système étudié. En reformulant l'équation (6.16) d'une autre manière :

$$\Omega = \Delta H_m / x(1-x) \quad (6.17)$$

Ainsi, on peut déduire pour chaque x , une valeur de Ω à partir des valeurs calculées (DFT) de ΔH_m . Le paramètre d'interaction Ω dépendant de x est ensuite obtenu par un ajustement linéaire aux valeurs Ω obtenues. ΔS_m étant toujours positive, deux cas peuvent se présenter. Le cas où Ω est négatif qui engendre une énergie libre ΔG_m négative sur toute la gamme de concentration à chaque température. Le cas où Ω est positif comme dans notre travail. L'effet de la température sur le comportement de l'énergie libre devient très important particulièrement aux températures élevées.

Pour obtenir la valeur de Ω en fonction de x nous effectuons un ajustement linéaire. La meilleure solution correspond à la relation suivante : $\Omega = 0.567x + 4.96 \text{ Kcal/mole}$. La valeur moyenne de Ω sur l'intervalle de concentrations $0 \leq x \leq 1$ est obtenue pour $x = 0.5$ soit $\Omega = 0.567 \times 0.5 + 4.96 = 5.243 \text{ Kcal/mole}$.

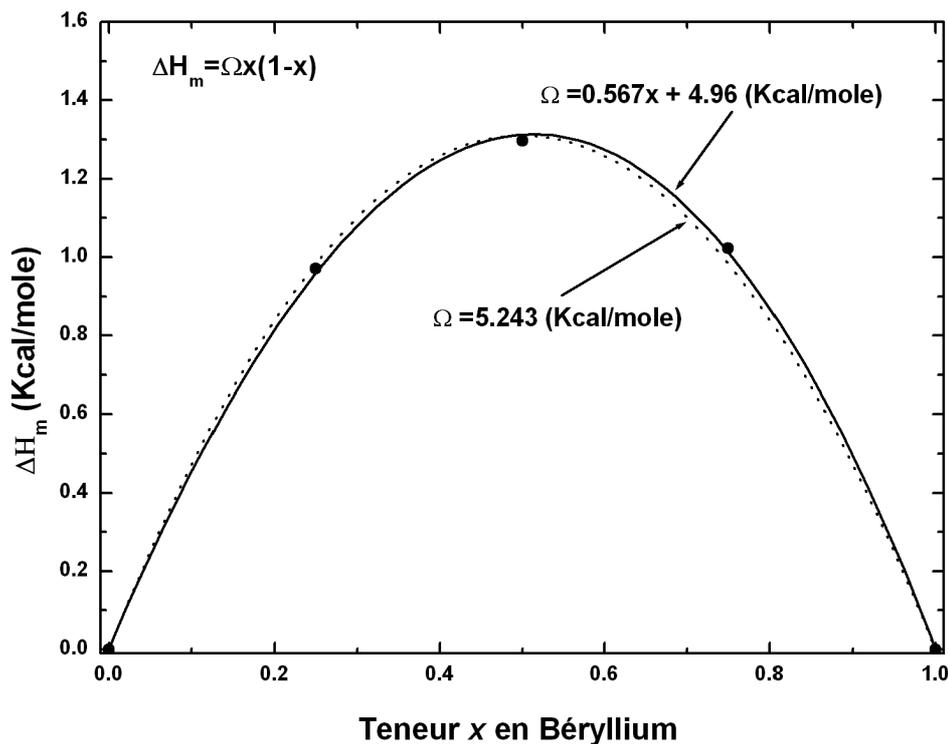


Figure 6.8 : Evolution de l'enthalpie de mélange ΔH_m calculée en utilisant le modèle de la solution régulière en fonction de la teneur en béryllium dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$. Les lignes continue et pointillée représentent l'enthalpie ΔH_m calculée avec les paramètres d'interaction Ω dépendant et indépendant de x respectivement.

Les valeurs de ΔH_m calculées avec la dépendance explicite de Ω en fonction de x sont représentées par la ligne continue présente dans la figure 6.8. On constate que la courbe passe par les valeurs de ΔH_m calculées par la DFT (cercles pleins). Les valeurs de ΔH_m calculées avec Ω indépendant de x sont reproduites en pointillés sur la figure 6.8. La courbe en pointillé est symétrique par rapport à $x = 0.5$ tandis que la courbe qui inclut la dépendance en x du paramètre d'interaction est légèrement asymétrique.

Bien que les effets de l'asymétrie n'apparaissent pas spectaculairement sur la figure 6.8 ils se manifestent plus nettement sur le diagramme de phase reproduit en figure 6.9. L'expression complète de ΔG_m en fonction de la concentration s'obtient simplement en explicitant l'entropie de mélange ΔS_m qui s'écrit :

$$\Delta S_m = -R \left[x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right] \quad (6.18)$$

où R est la constante du gaz parfait. L'énergie libre de mélange est calculée à une température fixée pour toutes les concentrations avec l'expression (6.18) de ΔS_m et avec le paramètre linéaire Ω dépendant de la concentration. La courbe ΔG_m en fonction de la concentration permet d'extraire pour une température inférieure à une température critique T_C les deux points binodaux (x_1, x_2) et spinodaux (x_3, x_4).

L'exploitation de l'ensemble des courbes ΔG_m établies à différentes températures que nous n'avons pas reproduites dans ce travail a permis d'établir le diagramme de phase présenté dans la figure 6.9. Le diagramme est bien asymétrique et explicite les régions stable, instable et métastable de l'alliage. Il permet aussi de définir la température critique de $T_C = 1054.2^\circ C$ pour une concentration en béryllium de 0.54, température au dessus de laquelle l'alliage est stable à toutes les concentration. Pour prédire le type de phase de l'alliage déduit de l'examen du diagramme nous désignant par x_1 les points binodaux à gauche du point critique et par x_2 les points binodaux à droite. Ainsi pour une température de $800^\circ C$ nous pouvons prévoir que pour une concentration telle que $0 < x < 0.17$ ou $0.87 < x < 1$ nous obtenons une solution solide stable vis-à-vis de la décomposition. Pour des concentrations comprises entre les deux points binodaux et spinodaux l'alliage est dans une phase métastable.

Les échantillons étudiés dans les travaux de Chauvet *et al.* [8] ont été élaborés sur des substrats de GaAs d'orientation (100) en utilisant une source solide de l'épitaxie à jets moléculaires où la température des substrats a été fixée entre $300^\circ C$ et $380^\circ C$. Le diagramme

de phase obtenu dans notre travail indique que des alliages semi-conducteurs $Zn_{1-x}Be_xSe$ plus stable sont susceptible de se former pour de hautes températures, laissant présager que les substrats actuellement utilisés en expérience soient bien loin d'être à l'équilibre. Ces résultats montrent que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ est instable sur une gamme de concentrations intermédiaires très étendues pour des températures de croissance normales.

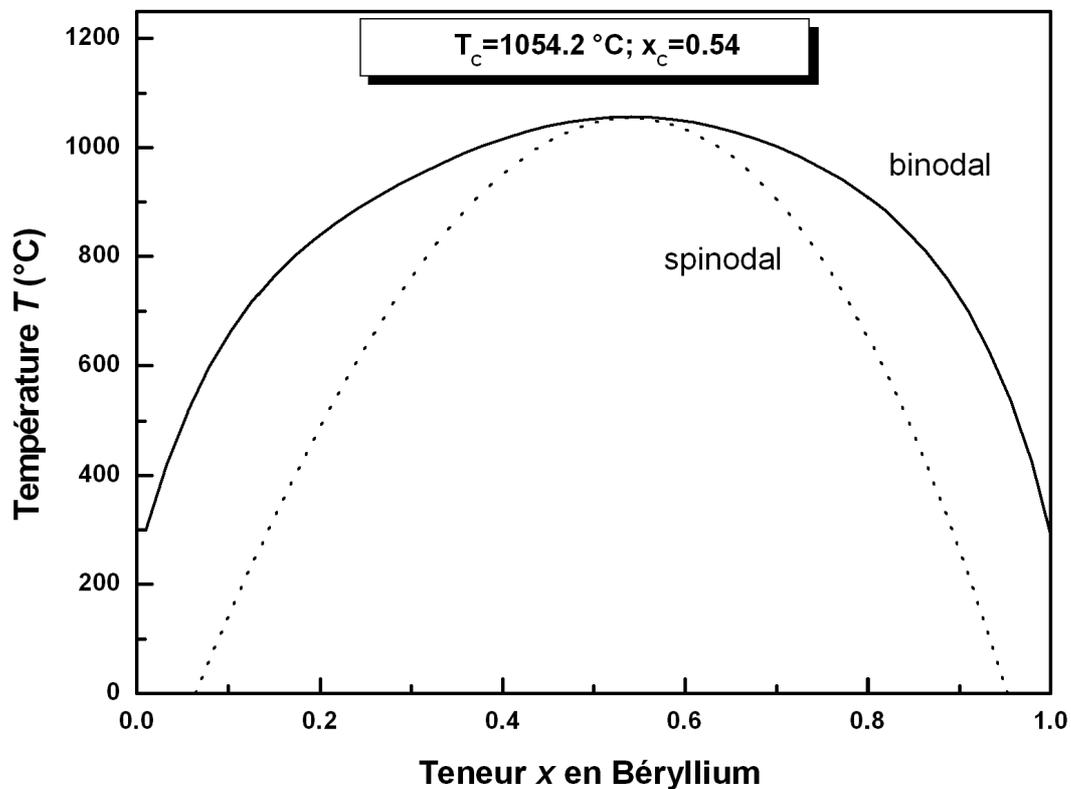


Figure 6.9 : Diagramme de phase (déterminé en utilisant le modèle de solution régulière) en fonction de la teneur en béryllium dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$. La ligne binodale est définie par les deux branches $x_1 = x_1(T)$ et $x_2 = x_2(T)$; la courbe spinodale est définie par les deux branches $x_3 = x_3(T)$ et $x_4 = x_4(T)$.

6.8 Conclusion

Nous avons observé une dépendance non linéaire de la largeur de la bande interdite lorsque l'on augmente la concentration de béryllium. Bien que décalée par rapport à la courbe expérimentale, la courbe théorique reproduisant la largeur de la bande interdite décrit de manière satisfaisante la variation mesurée par Chauvet *et al.* [8]. La valeur moyenne du paramètre de désordre optique ($1.08 eV$) est en bon accord avec les valeurs mesurées $1.1eV$ [7] et $0.97eV$ [8].

L'analyse en fonction de la concentration des contributions au paramètre de désordre optique a mis en évidence la prédominance des effets structuraux qui se manifeste sur les distances qui séparent les atomes. Le paramètre de réseau de l'alliage à l'équilibre suit à une faible déviation près (0.04\AA) la loi de Vegard. Au niveau de la relaxation des atomes on enregistre un comportement bimodal des longueurs de liaisons premiers voisins. Ainsi la longueur Zn-Se et Be-Se varient dans de faibles proportions par rapport à leur longueur initiale dans le cristal binaire. Par contre la variation des distances entre seconds proches voisins est beaucoup plus conséquente. En effet lorsque la concentration d'un élément décroît (Be ou Zn), sa distance second voisin avec un élément de même nature doit s'adapter à l'environnement imposé par l'élément de concentration supérieure.

Le diagramme de phase a été élaboré après avoir évalué l'enthalpie de mélange ΔH_m en fonction de la concentration pour différentes températures. L'enthalpie a été calculée avec le modèle de solution régulière à l'aide d'un paramètre d'interaction dépendant linéairement de la concentration. Le diagramme de phase montre un large intervalle de miscibilité et l'existence d'une température critique atteignant $1327.36 K$. Ces résultats permettent de dire que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ est instable sur une large gamme de composition aux températures de croissance utilisées en expérience.

Bibliographie

- [1] C. Vèrié, International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, July 4-7, 1995; C. Vèrié, Mater. Sci. Eng., B43: 60, 1997; C. Vèrié, 8th International Conference on II-VI Compounds, Aug. 25-29, Grenoble, France, 1997.
- [2] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80: 792, 1996.
- [3] A. Waag, F. Fischer, K. Schüll, T. Baron, H.-J. Lugauer, T. Litz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim and G. Landwehr, Appl. Phys. Lett. 70: 280, 1997.
- [4] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. Litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lunz, Phys. Status Solidi B202: 645, 1997.
- [5] A. Waag, T. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher and G. Landwehr, J. Cryst. Growth 184/185: 10, 1998.
- [6] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr // J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.
- [7] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.
- [8] C. Chauvet, E. Tournié, and J.-P. Faurie, Phys. Rev. B61: 5332, 2000.
- [9] M. W. Cho, J. H. Chang, D. M. Bagnall, K. W. Koh, S. Saeki, K. T. Park, Z. Zhu, K. Higara and T. Yao, J. Appl. Phys. 85: 512, 1999.
- [10] H. Lee, I-Y. Kim, J. Powell, D. E. Aspnes, S. Lee, F. Peiris, J. K. Furdyna. J. Appl. Phys. 88: 878, 2000.
- [11] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, and J. P. Faurie, Phys. Rev. B65: 035213, 2002 ; O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, and K. C. Rustagi, Phys. Rev. B70: 155319, 2004.
- [12] A. V. Postnikov, O. Pagès, J. Hugel, Phys. Rev. B 71: 115206, 2005.
- [13] M.-H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B65: 235202, 2002.
- [14] A. Zaoui, J. Phys. Condens. Matter 14: 4025, 2002;
E. Pelucchi, S. Rubini, B. Bonanni, A. Franciosi, A. Zaoui, M. Peressi, A. Baldereschi, D. De Salvador, M. Berti, A. Drigo and F. Romanato, J. Appl. Phys. 95: 4184, 2004.
- [15] U. von Barth and R. Car, unpublished.
- [16] A. Dal Corso, S. Baroni, R. Resta, and S. De Gironcoli, Phys. Rev. B47: 3588, 1993.

- [17] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*26: 1738, 1982; G. E. Engel and R. J. Needs, *Phys. Rev. B*41: 7876, 1990; A. Qteish and R. J. Needs, *Phys. Rev. B*43: 4229, 1991.
- [18] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*23: 5048, 1981.
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*13: 5188, 1976.
- [21] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vols. 17a and 22a (Springer, New York, 1982).
- [22] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blasé, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*50: 10780, 1994.
- [23] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*14: 556, 1976.
- [24] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70 th ed, edited by R.C. Weast, D.R. Lide, M.J. Astle, and W.H. Beyen, (Chemical Rubber, Boca Raton, 1990), pp. E -106 and E -110
- [25] G. Lee, M. H. Lee, and J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52: 1459, 1995.
- [26] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*14: 556, 1976.
- [27] B. H. Lee, *J. Appl. Phys.* 41: 2982, 1970.
- [28] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*38: 12996, 1988.
- [29] S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B*60: 5404, 1999.
- [30] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* 75: 3489, 1995.
- [31] S. Froyen, *Phys. Rev. B*39: 3168, 1989.
- [32] D. Beeman, *J. Comput. Phys.* 20: 130, 1976.
- [33] M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* 45: 1196, 1980;
M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.* 52: 7182, 1981.
- [34] J. W. D. Connolly and A. R. Williams, *Phys. Rev. B* 27: 5169, 1983.
- [35] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*62: 2475, 2000.
- [36] J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. Lett.*51: 1884, 1983; L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*51: 1888, 1983; L. J. Sham and M. Schlüter, *Phys. Rev.*B32: 3883, 1983.
- [37] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42: 662, 1979.
- [38] G. B. Bachelet and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B*31: 879, 1985.
- [39] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351 (1970); R. Hill and D. Richardson, *J. Phys. C* 4, L289 (1971).

- [40] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199 (1987); G. P. Srivastava, J. L. Martin and A. Zunger, Phys. Rev. B31: 2561, 1985; J. L. Martin and A. Zunger, Phys. Rev. B32: 2689, 1985; A. Zunger and J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett. 51: 662, 1983; J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B29: 1882, 1984.
- [41] W. Sargent, Table of Periodic Properties of the Elements (Sargent-Welch Scientific, Skokie, IL, 1980).
- [42] L. Vegard, Z. Phys. 5 : 17, 1921.
- [43] L. Pauling, *The Nature of the chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1967).
- [44] For example, R. A. Swalin, Thermodynamics of Solids (John Wiley & Sons, New York, 1961).
- [45] M. Ferhat and F. Bechstedt, Phys. Rev. B65: 075213, 2002.
- [46] J. P. Porres, A. Polian, A. Segura, V. Munoz-Sanjosed, A. Di Cicco and A. Traverse, J. Appl. Phys. 96: 1491, 2004.

Conclusion générale

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés des chalcogénures de béryllium (BeS, BeSe, BeTe). Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. La simulation de l'effet de pression sur ces composés a permis de prédire une transition de phase de la structure zinc blende caractérisant l'état fondamental de BeS, BeSe et BeTe vers la structure NiAs. La transition apparaît pour des pressions théoriques de 49.24 *GPa* (BeS), 42.4 *GPa* (BeSe) et 31.26 *GPa* (BeTe). A des pressions supérieures les trois chalcogénure de béryllium subissent un changement brusque qui se traduit par la rupture des liaisons et qui donne naissance à un nouvel arrangement atomique.

Les valeurs calculées des modules d'élasticité des systèmes étudiés confirment la rigidité importante de ces composés comparée à celle des semi-conducteurs II-VI. Cette rigidité leur confère des propriétés de stabilité intéressantes pour leur incorporation dans les systèmes optoélectroniques. La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite. Les courbes de densité de charge révèlent un caractère ionique confirmé pour ces composés corroboré par une valeur importante de l'ionicté.

La stabilité structurale des trois des trois composés sous l'action d'une pression hydrostatique a été étudiée en examinant l'évolution des modules d'élasticité. Les coefficients de pression ainsi que les potentiels de déformation volumique ont été déduits de la variation des énergies de transition optique Γ - Γ et Γ -X.

Dans la seconde partie du mémoire les propriétés de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$ ont été déterminées par une étude premiers principes appliquée à une supercellule de 64 atomes. le calcul des énergies de transition Γ - Γ et Γ -X met en évidence la dépendance non linéaire des énergies de transition directe et indirecte en fonction de concentration. Les énergies de transition sont sous estimées dans l'approximation LDA mais la dépendance en concentration est fidèlement reproduite comparée à l'expérience. Le paramètre de désordre optique trouve son origine dans les effets structuraux dus à la relaxation des positions atomiques. Les distances entre plus proches voisins varient peu en moyenne par rapport à celles du cristal binaire. Par contre se sont les distances entre les atomes seconds voisins qui varient le plus fortement de façon quasi linéaire comme le pas de réseau.

L'établissement du diagramme de phase de l'alliage a été réalisé à partir des simulations *ab initio* de l'enthalpie de mélange. Le diagramme fait apparaître un très large intervalle d'instabilité aux températures ordinaires. Ainsi à la température ambiante la solution solide apparaît instable à toutes les concentrations.

RESUME en français

Ces dernières années un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés II-VI. L'attrait pour ces composés binaires et ternaires provient de leur application potentielle dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques.

En premier lieu nous avons entrepris une étude théorique *ab initio* sur la famille des chalcogénures de béryllium. La simulation numérique est capable de prédire l'effet de la pression sur ces composés, leur stabilité structurale, la nature de la bande interdite ainsi que le caractère ionique des liaisons entre constituants.

La seconde partie de notre travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales et optoélectroniques de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$. L'emploi d'une supercellule de 64 atomes permet de mettre en évidence l'influence de l'incorporation du béryllium sur l'évolution de la bande interdite. Celle-ci subit une variation non linéaire que l'on décrit par un paramètre de désordre optique. L'analyse de ce paramètre montre que la contribution essentielle provient du terme associé à la relaxation des positions atomiques. La manière dont s'effectue la relaxation est illustrée par le comportement des distances premiers et deuxièmes proches voisins reportées en fonction de la concentration. Les propriétés thermodynamiques concrétisées par l'établissement du diagramme de phase de l'alliage ternaire mettent en évidence l'intervalle de stabilité et d'instabilité de l'alliage.

TITRE en anglais

Ab initio study of beryllium based II-VI compounds and ternary alloys.

RESUME en anglais

The electronic structure of alloys has gained renewed interest during recent years because of the growing technological importance of wide-band-gap semiconductors. In this study, we have noticed novel II-VI materials containing beryllium chalcogenides which have considerable potential to overcome life time problems encountered in conventional II-VI based alloys. Thus our study aims to investigate beryllium chalcogenides and $Zn_{1-x}Be_xSe$ alloy with beryllium contents over the full composition range.

The first part of this work is devoted to the study of the properties of the beryllium chalcogenides compounds. The *ab initio* simulation is able to predict the effect of the pressure

on these compounds, their structural stability, the nature of the band gap as well as the ionic character of atomic bonding. In the second part we report the results of a self-consistent pseudopotential study including structural, optoelectronic and thermodynamic properties of cubic $Zn_{1-x}Be_xSe$ semiconductor alloy. The use of a 64 atoms supercell makes possible to underline the beryllium incorporation influence on the band gap evolution. The bowing parameter which characterizes the nonlinear dependence of the direct band gap on the alloy composition was derived for the $Zn_{1-x}Be_xSe$ alloy system. The investigation of the origin of the optical bowing shows a strongest contribution due to the structural effect. The way in which structural relaxation is carried out is illustrated by the first and second nearest neighbors distances behavior reported according to the beryllium molar fraction. Besides, a regular solution model was used to investigate the thermodynamic stability of $Zn_{1-x}Be_xSe$, which mainly indicates a wide phase miscibility of gap.

DISCIPLINE

Physique de la Matière Condensée

MOTS-CLES

DFT, *ab initio*, pseudopotentiel, semi-conducteur, chalcogénures de béryllium, bande interdite, ionicité, supercellule, paramètre de désordre, diagramme de phase.

REFERENCES DES PUBLICATIONS ASSOCIEES A LA THESE :

A. Berghout, A. Zaoui and J. Hugel, Fundamental state quantities and high-pressure phase transition in beryllium chalcogenides, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10365 (2006).

A. Berghout, A. Zaoui and J. Hugel, Band gap pressure coefficients and pressure dependence of elastic constants in beryllium chalcogenides, *J. Appl. Phys.* Soumis (2006).

A. Berghout et al. First-principles study of the energy-gap composition dependence of $Zn_{1-x}Be_xSe$ ternary alloy, *Phys. Rev. B.* soumis (2006).

Ces dernières années un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés II-VI. L'attrait pour ces composés binaires et ternaires provient de leur application potentielle dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques.

En premier lieu nous avons entrepris une étude théorique *ab initio* sur la famille des chalcogénures de béryllium. La simulation numérique est capable de prédire l'effet de la pression sur ces composés, leur stabilité structurale, la nature de la bande interdite ainsi que le caractère ionique des liaisons entre constituants.

La seconde partie de notre travail est consacrée à la détermination des propriétés structurales et optoélectroniques de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xSe$. L'emploi d'une supercellule de 64 atomes permet de mettre en évidence l'influence de l'incorporation du béryllium sur l'évolution de la bande interdite. Celle-ci subit une variation non linéaire que l'on décrit par un paramètre de désordre optique. L'analyse de ce paramètre montre que la contribution essentielle provient du terme associé à la relaxation des positions atomiques. La manière dont s'effectue la relaxation est illustrée par le comportement des distances premiers et deuxièmes proches voisins reportées en fonction de la concentration. Les propriétés thermodynamiques concrétisées par l'établissement du diagramme de phase de l'alliage ternaire mettent en évidence l'intervalle de stabilité et d'instabilité de l'alliage.

The electronic structure of alloys has gained renewed interest during recent years because of the growing technological importance of wide-band-gap semiconductors. In this study, we have noticed novel II-VI materials containing beryllium chalcogenides which have considerable potential to overcome life time problems encountered in conventional II-VI based alloys. Thus our study aims to investigate beryllium chalcogenides and $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ alloy with beryllium contents over the full composition range.

The first part of this work is devoted to the study of the properties of the beryllium chalcogenides compounds. The ab initio simulation is able to predict the effect of the pressure on these compounds, their structural stability, the nature of the band gap as well as the ionic character of atomic bonding. In the second part we report the results of a self-consistent pseudopotential study including structural, optoelectronic and thermodynamic properties of cubic $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ semiconductor alloy. The use of a 64 atoms supercell makes possible to underline the beryllium incorporation influence on the band gap evolution. The bowing parameter which characterizes the nonlinear dependence of the direct band gap on the alloy composition was derived for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ alloy system. The investigation of the origin of the optical bowing shows a strongest contribution due to the structural effect. The way in which structural relaxation is carried out is illustrated by the first and second nearest neighbors distances behavior reported according to the beryllium molar fraction. Besides, a regular solution model was used to investigate the thermodynamic stability of $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, which mainly indicates a wide phase miscibility of gap.